



HAL
open science

De la synthèse de nanoparticules de CuO par voie organométallique à l'assemblage de matériaux énergétiques Al/CuO

Ségolène Palussière

► **To cite this version:**

Ségolène Palussière. De la synthèse de nanoparticules de CuO par voie organométallique à l'assemblage de matériaux énergétiques Al/CuO. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2019. Français. NNT: . tel-02492683

HAL Id: tel-02492683

<https://laas.hal.science/tel-02492683v1>

Submitted on 27 Feb 2020

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

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Ségolène PALUSSIÈRE

Le 8 novembre 2019

**De la synthèse de nanoparticules de CuO par voie
organométallique à l'assemblage de matériaux énergétiques
Al/CuO**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIÈRE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination

Thèse dirigée par

Myrtil Kahn et Alain Estève

Jury

Mme Corinne Chanéac, Professeure, LCMCP Sorbonne Université, **Rapporteuse**
M. Jean-Luc Deschanvres, Chargé de recherche, LMGP Grenoble-INP, **Rapporteur**
M. Thierry Toupance, Professeur, ISM Université Bordeaux 1, **Examinateur**
M. Philippe Tailhades, Directeur de recherche, CIRIMAT Toulouse, **Examinateur**
Mme Myrtil Kahn, Directrice de recherche, LCC-CNRS, **Directrice de thèse**
M. Alain Estève, Directeur de recherche, LAAS-CNRS, **Co-directeur de thèse**



Remerciements

Ce manuscrit est le fruit d'une aventure scientifique et humaine qui a débuté en octobre 2016 pour se terminer en décembre 2019. Les remerciements qui vont suivre concernent les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ces travaux de recherche à Toulouse entre le Laboratoire de Chimie de Coordination et le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS.

Je tiens à remercier dans un premier temps Azzedine Bousseksou et Liviu Nicu, directeurs respectifs du LCC-CNRS et du LAAS-CNRS, pour m'avoir accueillie au sein des laboratoires. Je remercie également les membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer ce manuscrit et de participer à ma soutenance : Corinne Chanéac et Jean-Luc Deschanvres pour avoir lu et jugé mon manuscrit, ainsi que Thierry Toupance et Philippe Tailhades pour avoir assisté à la soutenance. Merci pour vos retours, remarques et questions pertinentes qui ont animé les discussions suite à l'exposé.

Je voudrais remercier ma directrice de thèse Myrtil Kahn pour son aide scientifique durant ces trois années ainsi que sa disponibilité et ses retours rapides sur mes travaux et lors de la rédaction de ce manuscrit. Je remercie également mon co-directeur de thèse Alain Estève pour son écoute, son aide aux moments clés de la thèse. Je souhaiterais remercier Pierre Fau et Carole Rossi de m'avoir accompagnée, d'avoir suivi mes travaux attentivement et d'avoir apporté des analyses constructives. Merci à Katia Fajerweg, Christine Lepetit et Mehdi Djafari pour nos discussions scientifiques très instructives et intéressantes. Merci de m'avoir donné l'opportunité de faire énormément de choses différentes pendant ces trois années. J'ai appris que la communication entre deux domaines fortement distincts est essentielle pour la réussite d'un projet. Enfin je remercie Yves Chabal pour m'avoir donné l'opportunité de séjourner dans son laboratoire à Dallas. Ce séjour aura autant participé à l'avancement de mes travaux qu'à mon expérience personnelle.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel technique des laboratoires qui m'ont accompagnée tout au long de ces 3 années. D'abord au LCC, je souhaiterais remercier Yannick Coppel pour son aide indispensable concernant les analyses RMN de mes échantillons pour avoir pris le temps de m'expliquer les résultats. Merci à Laure Vendier pour les mesures DRX et sa disponibilité pour les analyses d'échantillons au dernier moment. Également, je remercie Jean-François Meunier pour les analyses ATG et MS et Vincent Collière pour les formations en MET. Au LAAS je tiens à remercier Fabien Mesnilgrete et Benjamin Reig pour leur aide en salle blanche sur les problématiques techniques des machines ou de mes manips. Je remercie aussi Sandrine Souleille, Charline Blatche et Louisa Boyer pour les formations en salle bio-chimie et la maintenance de la boîte à gants. Mes remerciements vont également à Pierre Alphonse et Christophe Tenailleau du CIRIMAT, ainsi qu'à Pierre Lecante du CEMES pour les analyses WAXS.

Je tiens maintenant à remercier chaleureusement Jérémy Cure. Jérémy je t'ai promis 20 pages, j'essaierai de faire au mieux. Tu es le premier contact que j'ai eu à Toulouse avant même mon arrivée. Tu m'as convaincue de venir faire ma thèse à Toulouse. Ensuite tu es parti à Dallas où je t'ai rejoint en septembre 2017. Grâce à toi j'ai pris rapidement mes repères, tu m'as aidée à m'installer et à avancer dans mes travaux. Quelles aventures nous avons eu là-bas : entre la colloc chez les ptits vieux avec Sumi, les pauses Ben & Jerry's et crackers le soir, rouler en voiture dans Dallas (plus jamais) et le voyage à Houston... Après cette période tu as suivi et encadré mes travaux avec la grande problématique « pourquoi ça ne pète pas ? ». Ton soutien pendant ces 2 dernières années de thèse a été indispensable, durant les moments difficiles mais aussi durant les bons moments, pour ne citer que quelques exemples : les soirées piscine & gin to, regarder top chef et rager sur les candidats, manger des pizzas Mongelli, faire (beaucoup) d'apéros à l'ariégeois avec Andréa, boire des verres à l'évasion, découvrir la région Occitanie à travers différents périple... In fact, j'ai énormément appris grâce à toi, ta détermination, ton ambition et ta patience. Même si nos chemins se séparent, on se retrouvera un jour à vendre des fruits et légumes. Merci à toi.

Mes remerciements s'adressent maintenant à mes collègues de mes deux laboratoires.

Je pense évidemment à Guillaume et Maxime : nous l'avons fait, nous sommes docteurs ! Commencer la thèse en même temps fut une magnifique expérience. Nous avons vécu 3 années de thèse assez folles, toujours à rigoler et à se soutenir dans n'importe quelle situation. Guillaume, sans toi ces 3 années de thèse auraient été différentes tu le sais bien, te rencontrer a changé mon bout de vie ici à Toulouse et je te souhaite que du bon pour ton aventure à Montréal. Max, j'ai tellement de souvenirs en tête, je pense au shot du désespoir, au voyage à Aarhus... Merci pour ton aide quotidienne au labo, mais aussi pour ton écoute, ta générosité, ta compréhension. J'ai tellement ri avec vous deux au labo, j'espère que nous allons bientôt conclure cette aventure autour d'un bon repas ! Ce serait plutôt CHOUETTE. Je voudrais également remercier Andréa, qui fut ma collègue de bureau durant 3 courts mois mais qui m'a suivie depuis le début de ma thèse. Je me souviens parfaitement de notre première rencontre, tu étais tellement souriante et bienveillante envers moi. Et je ne me suis pas trompée, quand je suis arrivée au LAAS tu as été présente, toujours à m'aider pour m'adapter au mieux, aussi bien sur les manips que pour les repas et pauses.

Je souhaiterais remercier Kévin Cocq et Aurélien pour leurs conseils et leurs aides précieuses durant ces 3 années de thèse. Les discussions se passaient principalement autour d'une bière et/ou d'un ginto chez Kévin et/ou à l'évasion portant sur les difficultés de la thèse, la chimie mais aussi sur n'importe quoi. Nous avons beaucoup ri et passé de bons moments en oubliant nos vies au labo, merci pour votre bienveillance et votre générosité envers de jeunes et insouciant thésards !

Je remercie mes collègues de thèse avec qui j'ai commencé et terminé la thèse. Lucas, je pense à nos pauses au labo, à nos bières bues ensemble et aux nombreuses discussions que nous avons eues sur la vie et ses méandres. Marion, la meilleure imitatrice d'accents que je connaisse et la meilleure pouilleuse que je connaisse, nous avons tellement ri durant cette dernière année de thèse, avec tes expressions terribles, les pauses qui se sont rallongées pour éviter de retourner travailler. Clara, la personne la plus joyeuse et la plus courageuse que je connaisse, j'ai adoré nos longues discussions à se rassurer et rigoler aussi. Merci de m'avoir envoyé plein de vidéos, de m'avoir entraînée au bal des pompiers, pendant la rédaction. Tu m'as remonté le moral ! Benjamin le bro, grâce à toi je sais me battre, parler italien (sans l'aide de Luca), et me moquer des gens... mais c'est de ta faute ça ! Venir au labo le week-end pendant la rédaction était un peu moins pénible quand on faisait des pauses, merci ! Guillaume, je te remercie de nous avoir introduit le monolithe et le Cheesecake Factory, ma vie a changé depuis, je ne mangerai plus autant de sucre. Et je te remercie d'avoir photoshopé ma tête pendant quelques semaines.

Je tiens également à remercier les personnes que j'ai côtoyées tout au long de ma thèse et qui ont rendu mon quotidien moins pénible. Baptiste, grâce à toi les gifs sont devenus indispensables à mes conversations, ainsi que les histoires avec des unijambistes ! N'oublie pas que tu es en charge du bureau B184 maintenant. Nico, je n'oublierai pas ta bonne humeur et ton sourire... Tu sens le sarcasme ? J'ai adoré m'incruster à ton bureau et répandre mes affaires quand j'en avais marre et merci d'avoir instauré l'idée des rimes avec mon prénom. Luca, j'ai appris grâce à toi à prononcer correctement « Fila », merci également d'avoir égayé mes journées avec tes gifs café que j'attendais avec impatience (en plus de celui du midi de Marion). Anaïs, même si notre temps commun au labo fut court, tu m'as soutenu d'une main de fer pendant la rédaction avec des bonbons et choco, que tu gardais dans ton bureau bien sûr ! Vivement la prochaine virée en Andorre ! Clémence, nous nous sommes peu croisées au labo mais nous nous sommes directement connectées, autour d'une bière, sur une piste de danse. J'ai trouvé ma partenaire en houmous ! Je remercie aussi Lyne qui a parfaitement bien préparé les entraînements de rugby et a conservé les magnifiques photos de moi prises avec son portable, ainsi que Baptiste le grand mon coach un peu râleur mais super encourageant. Sarah, je te remercie pour les délicieux gâteaux que tu as préparés, tu as bien représenté les USA. Ankita ma collègue de bureau qui m'a toujours rapporté des sucreries de ses différentes destinations : Asma, merci pour ta bonne humeur et ton sourire constant et Amani pour ta gentillesse et ton soutien. Je pense également à Elena, à toutes les soirées que nous avons passées à rigoler et danser, ainsi qu'à Paul pour tes sushis maison et tes bons rhums. Je tiens également à remercier les membres de mes équipes Kevin Castello, Yinping, Florent, Isabel, Tao et Emelian. Bon courage pour vos thèses et post-doc !

Durant cette thèse, j'ai rencontré et croisé de nombreuses personnes qui ne sont pas restées sur Toulouse. Je tiens à remercier Pauline, Hala, Zihua, Ekatarina, Chara du côté LCC

mais aussi Mathilde, Vincent, James, Jean-Laurent, Andres, Théo, Ludovic et Elodie du côté LAAS.

Toujours à Toulouse mais hors laboratoire, je souhaiterais remercier Kévin Aquila, j'aimerais regarder davantage de vidéos de Fabien Olicard avec toi et Chaki. Je remercie Paul, pour nos longs échanges sur Silicon Valley, Hélène pour m'avoir donné le titre de callipyge, Nadia et Olivier pour vos anecdotes de labos ainsi que Thibaud mon copain métalleux, pour les bons moments à discuter de tatouages tout en écoutant de la musique : merci !

Mes remerciements vont aussi à l'Évasion, bar tenu par le génialissime Jérôme, lieu qui m'a vue évoluer durant ces 3 années, où de nombreux litres de bières et de ginto ont coulé, pour notre plus grand bonheur. Maurice, ou Morriss je n'ai jamais su, mon beau chat, il n'y a rien de mieux que tes ronrons. Je suis heureuse d'avoir pu t'accueillir le temps de trouver une famille.

Outre Toulouse, je voudrais remercier mes proches qui ont participé de près ou de loin à l'achèvement de cette thèse. Mes amis des Mauges, mes copains depuis plus de 10 ans : malgré la distance vous étiez et vous êtes toujours là pour moi. Mathilde, nous sommes parties toutes les deux en septembre 2016 avec ma pauvre clio chargée, tu as été prête à faire plus de 600 km pour m'aider à démarrer cette aventure toulousaine. Tu as toujours été là, dans les moments les plus durs comme dans les moments de joies ! Tu as fait plusieurs allers-retours sur Toulouse, toujours là à m'écouter et tu étais même là pour la fin. Quand on veut on peut ! Emilie, Aurélie, Nadège, Marion(s) et Paula, vous êtes mes amours de copines, vous le savez et vous avez toujours été là pour moi, merci à vous. Je n'oublie pas le ski ou la virée en minibus avec les gars que vous avez débutée à Nantes pour venir à Toulouse, c'était génial. Etienne, tu ne fais peut-être pas parti des Mauges mais tu es tout aussi important. Même avec la distance et le temps, tu as toujours été là pour moi, à tout moment. Nous garderons toujours ce lien, merci à toi. Je remercie également Julia, tu m'as toujours poussée à croire en moi malgré les doutes que j'ai eu à Paris et à Toulouse. Tu fais partie de ces personnes dont la vision de vie m'inspire : merci à toi.

Je terminerai ces remerciements par une pensée émue à ma famille. A mes sœurs Timothée et Ludivine, à mes beaux-frères Hervé et Matthieu, à mes nièces d'amour Arya, Mélyne et Garance : mes vacances dans les Mauges ou à Fontainebleau, ou les coups de téléphone m'ont toujours libéré de tout stress, vous vous êtes toujours souciés de moi et je vous remercie pour tout l'amour que vous m'avez donné et que vous me donnez. Enfin à mes parents, mes soutiens les plus importants et ce depuis toujours. Vous m'avez toujours suivie et soutenue dans mes destinations, du Mans à Toulouse en passant par Rennes, Paris et Lund. Vous n'avez jamais douté de moi et de mes capacités durant les moments difficiles, vous m'avez toujours écoutée, remonté le moral pour me permettre de me relever encore plus forte. Merci à vous, pour votre amour et votre soutien incontournable.

Remerciements	v
Table des matières	xi
Liste des abréviations	xv
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art et problématique	7
1. Les nanothermites	10
1.1. Les matériaux énergétiques	10
1.2. Les thermites	10
1.3. Apport de la nanostructure et de la nanochimie	12
1.4. La couche de passivation de l'Al	13
1.5. Paramètres influençant les propriétés énergétiques des nanothermites	15
1.5.1. Influence de la nature de l'oxydant	15
1.5.2. Influence des morphologies de nanothermites	17
1.5.3. Notion et Influence de la stœchiométrie	17
1.6. Synthèses et préparation des nanothermites	18
1.6.1. Mélange physique par ultra-sons à partir de nanopoudres	18
1.6.2. Assemblage dirigé par fonctionnalisation de surface	19
1.6.3. Assemblage sur des feuilles ou bâtonnets de graphène	20
1.6.4. Assemblage dirigé par brins d'ADN	21
1.7. Résumé et problématiques de recherche	23
2. Les nanoparticules de CuO	25
2.1. Propriétés fondamentales	25
2.2. Application aux capteurs de gaz	26
2.3. Préparation et méthodes de synthèses des nanoparticules de CuO	28
2.3.1. Méthode par voie hydrothermale	29
2.3.2. Méthode par précipitation chimique en solution	31
2.3.3. Méthode par voie sol-gel	33
2.4. L'approche organométallique	34
2.4.1. Présentation de la synthèse organométallique	34
2.4.2. Influence du ligand	35
2.4.3. Oxydation des nanoparticules de Cu	38
2.5. Résumé et problématiques de recherches	39
3. Conclusion et objectifs	41
Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des nanoparticules de CuO à partir d'un complexe d'amidinate de cuivre	43
1. Synthèse du complexe d'amidinate de cuivre	46
1.1. Introduction	46
1.2. Réactions chimiques et caractérisation RMN du proton	47
1.3. Optimisation de la synthèse	48
2. Synthèse des nanoparticules de CuO : développement de deux voies de synthèses	49
2.1. Introduction à l'analyse par représentation en 2D	50
2.2. Sous air ambiant : étude des conditions expérimentales	52
2.2.1. Influence du ratio molaire entre les réactifs	52

2.2.2.	Influence de la durée d'exposition à l'air _____	61
2.2.3.	Influence de la maturation du milieu réactionnel (avant exposition) _____	69
2.3.	Rôle des réactifs impliqués dans la synthèse à l'air _____	72
2.3.1.	Hydrolyse _____	72
2.3.2.	Hydrolyse et oxydation _____	73
2.3.3.	Réactions chimiques avec CO ₂ : formation des carbamates _____	78
2.3.4.	Implication des réactifs dans la structure des nanoparticules de CuO _____	81
2.4.	Sous atmosphère d'oxygène _____	83
3.	Comparaison morphologiques et structurales des nanoparticules de CuO synthétisées sous air et sous oxygène _____	87
4.	Conclusions _____	91
Chapitre 3 : Etude de l'état de surface des nanoparticules et des interactions entre ligands et surface _____		93
1.	Caractérisation de l'état de surface des nanoparticules de CuO _____	96
1.1	Spectroscopie RMN ¹ H et ¹³ C _____	97
1.1.1.	Influence de la maturation du milieu réactionnel _____	97
1.1.2.	Nanoparticules de CuO _{air} _____	99
1.1.3.	Nanoparticules de CuO _{O₂} _____	102
1.2.	Spectroscopie IR à Transformée de Fourier (FT-IR) _____	102
1.2.1.	Spectres de CuAmd et OA _____	103
1.2.2.	Suivi de la transformation de l'OA en carbamate _____	104
1.2.3.	Spectres de CuO _{air} et CuO _{O₂} _____	110
1.3.	Proposition des états de surface des nanoparticules de CuO _____	112
2.	Echange de ligands des nanoparticules de CuO exploré par spectroscopie FTIR ____	115
2.1.	Stratégie d'étude _____	115
2.2.	Principe du lavage _____	117
2.2.1.	Par spectroscopie IR _____	118
2.2.2.	Par spectroscopie RMN _____	119
2.3.	Variation de la quantité d'octanethiol _____	120
2.3.1.	Nanoparticules de CuO _{air} _____	122
2.3.2.	Nanoparticules de CuO _{O₂} _____	126
2.3.3.	Comparaison des échanges de ligands _____	127
3.	Dépôts des nanoparticules sur surface : investigation par spectroscopie FTIR ____	129
3.1.	Influence du mode d'analyse _____	129
3.2.	Influence de la méthode de dépôt _____	130
3.3.	Influence du lavage des nanoparticules _____	133
3.4.	Influence de la nature du substrat _____	134
3.5.	Analyse des interactions entre la surface Al ₂ O ₃ fonctionnalisée et les nanoparticules de CuO _____	135
3.5.1.	Choix du ligand bi-fonctionnel _____	135
3.5.2.	Fonctionnalisation de la surface d'Al ₂ O ₃ _____	136
3.5.3.	Dépôt des nanoparticules de CuO _____	139
4.	Conclusion _____	140
Chapitre 4 : Impact des ligands et étude des caractérisations thermiques des assemblages Al/CuO en vue de leur intégration sur dispositif _____		143

1. Méthode d'assemblage : mélange par ultra-sons	146
1.1. Nanoparticules d'Al	146
1.2. Nanoparticules de CuO	148
1.2.1. Caractérisations des nanoparticules de CuO commerciales	148
1.2.2. Caractérisations des nanoparticules de CuO _{air} et CuO _{O₂} lavées	149
1.3. Préparation du mélange : calcul de la stœchiométrie	151
2. Caractérisations des nanothermites Al/CuO	153
2.1. Analyses morphologiques	153
2.2. Analyses thermiques	156
2.3. Analyses structurales	157
3. Influence des ligands dans l'assemblage	159
3.1. Analyses thermique et structurales des nanoparticules de CuO synthétisées	159
3.1.1. Par ATG/DSC	159
3.1.2. Par spectrométrie de masse (MS)	160
3.1.3. Par DRX	162
3.2. Fonctionnalisation des nanoparticules de CuO _{com}	163
3.3. Analyse : réduction anticipée du CuO au contact des ligands	166
4. Vers de nouvelles conditions de synthèse limitant la réduction anticipée du CuO	168
4.1. Traitement thermique des nanoparticules de CuO sous atmosphère oxydante	168
4.2. Traitement des nanoparticules de CuO par plasma O ₂	170
4.3. Modification de la synthèse des nanoparticules de CuO	173
4.3.1. Synthèse sans OA	173
4.3.2. Synthèse de nanoparticules de CuO : changement de précurseur	175
5. Caractérisations des nanothermites Al/CuO optimisées	178
5.1. Comparaison des performances énergétiques des mélanges Al/CuO optimisés avec Al/CuO _{com}	178
5.2. Caractérisations thermiques et structurales du mélange Al/CuO traité thermiquement	181
5.2.1. Analyses structurales des mélanges	181
5.2.2. Influence de la stœchiométrie	182
6. Vers une intégration des nanocomposites Al/CuO par l'impression jet d'encre	185
6.1. Objectif et démarche expérimentale	185
6.2. Dépôt sur surface SiO ₂	186
6.2.1. Influence du diamètre d'aiguille	186
6.2.2. Influence de la distance entre la goutte et la surface	187
6.2.3. Influence du nombre de gouttes	187
6.3. Optimisation du procédé par dépôt de FDTS	188
7. Conclusion	190
Conclusion générale	193
Annexes	201
1. Origine des réactifs et produits	203
1.1. Gaz	203
1.2. Solvants	203
1.3. Produits chimiques	203
2. Instrumentations et logiciel pour les synthèses	204

2.1.	Représentation 2D et R program	204
2.2.	Traitement thermique	204
2.3.	Générateur Plasma	204
2.4.	Technologie Jet d'encre	204
3.	Méthodes d'analyses	205
3.1.	Microscopie Electronique en Transmission (MET)	205
3.2.	Diffraction aux grands angles (WAXS)	205
3.3.	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	205
3.4.	Diffraction aux Rayons X (DRX) en réflexion	206
3.5.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)	206
3.6.	Spectroscopie Raman	207
3.7.	Analyse ThermoGravimétrique (ATG)	207
3.8.	ATG couplé à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	207
3.9.	Spectroscopie de masse (MS)	208
3.10.	DSC	208
3.11.	Microscopie Electronique à Balayage (FIB) + EDX	208
4.	Synthèses chimiques et préparation des échantillons	209
4.1.	Chapitre 2	209
4.1.1.	Synthèse du <i>N,N</i> -Diisopropylacetamidinate de cuivre (I) : CuAmd	209
4.1.2.	Synthèses de nanoparticules de CuO _{air}	209
4.1.3.	Synthèses de nanoparticules avec air synthétique, H ₂ O et CO ₂	211
4.1.4.	Synthèses de nanoparticules de CuO _{O₂}	212
4.2.	Chapitre 3	213
4.2.1.	Protocole expérimental échange de ligands	213
4.2.2.	Préparation, des surfaces SiO ₂ et Al ₂ O ₃	213
4.2.3.	Dépôts des nanoparticules sur les surfaces	214
4.2.4.	Greffage de MDPA sur Al ₂ O ₃	214
4.3.	Chapitre 4	214
4.3.1.	Protocole expérimental mélange Al/CuO	214
4.3.2.	Fonctionnalisation de CuO _{com} par l'OA	214
4.3.3.	Synthèse sans OA	214
4.3.4.	Synthèse avec CuMes	215
5.	Spectre RMN ¹H MAS du mélange CuAmd et OA	215
6.	Spectrométrie de masse des nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂}	217
7.	Courbes DSC des mélanges Al/CuO à différentes stœchiométrie	219
	Références	221
	Résumé	239

Liste des abréviations

@	Fonctionnalisé par
Al	Aluminium
Al₂O₃	Alumine
Amd	Amidine seule
Ar	Argon
ATG	Analyse Thermogravimétrique
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> , ou Réflectance Totale Atténuée
CH₃Li	Méthyllithium
CP	<i>Cross Polarisation</i> , ou Polarisation Croisée
Cu	Cuivre
Cu₂O	Oxyde de cuivre (I)
CuCl	Chlorure de cuivre (I)
CuO	Oxyde de cuivre (II)
CuAmd	N,N'-diisopropylacétamidinate de cuivre (I)
CuMes	Cuivre mésityle
Toluène-d₈	Heptdeutérotoluène
DFT	<i>Density Functionnal Theory</i> , ou Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	<i>Dynamic Light Scattering</i> , ou Calorimétrie Différentielle à Balayage
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectrometry</i> , pour Analyse Dispersive en Energie
Eq.	Equivalent
Et₂O	Diéthylether
FDTS	Perfluorodécyltrichlorosilane

FIB	“Focused Ion Beam”
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed spectrometry</i> , ou Spectroscopie Infra-Rouge par Transformée de Fourier
HDA	hexadécylamine
INEPT	<i>Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer</i>
LiOH	Hydroxyde de lithium
MAS	<i>Magic-Angle Spinning</i> , ou Rotation de l’Angle Magique
MDPA	Acide 12-mercaptododécylphosphonique
MEMS	<i>Micro-ElectroMechanical Systems</i> , ou MicroSystème ElectroMécanique
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MS	<i>Mass Spectrometry</i> ou Spectrométrie de Masse
m/z	Rapport masse/charge
NPs	Nanoparticules
OA	Octylamine
OT	Octanethiol
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RDF	<i>Radial Distribution Function</i> , ou Fonction de Distribution Radiale
RMN ¹H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton ¹ H
RMN ¹³C	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone ¹³ C
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , ou Microscopie Electronique à Balayage
SiO₂	Silice
THF	Tétrahydrofurane
WAXS	Wide-Angle X-ray Scattering, ou Diffusion de Rayons X aux Grands Angles
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry, ou Spectrométrie Photoélectrique X

Introduction générale

Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme étant les sciences et les technologies des systèmes à l'échelle nanométrique, soit un millième de micromètre (10^{-9} m). Les systèmes considérés comme tels, ont une ou plusieurs de leurs dimensions comprises entre 1 et quelques centaines de nanomètres. Ainsi lorsqu'une particule a au moins une de ces dimensions de l'ordre du nanomètre, elle est appelée nanoparticule. Le comportement de la matière à l'échelle nanométrique est différent de celui de la matière à l'échelle macroscopique. En diminuant les dimensions, le nombre d'atomes en surface se rapproche de plus en plus du nombre d'atomes en volume. Dans ces conditions, la surface d'une nanoparticule va jouer un rôle majeur dans l'établissement de nouvelles propriétés physico-chimiques, ce qui a ouvert de nombreuses perspectives dans d'importants secteurs applicatifs de ce début de XXI^{ème} siècle : l'électronique, l'aéronautique, la chimie et les biotechnologies entretiennent chacune un rapport étroit avec les nanotechnologies. Les nanosciences, dans les années 1990, ont permis de rassembler de nombreux domaines scientifiques, chimie, physique et biologie, une interdisciplinarité au service du développement de nouveaux matériaux à haute performance et innovants.

Dans ce large cadre, nous nous intéressons aux matériaux énergétiques et plus spécifiquement aux matériaux composites connus sous le nom de thermites. Ces matériaux sont composés d'oxydants et réducteurs, respectivement sous la forme d'un oxyde métallique et d'un métal. Ces assemblages métastables réservent une très grande densité d'énergie chimique, qui, sous l'effet d'une stimulation extérieure (électrique, mécanique, thermique), peut être libérée en un laps de temps très court et sous diverses formes (gaz, chaleur, onde de pression). Ces propriétés intrinsèques ont permis à ces matériaux de connaître un vif essor dans de nombreux secteurs applicatifs comme l'aéronautique, l'aérospatiale, le transport ferroviaire, la pyrotechnie (feux d'artifices), l'armement et la sécurité civile.¹⁻⁴ Outre les fortes densités d'énergie, les nanothermites offrent des possibilités importantes de réglage des propriétés de combustion (température et vitesse de flamme, génération de gaz) qui peuvent être ajustées en fonction des applications visées. En effet, contrairement à d'autres classes de matériaux énergétiques, tels que les matériaux monomoléculaires, les proportions oxydants/réducteurs ou stœchiométrie de mélange d'une thermite peuvent être aisément variées. Par exemple le taux de compaction d'un mélange métal/oxyde métallique, la structure (feuillets, bâtonnets, nanolaminés, nanoparticules ...) ou bien la nature des constituants peuvent être contrôlés. De plus, avec le nouvel apport des nanotechnologies permettant un contrôle plus fin des interfaces et des dimensions des réactifs, les propriétés de réactivité des thermites ont pu être considérablement augmentées en comparaison avec leur version structurée à l'échelle du micron.⁵

Dans le début des années 2000, avec la réduction des dimensions des dispositifs et leur sécurisation, l'enjeu de l'intégration des matériaux énergétiques au sein de dispositifs

miniaturisé, MEMS, acronyme de Micro-ElectroMechanical Systems, est clairement posé. Le LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) propose alors d'utiliser des matériaux et technologies de fabrication collective et compatibles aux MEMS pour l'élaboration de matériaux énergétiques intégrés sur puce, qui ouvre la voie à la micro-pyrotechnie et aux pyroMEMS.⁶ Des travaux de pionniers sont réalisés en intégrant, via une méthode de dépôt par pulvérisation cathodique, des couches minces nanométriques alternées d'aluminium (Al) et d'oxyde de cuivre (CuO) sur des substrats.⁷⁻⁹ Au préalable, des résistances sont déposées sur ces substrats et permettent l'initiation de la thermitite par effet Joule. Mais les densités d'énergie des matériaux déposés en multicouches restent limitées par le nombre de couches pouvant être déposées. C'est un frein aux perspectives de cette technologie pour certaines applications. Il faut donc imaginer des voies technologiques complémentaires d'intégration des nanothermites sous forme particulière. Les travaux présentés ici s'inscrivent dans ce cadre. De nombreux verrous scientifiques et technologiques sont posés sur le choix du type de nanoparticules, la taille, la forme, la distribution, la stabilisation en solution mais aussi sur la méthode d'assemblage et de dépôt.

Dans le début des années 2010, le LAAS a engagé des travaux sur l'assemblage intelligent de nanoparticules d'Al et CuO par le biais de brins d'ADN complémentaires.^{10,11} Cette méthode tire le parti de l'auto-organisation en double brin de l'ADN pour favoriser l'appariement de nanoparticules Al/CuO tout en évitant celui des nanoparticules Al/Al ou CuO/CuO. Mon manuscrit s'inscrit dans la continuité de ces travaux et veut proposer une alternative « par la chimie » de l'assemblage des nanoparticules. Nous souhaitons également synthétiser les nanoparticules de CuO de petite taille, au-delà de l'état de l'art du domaine des nanothermites au point de vue des dimensions envisagées.

La synthèse par la voie organométallique, qui est basée sur l'utilisation de complexe organométalliques, impliquant une liaison métal-carbone, ou de complexe métal-organique, impliquant une liaison métal-atome inorganique (azote, soufre...) , présente plusieurs avantages pour obtenir des nanostructures contrôlées, en terme de taille, forme, composition chimique et organisation.¹² Introduite au LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), cette méthode a été développée pour contrôler les synthèses de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques.¹³⁻¹⁶ Dans le groupe NOS (Nanochimie, Organisation et Capteurs), la chimie des nanoparticules d'oxydes métalliques a très tôt permis d'améliorer les performances de capteurs de gaz.^{17,18} De la synthèse du précurseur métallique à l'intégration des nanomatériaux au sein de dispositifs micro-électroniques, une nouvelle génération de capteurs de gaz a été rendue possible par le contrôle des caractéristiques morphologiques et structurales des nanoparticules.

Mon ambition ici est d'étudier l'apport que peut avoir la chimie de synthèse pour l'élaboration d'un matériau énergétique aux dimensions nanométriques contrôlées à des échelles non encore explorées dans le domaine, avec un objectif triple.

- **Synthèse** : maîtriser la morphologie et structure des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO), un des réactifs du matériau énergétique, par la synthèse chimique suivant l'approche organométallique.
- **Matériau thermite** : élaborer un nouveau matériau à partir des nanoparticules synthétisées par la connaissance et la compréhension de l'état de surface des nanoparticules. Le but est de pouvoir relier la structure initiale du matériau aux propriétés énergétiques finales.
- **Technologique** : explorer l'intégration des nanoparticules sur des dispositifs, par la technologie jet d'encre, pour la fabrication d'actionneurs embarqués puissants.

Le manuscrit est ainsi composé de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous contextualisons la problématique, en détaillant, d'une part, l'état de l'art des matériaux énergétiques de type nanothermite et d'autre part, des nanoparticules de CuO. Cette dernière partie se focalise sur les propriétés, les applications et les préparations par voie chimique de ce composé. Nous présenterons dans le deuxième chapitre la synthèse des nanoparticules de CuO en commençant par la synthèse du précurseur métallique jusqu'à la caractérisation morphologique et structurale des nanoparticules. Plusieurs conditions expérimentales sont explorées qui conduisent à la formation de deux types de nanoparticules de CuO, préparées selon deux méthodes de synthèses. Le troisième chapitre s'intéresse à la caractérisation des états de surface des deux types de nanoparticules de CuO synthétisées à partir d'analyses spectroscopiques. Des études sur l'affinité chimique des nanoparticules avec d'autres fonctionnalités chimiques sont examinées par la technique d'échange de ligands et par le dépôt de ces nanoparticules sur des surfaces, fonctionnalisées ou non. Nous comparerons leurs interactions en fonction du type de CuO. Le dernier chapitre est dédié à la préparation du matériau énergétique par l'assemblage des nanoparticules de CuO synthétisées et des nanoparticules d'Al. Les réactions énergétiques sont dès lors comparées à un matériau énergétique aux propriétés connues pour mettre en lumière les phénomènes spécifiques à ces nouveaux matériaux au niveau de la chimie des interfaces. Des travaux d'optimisations sont ensuite proposés pour améliorer les performances énergétiques en relation avec les options prises initialement dans nos choix de synthèse. Enfin, une dernière partie de ce chapitre porte sur l'élaboration d'un procédé de dépôt de nos matériaux par une technologie jet d'encre, ouvrant de nouvelles perspectives d'intégration des nanomatériaux sous forme particulière au sein de dispositifs de type MEMs.

Chapitre 1 :

Etat de l'art et problématique

L'objectif de ce chapitre est de motiver l'utilisation de la synthèse chimique organométallique pour l'obtention de nanoparticules aux dimensions et formes maîtrisées, applicable dans la conception d'un assemblage de nanothermites. La première partie introduit la notion de « thermite », leur application et l'intérêt technologique de descendre à l'échelle nanométrique. Nous décrivons les paramètres influençant les propriétés énergétiques ainsi que les méthodes de synthèses et d'assemblages de nanoparticules. L'approche de la synthèse chimique est ainsi montrée comme une solution alternative au contrôle des tailles, formes et dispersion des nanoparticules. L'oxyde de cuivre (II) CuO, réactif de la nanothermite est analysé dans la deuxième partie de ce chapitre, partant de ses applications, de ses propriétés jusqu'aux méthodes de préparation. Enfin nous nous intéresserons à la synthèse organométallique, choix de méthode pour la formation de nanoparticules. Le but est d'obtenir un assemblage dirigé de nanothermites formées de nanoparticules d'Al et de CuO.

1. Les nanothermites

1.1. Les matériaux énergétiques

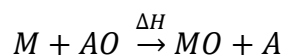
Par définition, un matériau est dit énergétique s'il est capable de délivrer une grande quantité d'énergie par le biais d'une réaction chimique irréversible, en un temps très court. Le déclenchement se produit sous l'effet d'un stimulus externe, tel qu'un apport de chaleur, une stimulation électrique ou encore un choc mécanique. Les produits de combustion des matériaux énergétiques sont essentiellement des gaz chauds émis à forte vitesse, utilisés pour propulser ou détruire dans des domaines d'applications très variés. L'intégration nouvelle des matériaux énergétiques dans des systèmes issus de la micro-électronique ouvre des perspectives importantes dans les domaines de l'aéronautique (micro-propulsion)^{1,4,19}, de l'automobile (puce d'initiation dans les airbags)⁹ et plus récemment dans le civil et la défense pour la sécurité de données sensibles. Deux principales classes de matériaux énergétiques se distinguent : les matériaux mono-moléculaires et les matériaux composites.

Les matériaux énergétiques monomoléculaires contiennent, dans une seule molécule, tous les éléments nécessaires à la combustion. Le plus connu est la nitroglycérine, constituant de la dynamite. D'état liquide, la réaction exothermique est attribuée à la proximité des groupements oxydants (NO_3) et réducteurs (chaîne alkyle CH_2 et CH). Sa décomposition très rapide, de l'ordre du km.s^{-1} , est puissante et montre des performances élevées par rapport aux matériaux composites, ce qui rend ce produit instable et difficile à manipuler. C'est le cas de l'explosif CL-20 développé par Eurenco, notamment employé dans les propulseurs de fusées.

En comparaison, les matériaux composites se présentent le plus souvent comme un mélange de poudres contenant deux composants indépendants appelés réactifs, jouant le rôle d'oxydant et de réducteur. La réactivité dépend donc de la proximité entre les réactifs du mélange. Ainsi selon la nature des réactifs et le compactage des poudres micrométriques, la vitesse de décomposition varie du m.s^{-1} au mm.s^{-1} , conduisant à des propriétés énergétiques plus variables. Un des premiers composites utilisé dans les armes à feu est la poudre noire, mélange de soufre, de nitrate de potassium et de charbon de bois.

1.2. Les thermites

Les thermites rentrent dans cette catégorie de matériaux composites car elles comprennent l'oxydant, un oxyde métallique ayant le rôle de comburant et le réducteur, un métal qualifié de combustible. La réaction d'oxydo-réduction entre les composés est décrite ci-dessous par l'Equation I-1:



Equation I-1 : Equation bilan de la réaction d'oxydo-réduction de thermite.

Caractérisée par l'enthalpie de réaction ΔH exprimée en $J.g^{-1}$, la réaction exothermique de la thermite est causée par le transfert de l'oxygène de l'oxyde métallique (AO) vers le métal (M), ce qui forme un nouvel oxyde métallique (MO) et métal (A). L'énergie dégagée par la réaction de la thermite est mesurée classiquement par une technique nommée Calorimétrie Différentielle à Balayage (notée DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*). Les échanges de chaleurs sont analysés et comparés entre une référence et un échantillon, dans une enceinte fermée (creuset). Si l'échantillon absorbe de la chaleur (réaction endothermique) ou dégage de la chaleur (exothermique), la variation d'énergie appliquée à la référence pour maintenir la température du creuset, est mesurée par l'appareil. D'autres propriétés sont caractéristiques de la réaction thermite comme la température de réaction. Celle-ci est difficilement mesurable mais calculable par la thermochimie. Aussi, les gaz de combustion dépendent fortement du type d'oxyde et de métal.

Le plus commun des métaux exploités dans les couples thermites est l'Aluminium (Al). Il fut utilisé lors de la découverte de la thermite par Goldschmidt en 1895,²⁰ donnant nom à la réaction dite aluminothermique. Bénéficiant d'une grande affinité avec l'oxygène et d'un coût réduit, l'Al peut être associé à de nombreux oxydes métalliques afin de générer diverses caractéristiques de combustion : quelques exemples sont donnés dans le Tableau I-1.

Couple réducteur/oxydant	Rapport stœchiométrique massique	Température de flamme (K)	Enthalpie de réaction massique ($kJ.g^{-1}$)	Production de gaz (g/g)
Al/CuO	1/4,422	2843	4,08	0,3431
Al/Fe ₂ O ₃	1/1,296	3135	3,96	0,0784
Al/NiO	1/4,454	3187	3,44	0,0063
Al/Bi ₂ O ₃	1/8,630	3253	2,12	0,8941
Al/MoO ₃	1/8,000	3253	4,70	0,2473

Tableau I-1 : Mesures physiques (rapport stœchiométrique massique, température adiabatique, enthalpie de réaction massique et production de gaz) de couples de thermites.²¹

Le choix d'une thermite s'effectue en fonction des effets attendus et donc de l'application souhaitée. Par exemple, pour obtenir une forte génération de pression de gaz,

le choix se portera sur le couple Al/Bi₂O₃ dont la forte masse de gaz produite par masse de thermitite est de 0,8941 g/g de matériaux solides pour une enthalpie de réaction de 2,12 kJ.g⁻¹. En comparaison, le couple Al/CuO a une enthalpie de réaction de 4,08 kJ.g⁻¹, ce qui est préférable pour des applications d'initiation, dû à sa forte libération d'énergie. Le point commun de nombreuses thermites est la forte température de réaction allant de 1800 à 3300 K, utile pour les usages de découpes de métaux et de soudure. Quoique très énergétique, les thermites ont souffert d'une combustion lente, qui en a limité l'exploitation dans de nombreuses applications. Ainsi, pour augmenter la réactivité de ces matériaux, la solution envisagée a été la diminution de la taille des réactifs (poudres métalliques et oxydes) sous le micromètre.

1.3. Apport de la nanostructure et de la nanochimie

Les nanotechnologies ont permis dans les années 1990 de produire des particules métalliques puis d'oxydes entre 1 et 100 nm de diamètre. Les thermites ont alors bénéficié de cette avancée. Les premières nanothermites ont été décrites par Aumann *et al.* en 1995.²² Un mélange de nanoparticules d'Al et de MoO₃, de diamètres moyens entre 20 et 50 nm, a révélé une réactivité 1000 fois supérieure comparé à un même mélange de taille micrométrique, grâce aux distances de diffusion réduites entre les réactifs.

Plusieurs raisons expliquent l'amélioration des performances énergétiques observées lorsque la taille des réactifs est nanométrique. D'abord il est bien connu que réduire les dimensions des réactifs, Al et oxydes, permet une amélioration des propriétés physiques et chimiques du système. Le nombre d'atomes à la surface des particules augmente lorsque la taille diminue, amenant à une meilleure interaction avec son environnement. En conséquence, la température de fusion d'un élément est abaissée, effet dépeint par Eckert *et al.*²³ Les auteurs ont montré dans leur étude que l'Al massif a une température de fusion de 660 °C contre 563 °C pour des nanoparticules d'Al de 13 nm.

Ensuite, la proximité entre l'oxydant et le réducteur augmente la vitesse de réaction du mélange appelée réactivité. De plus, le rapprochement des réactifs en réduisant leur taille, permet une meilleure surface de contact entre eux, dans la zone de réaction. Dans ce sens, une particule d'Al ayant un diamètre de 100 nm aura une surface spécifique (rapport entre son aire et sa masse) de 22 m².g⁻¹ contre 0,022 m².g⁻¹ pour une particule d'Al de 100 µm de diamètre. En conséquence, les espèces oxydantes et réductrices accroissent leurs surfaces de contact en faveur d'une nette augmentation de la réactivité.

La diminution de la taille des réactifs entraîne également une amplification de la sensibilité des thermites notamment aux impacts et frictions. Les travaux de Spitzer *et al.* ont évalué ces données pour le couple Al/WO₃ (Tableau I-2).²⁴

Diamètre Al (nm)	Diamètre WO ₃ (nm)	Impact (J)	Friction (N)	Vitesse de combustion (m.s ⁻¹)
1912	724	> 49 (insensible)	> 353 (insensible)	< 0,08
51	50	42 (insensible)	< 4.9 (très sensible)	7,3

Tableau I-2 : Sensibilités mesurées par l'impact et friction d'une thermite Al/WO₃ aux dimensions micro et nanométrique.²⁴

En effet, à l'échelle micrométrique, les thermites sont très souvent insensibles aux impacts et chocs mais ces effets sont beaucoup plus intenses pour les nanothermites, soit pour le réducteur, l'oxydant ou les deux. Concernant les données du Tableau I-2, le couple Al/WO₃ montre une forte sensibilité liée aux frottements qui engendre une accélération de la vitesse de combustion. De ce fait, la manipulation des nanothermites requiert une grande précaution et un protocole expérimental sûr. Cette propriété spécifique est utilisée pour les amorces, appareil pyrotechnique qui enclenche un processus explosif ou déflagrant.

Enfin, la taille des réactifs influe aussi sur le temps d'allumage ou d'initiation. Granier *et al.* ont également étudié le temps d'initiation, différence de temps entre l'allumage de la source chauffante et la détection d'un signal, ainsi que la vitesse de combustion du couple Al/MoO₃ en fonction de la taille des composants.²⁵ En diminuant les dimensions d'Al (de 20 µm à 20 nm), le temps d'initiation est réduit de deux ordres de grandeur. La raison justifiant cette performance provient de l'abaissement de la température de fusion des nanoparticules d'Al. Cependant lorsque les nanoparticules d'Al diminuent de 200 à 50 nm de diamètre, la vitesse de combustion augmente, mais en dessous de 50 nm l'effet s'inverse. Ce phénomène est lié à la couche de passivation de l'Al discuté dans la prochaine section.

En résumé, les nombreuses études sur les nanothermites au début des années 90 ont montré l'apport de la réduction de la taille des réactifs sur la sensibilité à l'allumage, aux environnements et aussi sur la vitesse de réaction aluminothermite. Cependant, il a aussi été observé qu'en dessous d'une taille critique d'environ 50 nm, l'apport de la nanostructuration était annulé par la contribution trop importante de la couche de passivation de l'Al.

1.4. La couche de passivation de l'Al

Naturellement, la surface de l'aluminium présente une couche d'alumine Al₂O₃, que l'on appelle couche de passivation. Pour les particules d'Al aux dimensions micrométriques, cette couche de passivation est négligeable mais à l'échelle nanométrique elle représente une part importante dans la masse des nanoparticules. Une photo de Microscopie

Electronique en Transmission (MET) d'une nanoparticule sphérique d'Al, de taille moyenne de 30,7 nm est présentée dans la Figure I-1.

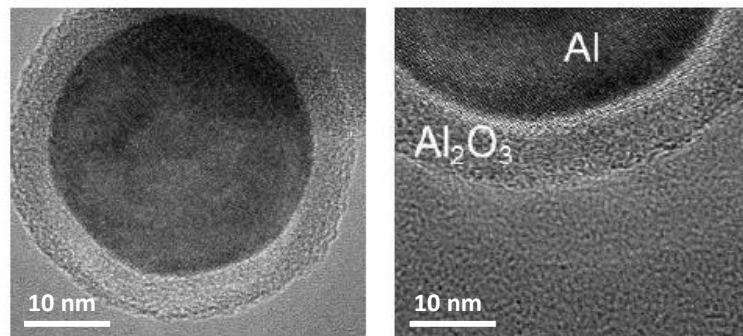


Figure I-1 : Images MET d'une nanoparticule d'Al et de sa couche de passivation Al_2O_3 . L'ensemble de la nanoparticule forme un cœur-coquille.

La couche d'alumine, parfaitement distincte sur l'image de la Figure I-1, mesure 4,9 nm de diamètre et forme un cœur-coquille avec l'Al. Elle assure la stabilité des nanoparticules d'Al à température ambiante et dans les conditions atmosphériques standards. Dans le cas des nanothermites, son épaisseur et sa structure influencent le transfert des atomes d'oxygènes de l'oxyde métallique vers l'Al. Il est alors souhaitable de conserver les nanoparticules dans un endroit non exposé à l'air, comme la boîte à gants, afin d'éviter l'accroissement de cette couche de passivation. En effet, comme précisé auparavant, à l'échelle nanométrique, sa masse doit être prise en compte dans la préparation des nanothermites. Piercey et Klapötke ont référencé les publications où sont utilisées différentes tailles de nanoparticules d'Al, en prenant en compte le pourcentage d'Al actif.²⁶ Par exemple, une nanoparticule de 80 nm donne un taux d'Al actif de 88 % alors que celui d'une nanoparticule de 30 nm est de 30 %. Plus la taille diminue, plus le pourcentage d'Al pur régresse, ce qui impacte directement le réservoir énergétique de la nanothermite.

Weismeiller *et al.* ont analysé les propriétés énergétiques des mélanges Al/CuO et Al/MoO₃ en variant les tailles micrométriques/nanométriques de chaque couple.²⁷ Ils ont trouvé que réduire la taille des oxydes métalliques a un meilleur effet sur la vitesse de combustion que diminuer la taille des nanoparticules d'Al en raison de la couche de passivation de l'Al.

La nature et l'épaisseur de l'alumine varient aussi en fonction du procédé de fabrication. Le broyage d'aluminium à haute énergie est une méthode efficace pour synthétiser des nanoparticules d'Al avec une couche d'alumine contrôlée.^{28,29} Pour s'affranchir de la problématique liée à l'alumine, il existe des techniques de fonctionnalisations de surfaces, comme l'utilisation d'acide carboxyliques perfluoroalcanes.³⁰ En plus de protéger l'Al, cette couche montre de solides performances

énergétiques (cf. Tableau I-3). Wang *et al.* ont synthétisé un cœur-coquille Al-PTFE (polytétrafluoroéthylène), qui joue le rôle d'un oxydant, en variant l'épaisseur de cette couche. Les auteurs ont observé que pour une épaisseur de PTFE de 30 nm, l'énergie libérée est de 2,43 kJ.g⁻¹ et de 1,81 kJ.g⁻¹ pour une couche de 10 nm d'épaisseur.³¹

1.5. Paramètres influençant les propriétés énergétiques des nanothermites

En plus de la taille des réactifs, de nombreux facteurs participent aux propriétés finales des nanothermites et sont discutés par des exemples tirés de l'état de l'art, dans cette section.

1.5.1. Influence de la nature de l'oxydant

Le plus souvent l'Al est couplé avec CuO,³²⁻³⁴ Fe₂O₃³⁵⁻³⁷ et MoO₃,^{25,27,38} car les réactions de combustion se trouvent être les plus exothermiques (cf. enthalpie de réaction massique dans le Tableau I-3). Récemment Glavier *et al.* ont comparé les propriétés énergétiques de cinq couples de nanothermites dont quatre sous forme de nanoparticules (Al/CuO, Al/Bi₂O₃, Al/MoO₃ et Al/PTFE) et d'un couple de multi-feuillets Al/CuO.³⁸

Les caractérisations (vitesses de combustion, pressurisation, chaleur de réaction et temps d'initiation) de ces cinq nanothermites, préparées à partir de nanopoudres commerciales par une méthode décrite ultérieurement, sont détaillées dans le Tableau I-3. Pour la mesure de la pression, les nanothermites sont placées dans une bombe manométrique et caractérisées en fonction de leur taux de compactage appelé aussi pourcentage de densité maximale théorique (TMD pour *Theoretical Maximum Density*).

Couple réducteur/oxydant	Enthalpie de réaction massique (J.g ⁻¹) (ΔH)	Vitesse de combustion (m.s ⁻¹)	Temps d'initiation (μ s)	Pression maximale dégagée (MPa) à 30 % TMD
Al/Bi ₂ O ₃	1541	420 ± 10	5	21,6
Al/CuO	1057	340 ± 20	15	16,7
Al/MoO ₃	1883	100 ± 4	110	7,4
Al/PTFE	3494	2 ± 1	550	21,4
Al/CuO feuillets	1100	65 ± 3	100	10

Tableau I-3 : Résumé des propriétés énergétiques (enthalpie de réaction, vitesse de combustion, temps d'initiation et pression maximale dégagée).³⁸

Nous nous intéressons d'abord aux nanothermites contenant les nanoparticules. D'après les résultats du Tableau I-3, le couple Al/PTFE, PTFE jouant le rôle d'oxydant, est la nanothermite qui produit le plus d'énergie, avec une valeur de ΔH deux fois supérieure à celles des autres mélanges. Cependant la vitesse de combustion, ainsi que sa réactivité, sont extrêmement faibles. Les auteurs ont expliqué ce résultat par les dimensions micrométriques des poudres de PTFE. Concernant Al/Bi₂O₃, la vitesse de combustion et la pression maximale dégagée à 30 % TMD sont les plus élevées. Le système Al/CuO pour sa part, présente la plus faible enthalpie de réaction, contrairement aux mesures théoriques reportées dans le Tableau I-1. Enfin Al/MoO₃ est le mélange qui produit le plus de chaleur dans les couples Al/oxyde métallique, tout en ayant la pression maximale dégagée la plus faible.

La diversité des propriétés de combustion obtenues sur les couples étudiés par Glavier *et al.* découle de paramètres intrinsèques aux nanoparticules, comme la température de changement d'états et leur nature. Par exemple, la réaction Al/CuO se passe en deux temps : d'abord le transfert d'oxygène à l'Al réduit le CuO en Cu₂O puis en Cu, et lorsque la température de réaction est élevée, l'Al et le Cu se vaporisent. Dans ce cas, les espèces gazeuses dégagées dans la nanothermite Al/CuO peuvent être O₂, Al et Cu, ce qui génère beaucoup de pression. Dans le cas d'une réaction incomplète (réduction du CuO incomplète), le dégagement de pression sera plus faible, d'où l'importance de la TMD qui oriente la thermodynamique de la réaction. Les auteurs précisent que dans le cas d'une TMD à 50 %, la plus haute pression maximale dégagée est de 41,7 MPa pour le système Al/CuO.

La nature de l'oxydant influence aussi grandement les espèces libérées par la réaction de combustion. En conséquence, la pression dégagée liée aux espèces en phase gazeuse lors

de la réaction thermite est très dépendante de la nature de l'oxyde métallique et du compactage.

1.5.2. Influence des morphologies de nanothermites

Conformément aux travaux de Glavier *et al.*, en plus des différents oxydants, la forme des composés utilisés dans la préparation de nanothermites affecte les propriétés énergétiques finales.³⁸ En effet, la vitesse de combustion atteint 340 m.s^{-1} dans le cas d'un mélange de nanopoudres Al/CuO alors qu'elle est seulement de 65 m.s^{-1} pour les nanofeuillets d'Al/CuO aux mêmes dimensions (100-200 nm). La comparaison entre Al/CuO sous forme de nanoparticules et de nanofeuillets montre que les nanoparticules permettent d'obtenir un système énergétique plus réactif.

Dans un autre exemple, Anh *et al.* ont mélangé des nanofils de CuO de longueur et largeur moyenne respectivement de $11,5 \pm 0,8 \mu\text{m}$ et $213 \pm 4 \text{ nm}$, avec des nanoparticules sphériques d'Al de $81 \pm 4 \text{ nm}$ de diamètre moyen.³³ En comparant les propriétés de ce composite avec un mélange de nanoparticules d'Al et de CuO de $98 \pm 5 \text{ nm}$, ils ont déterminé que la vitesse de combustion est plus élevée dans le cas des nanofils de CuO, en raison de l'augmentation de surface entre le réducteur et l'oxydant.

1.5.3. Notion et Influence de la stœchiométrie

Un mélange thermite est caractérisé par sa stœchiométrie de mélange, c'est à dire la proportion entre le métal et l'oxyde métallique. La stœchiométrie, \emptyset , est définie comme le ratio entre la proportion stœchiométrique massique expérimentale, Δ_{exp} , et le rapport stœchiométrique théorique, Δ_{th} , selon l'Equation I-2. Les masses du métal et de l'oxyde métallique sont notées $m_{m\acute{e}tal}$ et $m_{oxyde\ m\acute{e}tallique}$.

$$\emptyset = \frac{\Delta_{exp}}{\Delta_{th}} = \frac{(m_{m\acute{e}tal}/m_{oxyde\ m\acute{e}tallique})_{exp}}{(m_{m\acute{e}tal}/m_{oxyde\ m\acute{e}tallique})_{th}}$$

Equation I-2 : Formule déterminant la stœchiométrie \emptyset .

Dans les conditions de réaction complète, Δ_{th} correspond à la situation où les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques, soit la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la totalité du métal, sans apport extérieur d'oxygène ($\emptyset = 1$). Cependant Δ_{exp} prend en compte la pureté de l'Al, φ , correspondant au taux d'Al actif qui est déterminé par Analyse ThermoGravimétrique (notée ATG), technique d'analyse thermique (Equation I-3). Cette valeur est calculée dans le Chapitre 4.

$$\Delta_{exp} = \varphi \times \left(\frac{m_{Al}}{m_{CuO}} \right)_{exp}$$

Equation I-3 : Formule déterminant la proportion stœchiométrique massique expérimentale Δ_{exp} .

Dans la plupart des cas, les mesures sont faites sous air et les performances optimales ont été obtenues pour des mélanges en excès d'Al (\emptyset compris entre 1,2 et 1,4). Plusieurs travaux ont étudié l'influence de la stœchiométrie sur les mesures physiques, comme l'équipe de Lee *et al.*³⁹ Ils ont montré que les mélanges avec un excès d'Al de 32,4 % en masse présentent les variations maximales de pression dégagée, comparé au rapport stœchiométrique théorique (18,4 % d'Al).

1.6. Synthèses et préparation des nanothermites

Ces dernières années, les travaux ont montré qu'en ce qui concerne les nanoparticules, les procédés de synthèses et de mise en œuvre des nanothermites influent grandement les propriétés de combustion. Il est donc important de choisir la méthode d'assemblage ou de mélange de nanoparticules, sachant qu'elle influera sur la pureté du mélange, l'organisation des nanoparticules au sein du mélange et aussi leur proximité. L'assemblage des nanoparticules et leurs proximités, se révèlent être les étapes clés aboutissant aux caractéristiques de combustion finales. Pour illustration, j'ai sélectionné ci-dessous quelques préparations mettant en évidence l'influence de la surface de contact entre les particules et leur organisation sur les propriétés de combustion.

1.6.1. Mélange physique par ultra-sons à partir de nanopoudres

Le mélange de nanopoudres, par ultra-sons est la méthode la plus répandue et la plus simple à exécuter. Un schéma du protocole expérimental est décrit par la Figure I-2, où les nanoparticules d'Al et d'oxyde sont introduites dans un solvant inerte, ici l'hexane, afin de réduire les charges électrostatiques. Le mélange est agité à l'aide d'ultra-sons pour homogénéiser le milieu et désagréger les particules.

Après l'étape de sonication, les nanoparticules en solution présentent une dispersion homogène et sont prélevées pour effectuer des mesures d'énergie ou de pression, puis séchées en évaporant le solvant. Largement utilisée, cette méthode permet d'étudier facilement les performances des nanothermites.

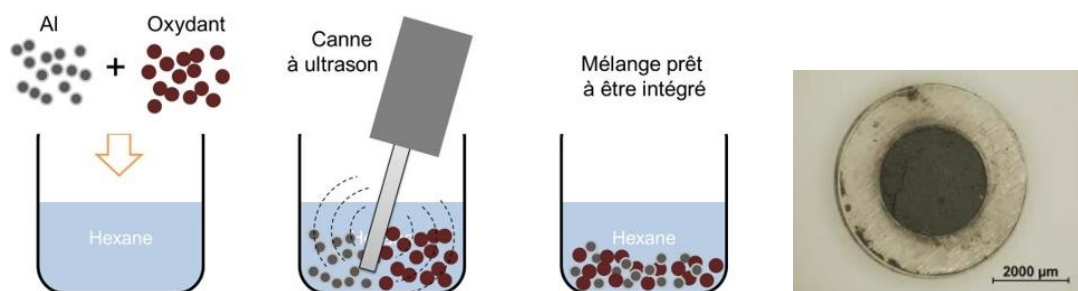


Figure I-2 : Schéma de la méthode de sonication de nanopoudres dans un solvant organique et volatile et photo de nanopoudres compactées pour une mesure de pression.

Même si cette méthode est simple, très répandue et accessible, aucun industriel ne l'a encore adoptée faute de maîtrise des mélanges obtenus dont les caractéristiques varient d'un lot à l'autre, impactant la fiabilité des performances énergétiques des nanothermites obtenues.

1.6.2. Assemblage dirigé par fonctionnalisation de surface

L'état de surface des nanoparticules peut être utilisé pour diriger l'assemblage et maximiser le contact entre les nanoparticules. Pour cela, la fonctionnalisation de surface permet par exemple de modifier les charges de surfaces des nanoparticules afin de favoriser les interactions électrostatiques entre les deux types de particules d'Al et d'oxyde. C'est ce que Malchi *et al.* ont démontré en fonctionnalisant les surfaces des nanoparticules d'Al par un acide alcanoïque, $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NMe}_3^+\text{Cl}^-$ et un alcanethiol, $\text{SH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-\text{NMe}_4^+$, pour les nanoparticules de CuO.⁴⁰ L'auto-assemblage des nanoparticules forme alors des microsphères, visibles sur la Figure I-3. Ils ont alors obtenu une vitesse de combustion de $285 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec 17 % d'erreur.

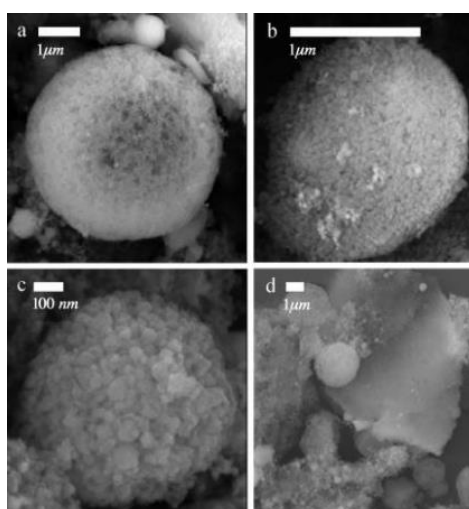


Figure I-3 : Images MEB de microsphères réactives de nanocomposites auto-assemblées, contenant des nanoparticules d'Al et CuO fonctionnalisées.³²

Suivant la même approche, Shende *et al.* ont fonctionnalisé la surface de nano-bâtonnets et nanofils de CuO par un polymère, poly(4-vinylpyridine) pour favoriser leur auto-assemblage avec des nanoparticules d'Al.³² En effet, le groupement pyridyl du polymère a une grande affinité avec les métaux et forme des liaisons hydrogènes avec les espèces polaires. Ils ont alors comparé les vitesses de combustion des nanothermites ainsi synthétisées, de l'ordre de 2 400 m.s⁻¹, avec les mêmes nanocomposites simplement mixés (1 650 m.s⁻¹), démontrant le fort impact de l'organisation des réactifs dans le mélange sur la réactivité du produit final.

Récemment, une nouvelle stratégie a été mise en place par Zhang *et al.* pour fabriquer des microsphères réactives via un assemblage polyélectrolyte.⁴¹ Les auteurs ont d'abord synthétisé deux polyélectrolytes de charges opposées en utilisant un polymère dit énergétique, un polyazoture de glycidyle. Les nanoparticules d'Al et de Fe₂O₃ sont alors fonctionnalisées avec les polyélectrolytes de charges opposées, résultant en un auto-assemblage dirigé par des attractions électrostatiques. Les groupements carboxyles du polyélectrolyte interagissent avec les hydroxyles de l'Al et les groupements bromure d'ammonium réagissent avec les hydroxyles du Fe. En changeant les quantités massiques des polyélectrolytes de 0 à 20 %, les auteurs ont trouvé que les meilleures performances énergétiques varient de 1, 614 à 1, 938 kJ.g⁻¹ pour des assemblages Al/Fe₂O₃ contenant 10 % en masse de polyélectrolytes.

1.6.3. Assemblage sur des feuilles ou bâtonnets de graphène

D'autres méthodes ont exploité la chimie de fonctionnalisation du graphène, comme Thiruvengadathan *et al.*⁴² Connu pour ses propriétés optiques, thermiques et conductrices, le graphène oxydé est aussi un candidat idéal pour orienter l'assemblage de nanoparticules. Le protocole expérimental est schématisé sur la Figure I-4, complété d'images montrant les interactions entre les différents composants.

Les fonctions hydroxyles de l'Al vont fortement interagir avec les fonctions hydroxyles ou carboxyles des feuilles de graphène (FGS), créant des liaisons covalentes. Ce n'est pas le cas des nanoparticules de Bi₂O₃, qui vont faiblement interagir (forces Van der Waals) avec les nanostructures Al/FGS. La formation de macrostructures à partir de graphène montre un dégagement d'énergie de 1,421 ± 0,12 kJ.g⁻¹, significativement plus fort qu'un assemblage Al/Bi₂O₃ préparé par mélange, 0,739 ± 0,18 kJ.g⁻¹. Il est à noter que le graphène participe comme combustible via son apport de carbone. Il est également connu comme réducteur. Il est donc difficile de dissocier l'effet de la structuration seule sur le gain en performance.

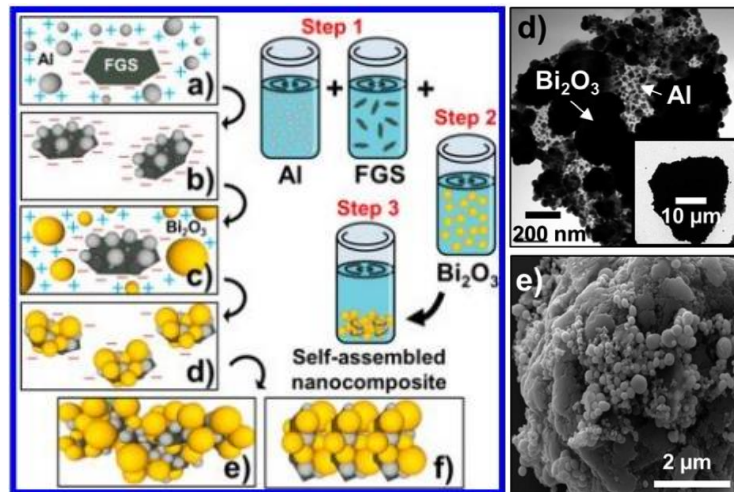


Figure I-4 : Schéma du protocole expérimental : a) Attraction électrostatique entre l'Al et les feuilles de graphène oxydé (FGS). b) Liaison covalente entre Al et FGS. c) Attraction électrostatique entre Bi_2O_3 et les nanostructures Al/FGS. d) Assemblage non covalent entre Bi_2O_3 et les nanostructures Al/FGS. e) à f) L'instabilité de la dispersion continue l'auto-assemblage pour former des macrostructures. Images MET (d) et SEM (e) représentent un agrégat de FGS décoré de nanoparticules de Bi_2O_3 et d'Al.⁴²

Une nouvelle approche a été proposée par Tao *et al.* avec l'utilisation de quantum dots de graphène (QDG) pour l'assemblage de nanoparticules d'Al et de CuO .⁴³ Suivant le même principe physique, les groupements hydroxyles des QDG interagissent avec la couche d'oxyde native de l'Al, ce qui entraîne l'ancrage des QDG sur les nanoparticules d'Al. De même que pour les nanoparticules de CuO , les groupements carboxyliques vont réagir avec les hydroxyles. Un faible apport de QDG (1 % en masse) est nécessaire pour obtenir des performances énergétiques de $1,054 \text{ kJ.g}^{-1}$, au lieu de $0,394 \text{ kJ.g}^{-1}$ pour un même assemblage sans QDG. Les auteurs notent la formation de cuprite dans le produit de réaction, est également discuté dans le Chapitre 4 de cette thèse.

1.6.4. Assemblage dirigé par brins d'ADN

En 2010, le LAAS a proposé une nouvelle méthode pour contrôler l'assemblage de nanoparticules d'Al et CuO à partir de brins d'ADN. Ces travaux qui ont fait l'objet de la thèse de T. Calais sont nés de l'idée que deux particules (Al et CuO) fonctionnalisées et recouvertes par des brins d'ADN complémentaires, peuvent s'hybrider par reconnaissance des nucléotides.¹¹ Les premiers travaux ont été publiés en 2012 par Séverac *et al.* détaillant cette technique dans la Figure I-5.¹⁰

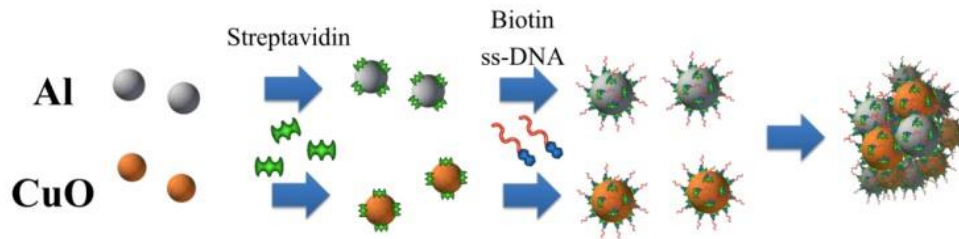


Figure I-5 : Schéma de l'auto-assemblage de nanoparticules d'Al et de CuO à partir de l'hybridation de brins d'ADN.⁴⁴

Les nanoparticules d'Al et CuO sont dispersées séparément dans une solution aqueuse contenant un agent stabilisant n'interférant pas dans les propriétés d'interactions de biomolécules : le polyoxyéthylène (20) monolaurate de sorbitan, appelé Tween 20. Les solutions sont ensuite mélangées par ultra-sons afin d'obtenir des solutions colloïdales. D'une part, des oligonucléotides au groupement terminal thiol sont employés dans la fonctionnalisation des nanoparticules de CuO, créant une liaison covalente forte entre la surface oxydée et la fonction thiol. D'autre part, les nanoparticules d'Al sont d'abord fonctionnalisées par une protéine : la neutravidine qui recouvre la totalité de la surface, puis par des oligonucléotides couplés à la biotine : le groupement fonctionnel présent sur le brin d'ADN. La neutravidine forme une très forte liaison non-covalente avec la biotine. Finalement, les oligonucléotides complémentaires vont s'hybrider et former des microsphères Al/CuO dont l'énergie de réaction de ce mélange s'élève à $1,5 \text{ kJ.g}^{-1}$ ont été mesurées à partir de $560 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette valeur est à comparer avec des mélanges Al/CuO mélangés physiquement délivrant des énergies autour de $0,2 \text{ kJ.g}^{-1}$. Outre ces premiers résultats prometteurs, ces travaux ont aussi montré la difficulté liée au contrôle des interactions spécifiques entre les brins d'ADN.

Un protocole optimisé par T. Calais a été développé en changeant le greffage de brins d'ADN sur les nanoparticules d'Al et de CuO par des interactions entre la biotine et la streptavidine. Après la stabilisation des nanoparticules en solution aqueuse, la deuxième étape consiste à greffer la streptavidine à la surface des nanoparticules. Ensuite, les nanoparticules sont fonctionnalisées par les brins d'ADN dont l'extrémité est un groupement fonctionnel biotine permettant, dans la quatrième étape, l'auto-assemblage en nanobiocomposite énergétique. Durant chaque étape, la taille des nanoparticules est suivie par Diffusion Dynamique de la Lumière (*Dynamic Light Scattering* en anglais ou DLS), technique d'analyse où l'interaction de la lumière avec les particules en solution permet de remonter aux diamètres hydrodynamiques. La Figure I-6 montre des images MET d'agrégats Al/CuO fonctionnalisés par brins d'ADN.

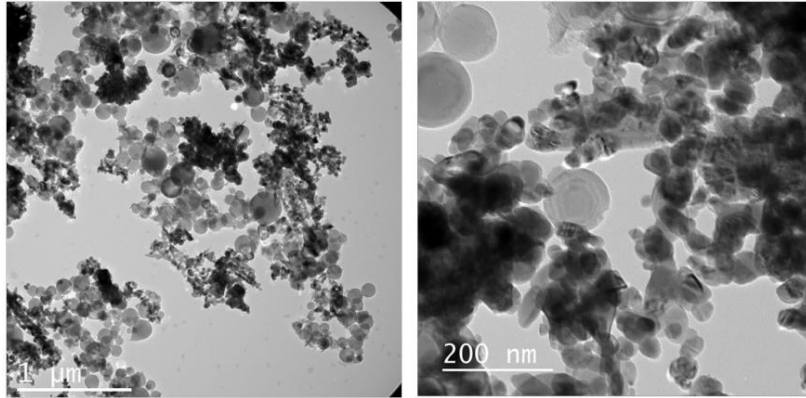


Figure I-6 : Images MET de nanobiocomposites Al/CuO auto-assemblés par ADN.¹¹

On peut distinguer les nanoparticules sphériques d'Al plus claires sur le cliché que les nanoparticules de CuO. Sur l'image de droite, une nanoparticule d'Al est connectée en trois points aux nanoparticules de CuO, par hybridation. Après l'étude de la stœchiométrie entre l'Al et CuO, un assemblage optimisé a été caractérisé en DSC pour mesurer l'énergie délivrée par le système, présentant une valeur de $2,57 \text{ kJ.g}^{-1}$. En comparaison, un même assemblage dans l'eau saline sans hybridation de brins d'ADN ne libère que $1,82 \text{ kJ.g}^{-1}$.⁴⁵

En résumé, tous les travaux présentés dans cette section utilisent des nanoparticules commerciales. L'étape cruciale pour aboutir à un assemblage propre est la bonne dispersion des nanoparticules dans un solvant et la réalisation d'un colloïde stable. En effet, la préparation en solution aqueuse des nanoparticules se révèle complexe et difficile à contrôler, car les nanoparticules ont tendance à s'agréger rapidement. De plus, les nanoparticules commerciales d'Al et de CuO ont des distributions en taille très étendues, sans aucun contrôle de leurs surfaces, présentant une difficulté supplémentaire quant à leurs stabilisations en solution, ce qui impacte directement l'organisation. Ces raisons et limitations ont largement motivé mon sujet de thèse.

1.7. Résumé et problématiques de recherche

Dans cette première partie, nous avons vu que les thermites ont suscité un fort intérêt dans le milieu académique et industriel en remplacement des matériaux énergétiques conventionnels de type monomoléculaire pour des applications variées dans le civil, la défense, l'automobile et l'aéronautique. La réduction en taille des réactifs Al et oxyde métallique a permis une nette amélioration des propriétés de combustion telles que la vitesse de combustion, le temps d'initiation et l'enthalpie de réaction.

Si l'utilisation de l'Al en tant que métal réducteur dans les nanothermites est justifiée par sa forte enthalpie d'oxydation, le choix de l'oxyde reste le paramètre déterminant en fonction des applications souhaitées. Nous avons listé les couples Al/oxydant les plus

répandues ayant des caractéristiques chimiques et physiques variables, provenant des propriétés intrinsèques de chaque espèce oxydante. Cependant, il y a toujours une différence visible entre les données théoriques provenant de calculs thermodynamiques et les données expérimentales des mesures de vitesses ou de pression de gaz. Ces écarts sont dus essentiellement à l'impact des procédés de synthèses (pureté) et de la couche de passivation de l'Al. Il est clair que réduire la taille des nanoparticules d'Al en dessous de 50 nm, augmente la contribution de la couche d'alumine ce qui pénalise le transfert d'oxygène. Il est donc préférable de garder des tailles moyennes allant de 80 à 120 nm pour les nanoparticules d'Al.

Nous avons vu que la stratégie d'assemblage se révèle être déterminante quant à l'obtention des propriétés finales du matériau d'une part et, en même temps, une solution pour régler les propriétés de combustion de la nanothermite en fonction des applications. La réaction aluminothermite s'initie aux interfaces par diffusion des espèces. Il est alors nécessaire de bien contrôler **l'état de surface** des nanoparticules afin d'augmenter le contact et ainsi la réactivité du mélange. Les différentes méthodes décrites précédemment ont toutes démontré qu'un bon contrôle de l'organisation des nanoparticules dans le mélange favorise les interactions Al/oxydant et améliore l'efficacité de la réaction : quand la température d'initiation diminue, la vitesse de combustion et l'enthalpie de réaction augmentent. Cependant, aucune d'entre elles n'a permis une bonne **maitrise de l'état de surface des nanoparticules dès la synthèse des nanoparticules et toutes ont fait face aux problèmes de l'obtention d'une solution colloïdale stable de nanoparticules monodisperses.**

Concernant la taille des nanoparticules, les plus petites tailles d'oxydes métalliques décrites dans la littérature ont un diamètre moyen de 30 nm.^{40,41,46} Jusqu'à présent, aucune étude n'a étudié l'impact de la réduction en dimension des nanoparticules d'oxydes métalliques **en dessous de 10 nm** dans les nanothermites. Nous le savons, être aux dimensions nanométriques permet d'améliorer les propriétés catalytiques.¹² De plus, **une dispersité homogène en taille et forme** garantirait une meilleure reproductibilité dans l'obtention d'un matériau et de ses propriétés. En compilant ces paramètres, il s'avère primordial de synthétiser les nanoparticules de CuO et de contrôler l'état de surface, la taille, la morphologie et la dispersion avant de les assembler avec l'Al. C'est donc un des objectifs de mon travail de thèse.

Dans la suite du chapitre, l'état de l'art se poursuit sur les nanoparticules de CuO, leurs propriétés et leurs utilisations puis les différentes méthodes de synthèses existantes sont présentées. Nous décrirons particulièrement la synthèse par voie organométallique, voie de synthèse choisie pour dans la formation des nanoparticules.

2. Les nanoparticules de CuO

Dans la famille des nanomatériaux, les oxydes métalliques nanostructurés sont essentiels au développement des matériaux fonctionnels aux propriétés physiques et chimiques remarquables.⁴⁷ L'oxyde de cuivre CuO, ténorite de son nom minéral, fait partie de cette catégorie en raison de ses propriétés de semi-conducteur de type-p.⁴⁸ Ce chapitre consistera tout d'abord en une présentation des caractéristiques principales de cet oxyde, complétée par son utilisation dans les capteurs de gaz, application autre que les nanomatériaux énergétiques. Nous nous intéresserons également aux préparations de CuO en solution, en nous focalisant sur la synthèse de nanoparticules par une approche organométallique. Cette méthode répond en effet aux enjeux de l'assemblage et de la problématique de ces travaux de thèse.

2.1. Propriétés fondamentales

CuO appartient à la famille des semi-conducteurs de type-p ayant une bande interdite étroite, située entre 1,2 et 2,1 eV, et une bande indirecte entre 3,7 et 4,0 eV. La bande électronique E_g du CuO correspond à la différence entre les niveaux d'énergie du haut de la bande de valence (BV) et du bas de la bande de conduction (BC), tous deux dérivés de l'orbitale Cu 3d.

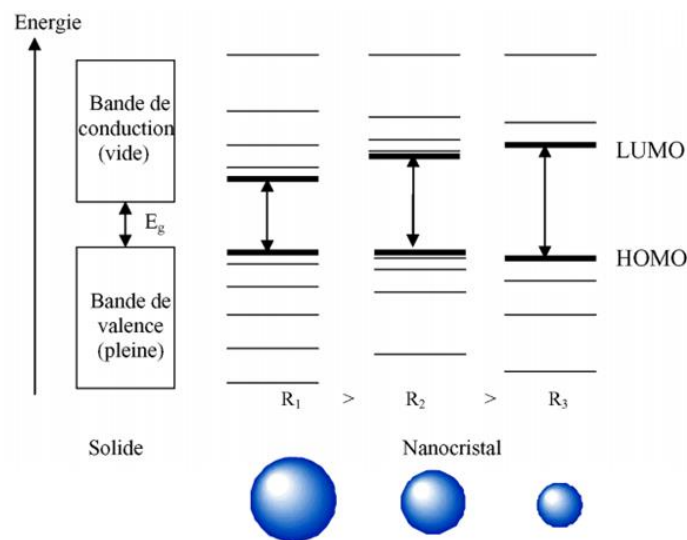
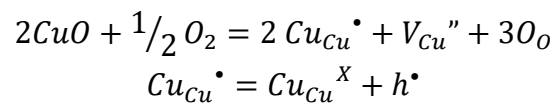


Figure I-7 : Structure de bandes électroniques (E_g) en fonction de la taille des nanocristaux de rayons R : $R_1 > R_2 > R_3$.

La Figure I-7 montre qu'à l'échelle nanométrique, les valeurs de la bande électronique E_g augmente avec la réduction en taille des nanoparticules. En effet, c'est ce que Rehman *et al.* ont observé en synthétisant des nanoparticules de CuO par une méthode de précipitation (décrite ultérieurement) suivie d'une pyrolyse par régulation de la température de recuits

entre 200 et 800 °C. Les valeurs de la bande interdite ont alors été relevées par des mesures de spectroscopie d'absorption et de réflectance diffuse et mises en parallèle avec les tailles de nanoparticules obtenus, variant de 11 à 20 nm.⁴⁹

Pour les oxydes métalliques semi-conducteurs de type p, l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne l'apparition d'un excès de trous, positivement chargés, dans la bande de valence. La concentration en trous dans le matériau est déterminée par la concentration des sites vacants du métal, et ces phénomènes sont régulés par les conditions de préparation du matériau. Pour CuO, l'accumulation de trous est due à un déficit en atomes de Cu dans la structure, qui régule les transferts de charges.



Equation I-4 : Démonstration de la conductivité électrique par les équations décrivant les défauts de la structure CuO.

Cu_{Cu}^{\bullet} représente les sites de Cu chargés positivement, V_{Cu}'' , les lacunes de Cu chargées négativement, O_O , les atomes d'oxygène dans le matériau, Cu_{Cu}^X , les sites de Cu neutres et h^{\bullet} les trous chargés positivement. Des applications comme les cellules solaires et les capteurs de gaz prennent avantage des défauts de la structure du CuO.^{50,51}

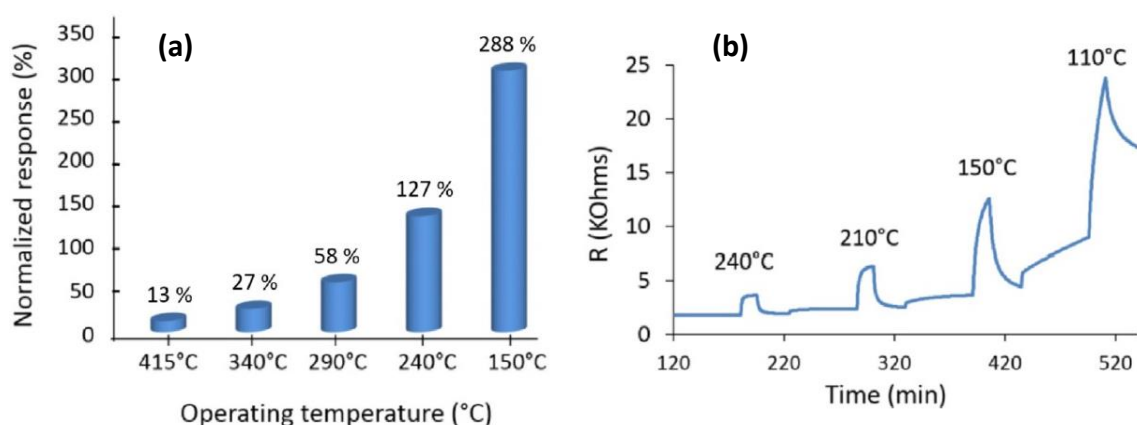
2.2. Application aux capteurs de gaz

Dans le domaine des capteurs de gaz à base de semi-conducteurs (capteur MOS), les oxydes métalliques de type-n, et non de type-p, sont le plus souvent utilisés.⁴⁸ Cependant, CuO a montré un fort potentiel pour la détection de gaz tels que C₃H₈, C₂H₅OH, H₂S, H₂, CO, NH₃, NO₂ et HCN, ce qui est dû en partie à ses propriétés de conduction électrique.⁵²⁻⁵⁴ En effet, le mécanisme de détection est basé sur la variation de résistance du CuO, qui provient du transfert de charge induit par les réactions de surface avec le gaz à détecter. Comme la conductivité du CuO est régie par la concentration en porteurs de charges (trous h^{\bullet}), l'adsorption et la dissociation des oxygènes de l'air ou des gaz génèrent une accumulation de trous h^{\bullet} . Ce qui, selon la loi d'Ohm, diminuent la résistance électrique du capteur. Pour les oxydes métalliques de type-n, lorsque les molécules d'oxygène s'adsorbent à la surface, les électrons s'accumulent. De ce fait, pendant la réaction catalytique d'oxydation d'un gaz, les charges de surface sont réinjectées dans l'oxyde métallique et la conductivité du matériau augmente.

Les capteurs à base de CuO font l'objet de nombreuses recherches.^{52,55-57} Parmi les objectifs à atteindre dans la conception des capteurs, l'augmentation de la sensibilité et la diminution de la température de fonctionnement du dispositif restent prioritaires. En effet,

la température est optimisée de telle sorte que le gaz détecté présente un maximum de sensibilité avec des temps de réponse et de recouvrement les plus courts. Le temps de réponse correspond au temps requis pour atteindre 90 % de la réponse après mise en contact avec le gaz à détecter. Pour le temps de recouvrement, c'est le temps requis pour revenir à la valeur de base du signal après évacuation du gaz. Il faut donc prendre en compte que les temps de réponses et de recouvrement diminuent avec l'élévation de la température et qu'inversement, une température trop basse entraîne des temps de réponse longs.

Au sein de l'équipe NOS du LCC, les capteurs de gaz sont développés en collaboration avec le LAAS : l'équipe NOS développe des méthodologies de synthèse de nanoparticules d'oxydes utilisées pour les couches sensibles (SnO_2 ,^{58,59} ZnO ⁶⁰) allant jusqu'à l'industrialisation de ces systèmes. Au cours de ces travaux de thèse, les nanoparticules de CuO synthétisées par voie organométallique ont été déposées comme couche sensible sur des plateformes en silicium.⁶¹ Toute l'étude concernant le développement de la synthèse chimique des nanoparticules de CuO sera développée dans le Chapitre 2 de ce manuscrit. Néanmoins, la Figure I-8 montre les résultats des mesures de détection du monoxyde de carbone CO à 100 ppm en fonction de la température.



Température (°C)	240	210	150	110
Temps de réponse	2 s	4 s	>15 min	>15 min
Temps de recouvrement	12 s	19 s	>15 min	>15 min

Figure I-8 : (a) gauche : Réponses normalisées (en %) des capteurs de CuO à 100 ppm de CO en fonction des températures de fonctionnement. (b) droite : Réponses (résistance en KOhms) des capteurs de CuO à 100 ppm de CO à différentes basses températures en fonction du temps. Tableau récapitulatif des temps de réponse et de recouvrement des réponses.⁶¹

La température de fonctionnement a un effet majeur sur la réponse des capteurs car elle permet de s'affranchir de l'adsorption de l'eau sur la couche sensible du capteur. Sur le

graphique (a) de la Figure I-8, la réponse du capteur augmente continuellement lorsque la température de fonctionnement diminue. Ce résultat est bien meilleur que les sensibilités connues et enregistrées à plus de 250 °C de température de fonctionnement, pour des capteurs à couche sensible de SnO₂.⁶² Afin d'optimiser la température de fonctionnement des capteurs pour une réponse améliorée, un domaine de température plus étroit, compris entre 110 et 240 °C, a été évalué et est visible sur le graphique (b). Nous retrouvons la même tendance dans la réponse du capteur avec une meilleure sensibilité à basse température. Cependant d'importants paramètres comme le temps de réponse et de recouvrement, pendant et après la détection, sont à prendre en compte. Les températures de fonctionnement affectent différemment ces temps: à partir de 150 °C, les temps de réponse et de recouvrement s'élèvent à plus de 15 min alors qu'à 240 et 210 °C, les temps de réponses et de recouvrement varient entre 2 et 19 s. En tenant compte de ces facteurs, la sensibilité optimisée du capteur se situe à basse température de fonctionnement (210 °C) avec de courts temps de réponse et de recouvrement (4 et 19 s respectivement).

2.3. Préparation et méthodes de synthèses des nanoparticules de CuO

De nombreuses méthodes de synthèses ont vu le jour afin d'exploiter les propriétés physico-chimiques spécifiques des nanoparticules.^{63,64} Les différentes procédures d'élaboration sont classiquement répertoriées selon deux catégories décrites sur la Figure I-9.

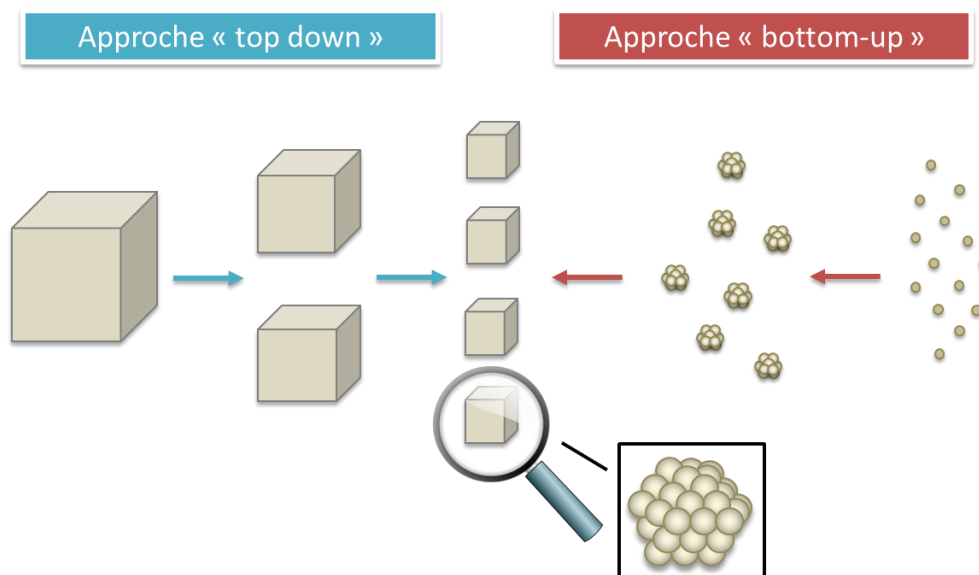


Figure I-9 : Schéma représentant la formation de nanoparticules par les approches « top down » et « bottom-up ».

La première, dite « top-down », consiste à transformer, par étapes, le matériau massif, dit « bulk », jusqu'à la taille nanométrique. La deuxième technique appelée, « bottom-up », est l'assemblage de briques élémentaires atomiques ou moléculaires afin de conduire à l'obtention du nano-objet souhaité. Ce manuscrit ne traitera que de ce dernier procédé de synthèse, qui fait principalement appel à des voies de synthèses chimiques.

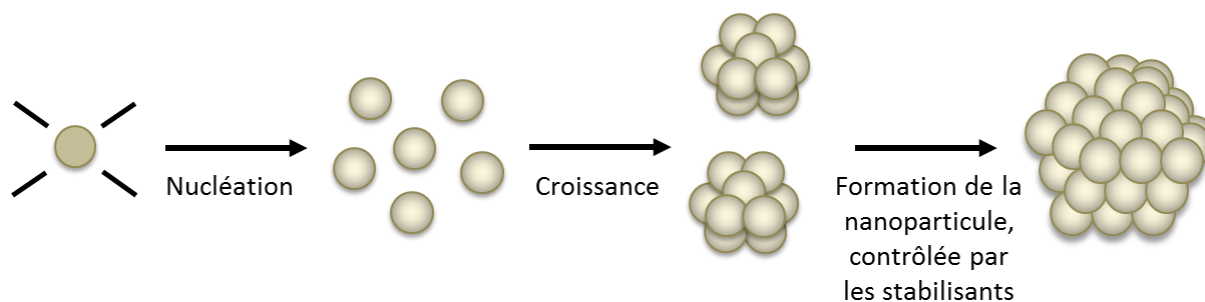
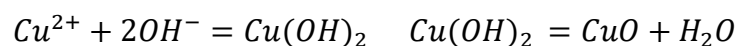


Figure I-10 : Mécanisme de formation d'une nanoparticule par décomposition d'un précurseur et stabilisation par des ligands.

La formation de nanoparticules se déroule alors en deux étapes: d'abord le précurseur (sel métallique ou complexe organométallique) se décompose et/ou est réduit en nucléis, qui vont par la suite s'agglomérer pour former une nanoparticule (Figure I-10). Le point critique de cette méthode est le contrôle de l'agglomération des objets et d'éviter le mûrissement d'Ostwald, phénomène consistant en la coalescence des petites nanoparticules avec les plus grosses. En conséquence la nanostructuration est perdue au profit d'un matériau de dimension plus grande. Les stabilisants (surfactant ou ligand) utilisés revêtent donc une importance primordiale pour maîtriser la taille et la morphologie des nanoparticules.

2.3.1. Méthode par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale, méthode dite douce en raison des basses températures de réaction (jusqu'à 300 °C) fait appel à des sels métalliques solubles dans l'eau mélangés à une solution basique. Les particules formées sont alors chauffées dans un autoclave. L'Equation I-5 décrit les réactions chimiques donnant lieu à la formation des nanoparticules de CuO.



Equation I-5 : Réactions chimiques de la formation de CuO par voie hydrothermale.

Les ions Cu^{2+} et OH^{-} issus respectivement du sel métallique et de la solution basique réagissent pour générer un précipité d'hydroxyde de cuivre lamellaire $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qui se condense sous condition hydrothermale pour former de l'eau et des nanoparticules de CuO.

Suivant ce principe, Jiang *et al.* ont reporté la préparation de CuO à partir d'un mélange d'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium, NaOH, qu'ils ont transféré dans un autoclave en maintenant la température à 110 °C pendant 2 h.⁶⁵ Ces auteurs ont récupéré une poudre noire caractérisée comme étant des nanostructures de CuO dont la morphologie varie en fonction des conditions expérimentales (concentration en $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de NaOH, température et durée de la réaction).

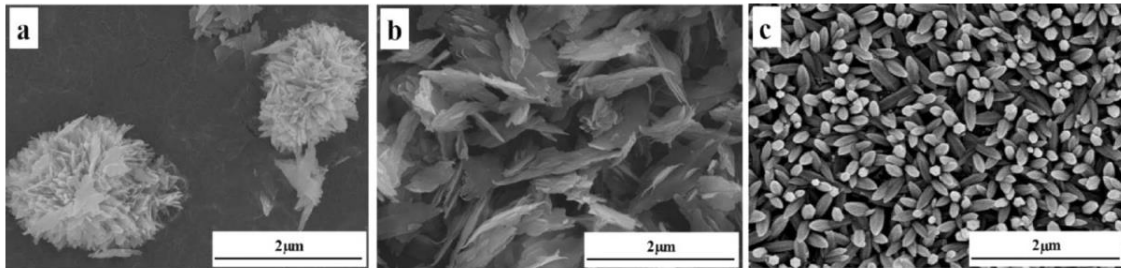


Figure I-11 : Images MEB des nanostructures préparés dans différentes conditions du précurseur de cuivre à 110 °C pendant 2 heures : (a) 0,06 M.l⁻¹, (b) 0,4 M.l⁻¹ et (c) 0,6 M.l⁻¹.⁶⁵

Par exemple, une concentration de 0,4 M.l⁻¹ en $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ conduit à l'obtention d'une « fleur » micrométrique composée de nano-feuillets de 70 nm de largeur et 1,7 µm de longueur (Figure I-11). Si la concentration en précurseur de Cu augmente, la structure florale change pour former d'abord une « plume » assemblée de nano-feuillets avant d'évoluer vers une morphologie de type « spindle ».

Quand des surfactants sont ajoutés au cours de la synthèse, un assortiment de formes et de structures peut être également obtenu, comme Wang *et al.* l'ont observé.⁶⁶ Les auteurs ont utilisé trois sels métalliques différents, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 et $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ puis ont ajouté, selon trois conditions différentes, du polyéthylène glycol (PEG-400), de l'eau oxygéné H_2O_2 ou une solution d'ammoniac NH_3 . Ils parviennent ainsi à obtenir des nanoparticules, des nano-bâtonnets, des nano-feuillets, ou encore des nano-fleurs (cf. Figure I-12).

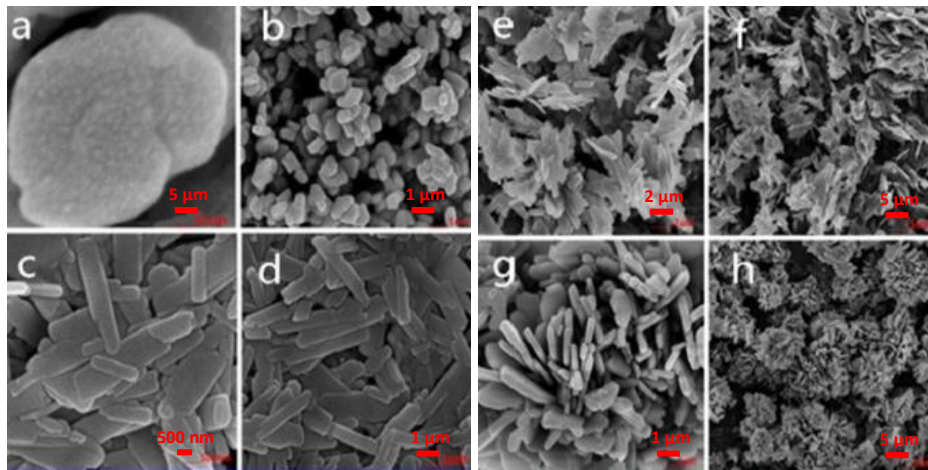


Figure I-12 : Images MEB des nanostructures obtenues sans surfactant (a-b), avec PEG-40 (c-d), avec H₂O₂ (e-f) et avec une solution NH₃ (g-h).⁶⁶

Sans surfactant, la formation de nanoparticules de CuO (image b) suit la réaction décrite selon l'équation 2.3, et tend à former des agrégats (a). Avec l'utilisation de surfactant, les nanostructures tendent à se former en suivant plusieurs mécanismes. Par exemple, le PEG-400 contrôle cinétiquement la vitesse de croissance des facettes cristallographiques du CuO monoclinique en s'adsorbant sélectivement sur les faces [111] du CuO pour former des nano-bâtonnets.⁶⁷ Pour H₂O₂, le mécanisme se passe en deux temps : d'abord Cu(OH)₂ réagit avec H₂O₂ pour former Cu⁺, CuO₂ et CuOH. Ces espèces intermédiaires contribuent à la recristallisation de Cu(OH)₂ pendant l'oxydation de H₂O₂. Cette dernière produisant un excès d'oxygène à la surface de Cu(OH)₂, dirige la croissance le long de l'axe c. Des nano-bâtonnets de CuO sont alors formés. Ces structures s'assemblent ensuite en paquet par les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogènes avant d'évoluer finalement vers les nano-feuillets.

2.3.2. Méthode par précipitation chimique en solution

La synthèse de précipitation chimique est similaire à la méthode hydrothermale mais les réactions sont chauffées à plus basse température (en dessous de 100 °C) et pression atmosphérique. Les synthèses peuvent donc être réalisées dans des contenants ouverts. La Figure I-13 illustre une synthèse typique par précipitation pour l'obtention de nanoparticules de CuO.

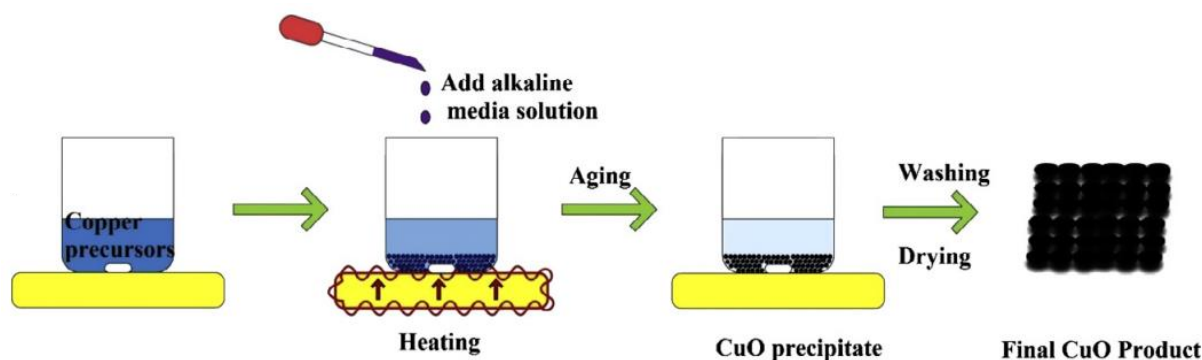


Figure I-13 : Schéma du procédé typique d'une synthèse par précipitation chimique de nanoparticules de CuO.⁴⁷

La synthèse par précipitation chimique a notamment été utilisée par Zhu *et al.* à partir d'une solution aqueuse de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, obtenue d'un sel métallique $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dilué dans de l'eau déionisée.⁶⁸ Placée dans un ballon équipé d'un matériel à reflux, la solution est maintenue à une température en dessous de 100 °C, sous agitation. NaOH est ajouté à la solution conduisant à la formation immédiate d'un précipité, qui, après lavage et séchage, correspond à des nanoparticules de CuO.

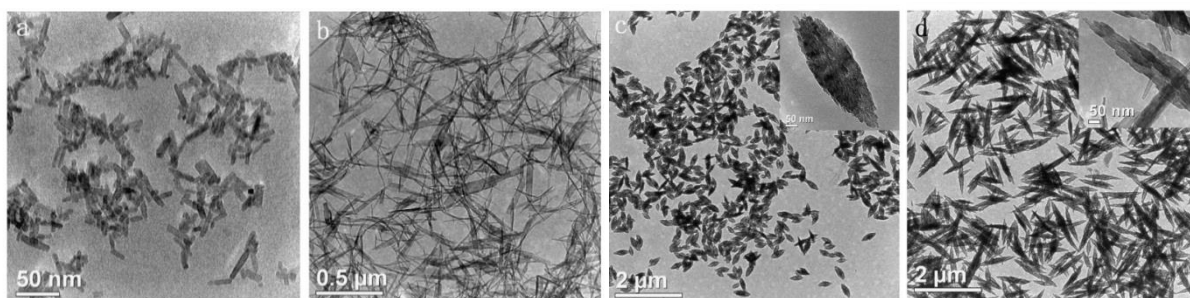


Figure I-14 : Images MET de nanostructures de CuO préparées à différentes températures après addition de NaOH: (a) 100 °C; (b) 60 °C; (c) 25 °C; (d) 2 °C.⁶⁸

Comme le montre la Figure I-14, la température de chauffage est le paramètre modulant les tailles et les formes des nanoparticules. Ainsi, des nano-bâtonnets de 5 nm de diamètre et de 25-40 nm de longueur sont formés quand NaOH est ajouté à 100 °C (a). Quand la température diminue à 60 °C, des nano-fils de CuO de diamètre variant de 8 à 40 nm et de longueur allant jusqu'à 1 µm, sont obtenus. A 25 °C, des nanocristaux filiformes de CuO de 140 nm de largeur et de 400-600 nm de longueur sont produits. Ces formes sont conservées à 2 °C mais les longueurs s'allongent jusqu'à 1,4 µm. La cinétique de croissance des nanostructures de CuO dépend donc de la température lors de l'addition de NaOH.

Les synthèses par méthode de précipitation ont tendance à conduire à l'obtention de nanoparticules agglomérées. Pour résoudre ce problème, Kumar *et al.* ont montré que la combinaison avec une autre méthode de synthèse, la sonochimie était efficace.⁶⁹ Pour cela, le sel $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est dilué dans l'eau déionisée ou dans un mélange de N,N-

diméthylméthanamide (DMF) et H₂O (10 %), puis la solution est irradiée sous ultra-sons à haute intensité sous argon pendant 3 h. Les résultats montrent qu'en excès de solvant organique comme le DMF, des nanoparticules de CuO de tailles allant de 2 à 6 nm, non agglomérées, sont obtenues. La méthode sonochimique est utilisée pour appliquer une énergie externe à la solution, empêchant l'agglomération des nanoparticules au cours de la synthèse.

2.3.3. Méthode par voie sol-gel

Les synthèses par voie sol-gel impliquent l'utilisation d'un précurseur en solution dans des conditions dites douces, autrement dit à basse température.⁷⁰ Une illustration de cette méthode est représentée sur la Figure I-15.

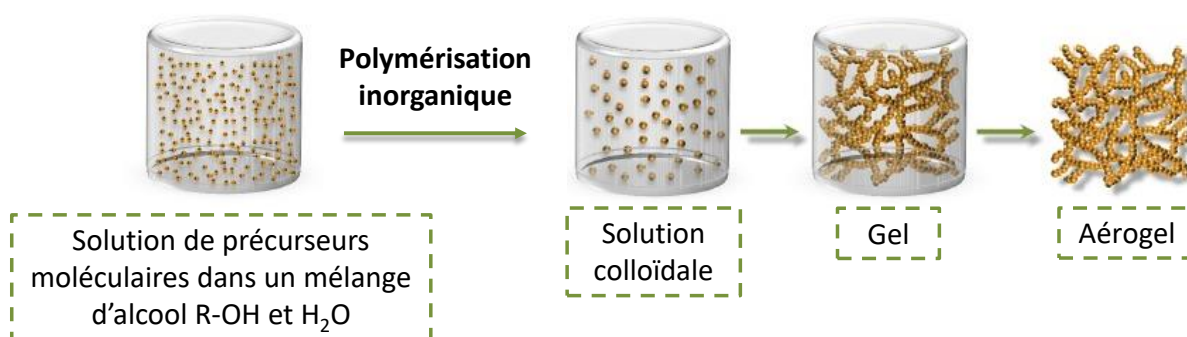
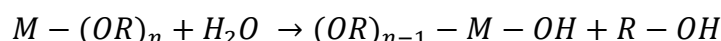


Figure I-15 : Schéma descriptif de la méthode sol-gel : la solution de départ contenant un précurseur moléculaire dissout dans un mélange de solvants (alcool/eau) polymérise pour obtenir une solution colloïdale de nanoparticules, qui va gélifier.

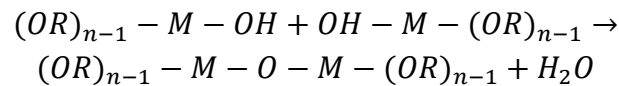
Il existe deux voies de synthèses sol-gel : par voie inorganique, qui emploie un sel métallique avec un solvant aqueux, ou par voie métallo-organique, obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.

Dans les deux cas, la réaction de polymérisation est initiée par hydrolyse (Equation I-6). Pour la voie organique, l'apport provient d'atomes d'oxygènes issus de molécules organiques ou par ajout d'eau. Pour la voie inorganique, l'hydrolyse se déclenche par changement de pH pour former des hydroxydes.



Equation I-6 : Réaction d'hydrolyse d'un groupe M-(OR)_n.

Cela permet la formation des groupes M-OH, puis la génération des liaisons M-O-M par condensation (Equation I-7). La succession de réactions hydrolyse-condensation à température ambiante prépare la formation de réseaux d'oxydes qui peuvent être traités thermiquement selon la nature du matériau souhaitée.⁷¹



Equation I-7 : Réaction de condensation du groupe $(OR)_{n-1} - M - OH$.

Un exemple de la voie organique est décrit par Siddiqui *et al.* en utilisant de l'acétate de cuivre (II) monohydraté $Cu(CO_2CH_3)_2 \cdot H_2O$ dissout dans une solution d'isopropanol ou d'éthanol à 60 °C.⁷² Après dissolution totale des ions Cu^{2+} , une solution d'éthylène glycol et d'acide citrique est ajoutée au mélange. Une agitation pendant 5 h à 60 °C conduit à un gel. Les nanoparticules de CuO sont obtenues par un traitement thermique sous air, à 600 °C pendant 2 h. Le choix du solvant organique, la concentration du sel et le ratio molaire entre l'éthylène glycol et l'acide citrique constituent des paramètres déterminants sur la cristallinité et la forme des nanoparticules. En particulier, l'emploi de l'isopropanol comparé à l'éthanol, mène à des cinétiques de croissance plus rapide, ce qui cause des défauts de structure, tel que la formation de défauts planaires qui limitent deux domaines cristallins ayant des orientations cristallographiques spécifiques.⁷³ Les défauts structuraux influencent également la conductivité d'un matériau. Par conséquent, les techniques de synthèse et les conditions de croissance peuvent fortement affecter les propriétés électriques du CuO.

2.4. L'approche organométallique

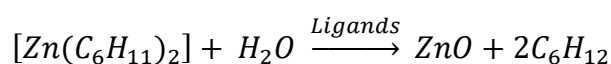
Comme nous avons pu le voir au cours de cette étude bibliographique, les approches de synthèses en voie liquide pour la formation de nanoparticules sont riches et variées. Avec la synthèse chimique organométallique, une autre voie s'est développée autour de la préparation de nanoparticules d'oxydes métalliques.¹⁶

2.4.1. Présentation de la synthèse organométallique

La stratégie de cette synthèse repose sur la sensibilité à l'air et à l'humidité des complexes organométalliques : ces précurseurs se décomposent rapidement au cours d'une réaction d'hydrolyse exothermique (parfois très exothermique) et conduite à température ambiante. Il en résulte la formation directe de nanoparticules d'oxydes métalliques dont la taille et la forme dépendent du contrôle de la cinétique de cette réaction. Pour ce faire, des ligands sont introduits dans le milieu réactionnel. D'autres paramètres influencent également la taille et la forme des nanoparticules comme la nature du complexe organométallique et du solvant, mais nous allons principalement nous intéresser aux impacts du ligand.

2.4.2. Influence du ligand

Le choix du ligand est important dans l'obtention des nanoparticules et de leurs propriétés finales. L'exemple des nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO, oxyde métallique développé depuis longtemps dans l'équipe NOS au LCC¹⁴⁻¹⁶, montre que l'exposition directe du complexe $[Zn(C_6H_{11})_2]$ en solution dans de l'air et sans ligand conduit à des nanoparticules de ZnO agglomérées sans aucune taille ni forme définie (Equation I-8).



Equation I-8 : Réaction de formation des nanoparticules de ZnO par hydrolyse contrôlée.

En présence de ligands, avec ou sans solvant, les nanoparticules de ZnO sont obtenues sous formes isotrope ou anisotrope en fonction de la concentration et de la nature des ligands. Des images TEM des nanoparticules sont présentées dans la Figure I-16. Les longues chaînes aliphatiques fonctionnalisées avec une amine terminale et/ou des acides carboxyliques jouent un rôle crucial dans l'obtention de nanoparticules d'oxydes métalliques aux dimensions et formes contrôlées.⁷⁵ Avec un solvant polaire tel que le THF, les nanoparticules de ZnO ont des formes sphériques alors qu'en l'absence de solvant, nous obtenons des nano-bâtonnets de ZnO. Nous pouvons observer que le mélange d'amines avec un acide carboxylique (images b et c) permet de contrôler la dispersion des nanoparticules, comparé à l'utilisation seule d'une amine. Également, les images (d-f) montrent que l'augmentation de la quantité du ligand OA conduit à des nano-bâtonnets dont le rapport d'aspect (longueur sur largeur) diminue. Selon la nature et la quantité du ligand, les morphologies des nanoparticules peuvent donc être contrôlées.

Pour suivre les interactions dynamiques entre la surface des nanoparticules et des ligands, la spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique puissante.⁷⁶ L'état de surface des nanoparticules de ZnO stabilisées par des amines portées par différentes chaînes aliphatiques a été caractérisé par RMN et une vue schématique de la surface des nanoparticules de ZnO basée sur ces observations est illustré sur la Figure I-17.⁷⁵

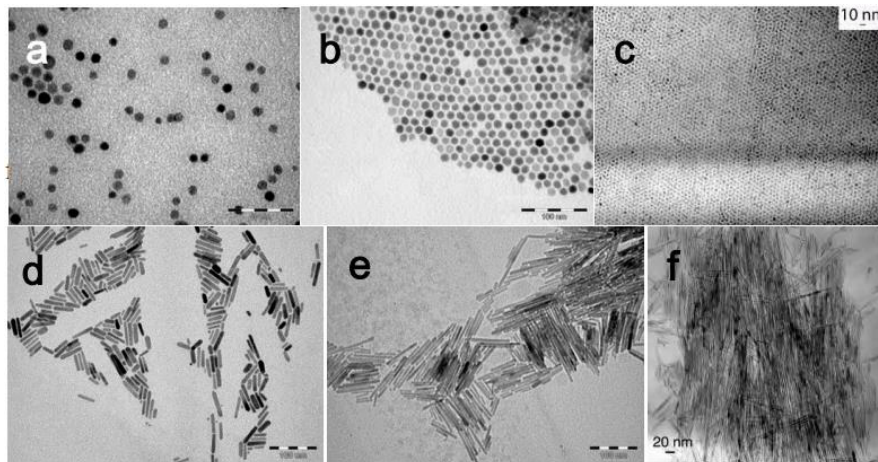


Figure I-16 : Images TEM de nanoparticules de ZnO synthétisées selon l'Equation I-8. Les nanoparticules isotropes sont obtenues dans du Tétrahydrofurane (THF) avec (a) 1 équivalent (eq.) d'octylamine (OA), (b) 1 eq. de dodécylamine (DDA) et 0,5 eq. d'acide oléique (OIAc) et (c) 1 eq. d'héxadécylamine (HDA) et 1 eq. OIAc. Les nanoparticules anisotropes sont obtenues en l'absence de solvant avec (d) 5 eq. d'OA, (e) 2 eq. d'OA et (f) 1 eq. d'OA.⁷⁷

Trois modes de coordination des ligands à la surface des nanoparticules de ZnO ont été déterminés. Le premier mode correspond à une forte interaction entre les amines et la surface des nanoparticules de ZnO (A). Le deuxième mode correspond à une faible interaction entre les amines et la surface des nanoparticules (D, E, F). Enfin le troisième, et le plus faible mode de coordination, correspond à la formation d'une deuxième couche de ligands par les amines autour des nanoparticules, qui sont tenues par les interactions de Van der Waals (G). Cette étude a également montré que des molécules piégées d'H₂O (B) et de THF (C) sont présentes à la surface et participent au réseau de liaisons hydrogènes à la surface de la nanoparticule. De plus, la stabilisation des nanoparticules de ZnO est dirigée par des équilibres thermodynamiques entre les ligands (D et H) associés à des constantes d'échanges (k). Ces travaux illustrent ainsi la complexité des processus intervenant à la surface des nanoparticules.

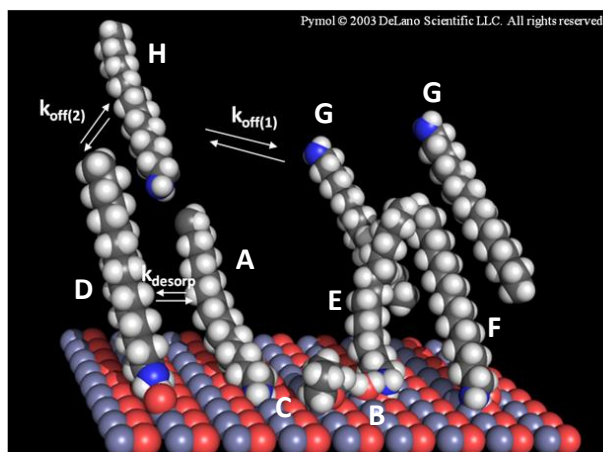


Figure I-17 : Illustration des interactions à la surface d'une nanoparticule de ZnO. Les molécules d'amine (A), H₂O (B), et THF (C) coordonnent aux ions Zn²⁺ ; Les hydrogènes du groupe amine se lient aux hydroxydes (D) et aux molécules d'H₂O à la surface (E) ; Les groupes amines coordonnent aux ions Zn²⁺ et créent une liaison hydrogène avec la molécule d'eau à la surface (F) deuxième couche de ligands (G) ; amines libres en solution (H).

Une autre caractéristique à noter concernant les ligands est leur aptitude à conduire à l'auto-organisation de nanoparticules. Par exemple, dans la publication de Pagès *et al.* l'utilisation d'amines et d'acides carboxyliques dans le THF ou le toluène conduit à l'organisation des nanoparticules de ZnO en supercristaux, par évaporation du solvant.⁷⁶

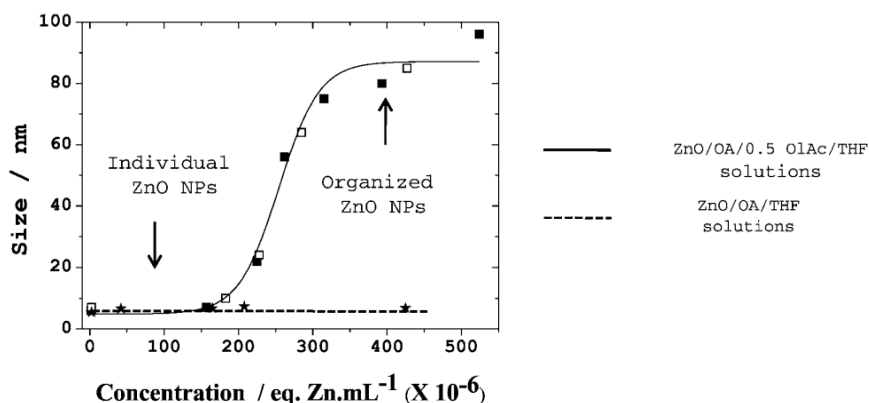


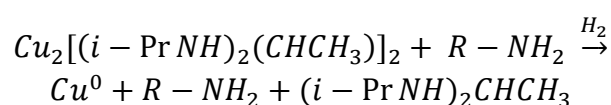
Figure I-18 : Graphique représentant la concentration en nanoparticules de ZnO en fonction de la taille des nano-objets. Les carrés noirs et blancs correspondent aux mesures de la solution ZnO/OA/0,5 OlAc/THF et les étoiles aux mesures de la solution ZnO/OA/THF.⁷⁶

La formation de supercristaux est suivie par DLS en mesurant la taille moyenne des nanoparticules en solution. Sur la Figure I-18, nous observons l'augmentation de la taille des nano-objets pour la solution contenant de l'acide carboxylique (OlAc), quand la concentration en ZnO augmente aussi. Si la solution ne contient pas d'acide, l'augmentation de la concentration en ZnO ne modifie pas la taille des nanoparticules. Suite à ces résultats,

un modèle « bicouche » a pu être mis en évidence grâce aux analyses de RMN pour comprendre la stabilisation des nanoparticules de ZnO en supercristaux.

2.4.3. Oxydation des nanoparticules de Cu

Bien qu'aucune synthèse de nanoparticules de CuO utilisant l'hydrolyse contrôlée selon l'approche organométallique n'ait été publiée avant 2017, des études sur l'oxydation des nanoparticules de Cu métalliques préparées selon la voie organométallique avaient été réalisées précédemment.⁷⁸⁻⁸⁰ Les nanoparticules sont synthétisées par hydrogénolyse, traitement par H₂ à 110 °C, d'un complexe d'amidinate de cuivre (I) Cu₂[(i-PrNH)₂(CHCH₃)₂]₂, stabilisées par des alkylamines R-NH₂ dans un solvant organique (Equation I-9).



Equation I-9 : Réaction de la formation des nanoparticules de Cu par hydrogénolyse, à 110 °C.

L'hydrogénolyse est une réaction au cours de laquelle une liaison covalente, ici Cu-N, est rompue par le dihydrogène. Les nanoparticules de Cu obtenues sont sphériques et possèdent une taille moyenne comprise entre 2 et 10 nm selon la quantité de ligands utilisées. Elles sont facilement oxydables quand elles sont exposées à l'air, à température ambiante.

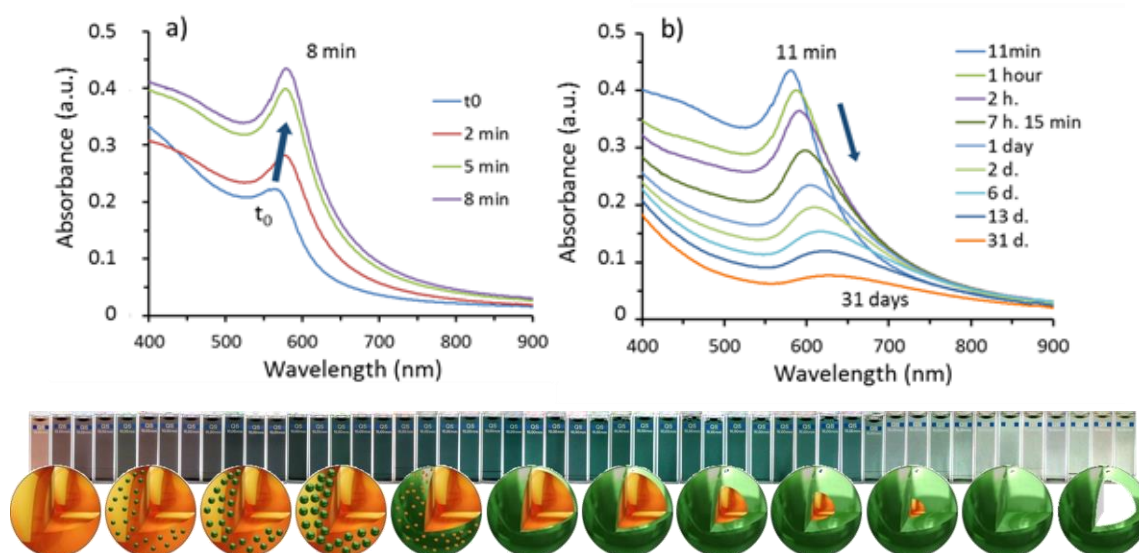


Figure I-19 : Spectre UV-visible des nanoparticules de Cu stabilisées par 0.1 eq. d'HDA et exposé à l'air dans le temps : a) entre 0 et 8 min et b) entre 11 min et 31 jours. c/ est un schéma représentant l'évolution de la coloration de la solution colloïdale au cours de l'oxydation. La nanoparticule de Cu (teinte orange) est oxydée en surface (teinte verte) jusqu'à un recouvrement totale du cœur métallique. Le cœur-coquille Cu-Cu₂O disparaît pour avoir une structure creuse (teinte blanche) de Cu₂O.⁸⁰

Cure *et al.* ont caractérisé l'évolution de la résonance plasmon de surface localisée par spectroscopie d'absorption UV-visible de solutions colloïdales de nanoparticules de Cu au cours du temps (cf. Figure I-19).⁸⁰ Ces auteurs ont observé qu'à t_0 , la bande d'absorption correspondant à la résonance plasmon de surface des nanoparticules de Cu est de 565 nm. Après 8 min d'exposition à l'air, la bande d'absorption est décalée à 580 nm, évoluant jusqu'à environ 630 nm après 1 mois d'exposition. De plus, la coloration des solutions colloïdales évolue visuellement dans le temps. Elle passe d'une teinte originale rouge, à des dégradés de violet, de vert pour finir incolore. Ces changements de couleur sont associés à une modification de la constante diélectrique du milieu environnant le cœur métallique induite par la présence de Cu_2O en surface des nanocristaux. Au cours de l'oxydation, le cœur métallique diminue au profit de la croissance de l'oxyde en surface, puis disparaît pour laisser place à une structure creuse de Cu_2O . En parallèle, la bande plasmon de surface localisée décroît en intensité, s'élargit et se décale vers les plus grandes longueurs d'onde. Les auteurs de l'étude ont montré que la quantité de ligands dans le milieu influence la cinétique d'oxydation des nanoparticules de Cu. La formation d'une coque complète de Cu_2O est décalée de 1 heure à 20 jours en augmentant la quantité d'HDA de 0,1 à 2 eq. Ces nanocristaux de Cu présentent donc une bonne résistance à l'oxydation, gouvernée par la quantité de ligands entourant les nanoparticules.

2.5. Résumé et problématiques de recherches

Les nanoparticules de CuO sont des oxydes métalliques semi-conducteurs sujets à d'intenses recherches liées à de nombreuses applications (cellules solaires,⁸¹ batteries lithium-ions,⁸² supercondensateurs,⁸³ capteurs,⁸⁴ photodétecteurs,⁸⁵ catalyse⁸⁶). Dans cette seconde partie de chapitre, nous avons ainsi vu que les défauts de structure du CuO déterminent la conductivité électrique du matériau final. Dans le cas des capteurs de gaz, les tailles et formes des nanostructures de CuO modifient également la résistivité des matériaux, ce qui altère la détection d'espèces chimiques. Nous pouvons donc constater que les nanoparticules de CuO peuvent présenter des propriétés très variables et modulables en fonction des applications souhaitées.

C'est cependant la préparation des nanoparticules qui détermine leurs propriétés finales : le mécanisme de nucléation/croissance est associé à la formation des nanoparticules par la synthèse chimique et l'utilisation de stabilisants lors de la synthèse permet de contrôler la taille, la forme et la structure des nanoparticules. En voie liquide, les synthèses hydrothermales, par précipitation et sol-gel permettent l'obtention de nanoparticules aux caractéristiques maîtrisées mais requièrent cependant plusieurs étapes de préparation avant d'avoir le matériau final cristallisé.

L'originalité de la voie organométallique se base sur **la formation directe de nanoparticules à température ambiante**. Ce point souligne l'importance du **choix du précurseur organométallique** pour la synthèse, qui en plus de fournir le métal, participe à la **stabilisation** des nanoparticules. De plus, l'ajout de **ligands** permet de stabiliser les nanoparticules et de contrôler lors de la croissance, leur taille, leur forme ainsi que leur dispersion. Le solvant intervient également dans la couche de stabilisation des nanoparticules. Tous ces éléments interagissent avec la surface de l'oxyde métallique ou du métal, générant un système complexe aux dynamiques multiples.

Bien que de nombreuses nanoparticules synthétisées par cette voie (ZnO,^{14,15,75,76,87-89} SnO₂,^{58,59} Fe_xO_y,^{90,91} Cu,⁷⁸⁻⁸⁰ Ag⁹²) aient été étudiées, les nanoparticules de CuO restent encore méconnues. Basée sur des travaux préliminaires, la synthèse organométallique des nanoparticules de CuO a été développée à partir du complexe d'amidinate de cuivre, précurseur qui a déjà été utilisé pour la synthèse des nanoparticules de Cu. La compréhension et la connaissance de l'état de surface des nanoparticules de CuO étant nécessaire pour l'assemblage avec l'Al, l'objectif est donc de maîtriser les propriétés finales des nanothermites à partir de la synthèse des nanoparticules de CuO.

3. Conclusion et objectifs

Ce travail de thèse se construit donc autour de cet objectif : partir de briques élémentaires (complexe organométallique) pour former **les nanoparticules de CuO**, connaître leur **état de surface** et préparer un **nanocomposite** à base de nanoparticules de CuO synthétisées et d'Al. Les enjeux sont de contrôler les **performances énergétiques** de la nanothermite en ayant une compréhension des réactions chimiques liées à la synthèse initiale. Ces travaux sont donc présentés en trois parties :

- Chapitre 2 : Synthèse organométallique des nanoparticules de CuO

Une partie sera consacrée à la synthèse optimisée du complexe d'amidinate de cuivre, précurseur de la synthèse des nanoparticules de CuO. Nous étudierons ensuite les différences de structures, de morphologies et de tailles des nanoparticules de CuO synthétisées selon deux voies différentes, sous air ambiant et sous atmosphère d'oxygène. L'influence des paramètres des synthèses (concentration du précurseur, du ligand, du solvant...) sur les nanoparticules de CuO sera présentée et les mécanismes de formation seront étudiés.

- Chapitre 3 : Interactions entre ligands et nanoparticules de CuO

L'état de surface des nanoparticules de CuO sera mis en évidence à partir des études spectroscopiques de RMN et d'infra-rouge (IR). Afin d'approfondir la compréhension des affinités chimiques entre les ligands et la surface de CuO, les travaux réalisés à l'Université du Texas à Dallas (UTD) seront présentés. De plus, une étude par spectroscopie IR des interactions sur les nanoparticules de CuO déposées sur des surfaces (dioxyde de silicium, SiO₂, et alumine, Al₂O₃) sera décrite.

- Chapitre 4 : Etude de la structure et des propriétés énergétiques de nanocomposites Al/CuO à partir des nanoparticules de CuO synthétisées

Cette partie se consacrera, en premier lieu, à la caractérisation physico-chimique des nanoparticules avant la préparation de la nanothermite. Les assemblages préparés à partir des deux types de nanoparticules de CuO seront caractérisés thermiquement et comparés à un assemblage de nanoparticules commerciales. Une étude plus approfondie comprenant des caractérisations de type ATG, DSC et spectrométrie de masse sera appliquée à l'influence des ligands des nanoparticules de CuO dans le mélange Al/CuO. Une deuxième partie portera sur les travaux d'optimisation des nanothermites à base de CuO synthétisées ainsi que de nouvelles caractérisations thermiques et structurales. Les résultats préliminaires d'intégration sur dispositif par la technique d'impression jet d'encre, obtenus avec des nanoparticules de CuO_{com} seront présentés.

Chapitre 2 :
Synthèses et caractérisations des
nanoparticules de CuO à partir d'un
complexe d'amidinate de cuivre

Le chapitre bibliographique a dressé les objectifs de ces travaux de thèse. Par ordre chronologique, la première étape consiste à synthétiser les nanoparticules de CuO. Pour cela, le choix du précurseur organométallique s'est basé sur les précédents travaux de la synthèse de nanoparticules de CuO et de Cu. Le complexe d'amidinate de cuivre y est introduit et présenté. Bien que déjà décrite dans ses fondements, la synthèse du précurseur a été optimisée avant de développer la synthèse des nanoparticules. Cette partie est une étude des paramètres expérimentaux influençant les dimensions et les formes des nanoparticules. Dans cet objectif, les réactifs sont testés dans différentes atmosphères afin d'en extraire les informations relatives à leur rôle dans la croissance des nanoparticules. Enfin une dernière partie portera sur les comparaisons de formation et de structure des nanoparticules à travers les analyses effectuées.

1. Synthèse du complexe d'amidinate de cuivre

1.1. Introduction

En 2003, Roy G. Gordon et son groupe publient leurs travaux sur la synthèse et la caractérisation d'amidinate métalliques, espèces stables thermiquement, volatiles et réactives.⁹³ Ces complexes ont été conçus pour des procédés de dépôts de couches minces, appelés communément ALD (*Atomic Layer Deposition*) qui, contrairement au dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*), s'adapte aux surfaces rugueuses. La technique ALD permet de contrôler l'épaisseur du film à l'échelle du nanomètre tout en permettant d'obtenir une monocouche conforme pour des applications en micro-électronique et catalyse.⁹⁴⁻⁹⁷

La structure du complexe se construit autour du métal. Le ligand, l'amidine (Amd), est substituée par des groupements R et R' assez encombrant qui permettent d'augmenter la volatilité du complexe. La Figure II-1 représente le ligand Amd bidenté, signifiant que les deux atomes d'azotes peuvent se lier au cation métallique.

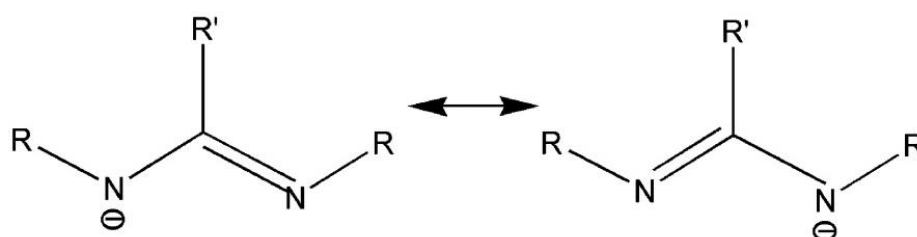


Figure II-1 : Ligand *N,N'*-dialkyl-2-alkyl amidine bidenté sous ses deux formes mésomères à l'équilibre.⁹³

Le complexe d'amidinate a été synthétisé avec de nombreux métaux de degré d'oxydation 1 comme le Cu et l'Ag, de degré 2 (Mn, Fe, Co, Ni) et de degré 3 (Ti, V, La^{93,96,98}). En particulier, une étude a fourni plusieurs complexes d'amidinates de cuivre (I) substitué avec différents groupes R et R', comparant leur stabilité thermique et leur efficacité en tant que précurseur en ALD.⁹⁹ Cependant, les paramètres de stabilité et de volatilité du complexe sont peu intéressants pour notre utilisation. Il fut employé pour la première fois par voie organométallique, pour la synthèse de nanoparticules de Cu au cours du travail de thèse de J. Cure.⁷⁸ Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, le ligand présent dans la sphère de coordination du métal, *i.e.* l'Amd, peut intervenir dans la stabilisation des nanoparticules lors de la décomposition du précurseur. La réactivité du complexe dans diverses conditions atmosphériques et thermiques est recherchée pour la synthèse de nanoparticules.

1.2. Réactions chimiques et caractérisation RMN du proton

Le choix du complexe s'est orienté vers le N,N'-diisopropylacétimidinate de cuivre (I) (noté CuAmd), complexe identique à celui utilisé pour la synthèse de nanoparticules de Cu.⁸⁰ La synthèse, initialement modifiée, se déroule en deux étapes principales, représentée par les réactions chimiques de la Figure II-2.

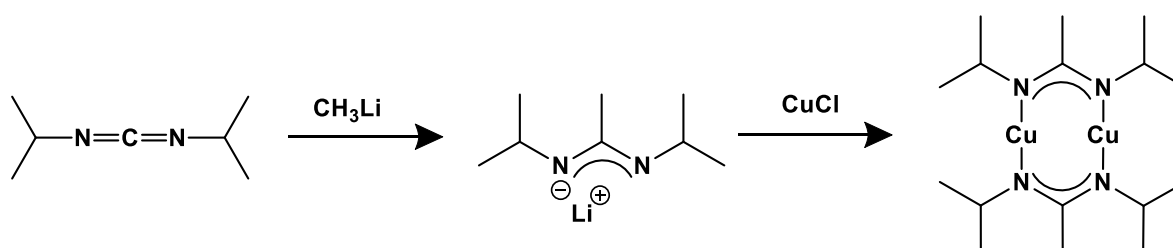


Figure II-2 : Synthèse du CuAmd en deux étapes : addition nucléophile du méthyllithium (CH_3Li) sur le carbodiimide puis addition du chlorure de cuivre (I) (CuCl) sur le carbodiimide déprotoné.

La première étape est l'addition nucléophile du CH_3Li sur le carbone central. Ceci entraîne la déprotonation des azotes du carbodiimide. La seconde étape consiste en l'addition du CuCl . Le précipité résultant de ce mélange est récupéré pour en extraire, par filtration avec du pentane, les cristaux du précurseur. La dernière étape, nécessaire pour purifier le produit final, est une sublimation conduisant à l'obtention de cristaux blancs et un rendement de 70 %. Le complexe d'amidinate de cuivre est obtenu sous la forme dimère et analysé par spectroscopie RMN du proton ^1H . La Figure II-3 montre le spectre RMN ^1H du complexe CuAmd.

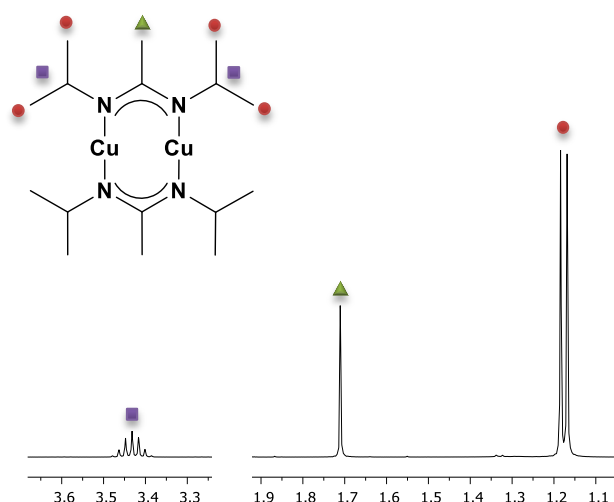


Figure II-3 : Sélection de zones du spectre RMN ^1H réalisé dans le toluène $-d_8$ du CuAmd.

Les signaux correspondant aux protons de la molécule sont représentés par les formes colorées : le doublet ($\delta = 1,17$ ppm) représente les CH_3 des groupements isopropyles (noté ^iPr), le singulet ($\delta = 1,71$ ppm) le CH_3 du méthyl et enfin le quintuplet ($\delta = 3,43$ ppm) les CH du groupement ^iPr . Aucun signal supplémentaire ne figure sur le spectre, indiquant l'obtention d'un produit pur.

1.3. Optimisation de la synthèse

La synthèse de ce précurseur est délicate en raison de sa grande sensibilité et réactivité à l'oxygène. De ce fait, l'eau réagit avec CH_3Li pour former un sel d'hydroxyde de lithium (LiOH) et du méthane (CH_4). L'eau est également attaquée par le carbodiimide déprotoné, ce qui produit la molécule d'Amd stabilisée, comme le montre la Figure II-4.

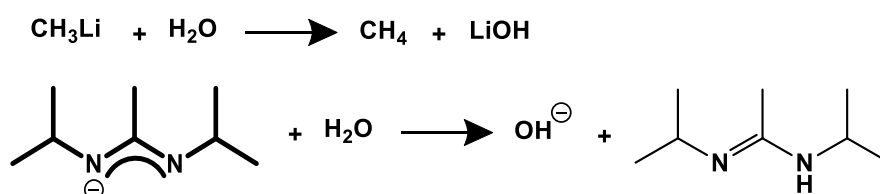


Figure II-4 : Réactions chimiques entre l'eau et CH_3Li puis entre l'eau et le carbodiimide déprotoné.

Ces réactions néfastes interviennent durant la synthèse ce qui impacte le rendement final. Afin d'éviter la contamination sur le produit final, deux phases d'optimisations ont été mises en place lors de la synthèse. Premièrement, l'étape de recristallisation, qui se produit post-synthèse, permet d'éliminer ces impuretés en diluant le produit final dans une très faible quantité de pentane. Placée dans un milieu froid autour de $0\text{ }^\circ\text{C}$, la solution recristallise et par filtration, les cristaux sont récupérés et caractérisés. C'est une méthode de purification qui repose sur la différence de solubilité entre le produit et ses impuretés dans un solvant. La Figure II-5 compare les spectres RMN ^1H du complexe avant et après recristallisation.

Les signaux situés autour du singulet ($\delta = 1,79$ et $1,67$ ppm) et autour du doublet ($\delta = 1,22$, $1,13$ et $1,11$ ppm) représentent des impuretés difficilement attribuables. Après recristallisation, les signaux ont disparu, excepté celui à $1,22$ ppm, améliorant la pureté du produit. Après cette étape supplémentaire, le rendement diminue d'environ 40 à 50% du rendement initial, pour un rendement final de 10 à 20% . Pour l'augmenter, la deuxième optimisation consiste à changer les rapports molaires entre les réactifs de départ. Initialement, il y a une équivalence molaire de $1:1,2:1$ entre le carbodiimide, le CH_3Li et le CuCl , signifiant que le CH_3Li est en excès. Le ratio a été modifié à une équivalence pour tous les réactifs. Un rendement de 50% a été obtenu avant recristallisation, au lieu d'une

moyenne de 24 %. Après purification, le rendement final est de 37 % pour la synthèse optimisée alors qu'il est de 12 % pour la synthèse initiale. D'avantages de travaux sont nécessaires pour améliorer le rendement final.

Après recristallisation

Avant recristallisation

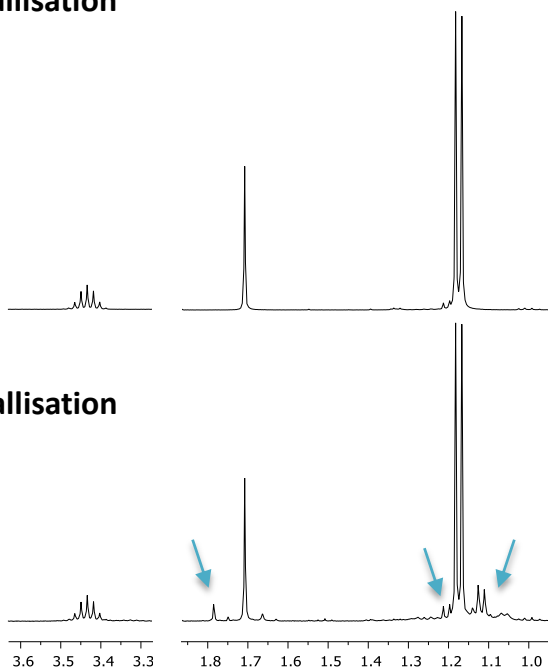


Figure II-5 : Sélection de zones du spectre RMN ^1H réalisé dans le toluène $-d_8$ du CuAmd avant et après recristallisation.

2. Synthèse des nanoparticules de CuO : développement de deux voies de synthèses

La synthèse des nanoparticules de CuO s'est construite en plusieurs étapes. Une fois le précurseur choisi, le complexe d'amidinate de cuivre (I) synthétisé au préalable, il faut sélectionner le ligand. Le choix s'est dirigé vers une amine à chaîne aliphatique possédant huit carbones, l'octylamine (OA) mentionnée dans le chapitre précédent et utilisée fréquemment lors de synthèses de nanoparticules.^{75,100,101} D'aspect liquide à température ambiante, l'OA peut donc être utilisée comme solvant dans la synthèse afin d'avoir une phase homogène lors de la préparation du mélange réactionnel. A partir de cette solution préparée en milieu inerte, deux voies de synthèses sont développées mêlant hydrolyse et oxydation d'une part ou uniquement de l'oxydation, d'autre part (Figure II-6).

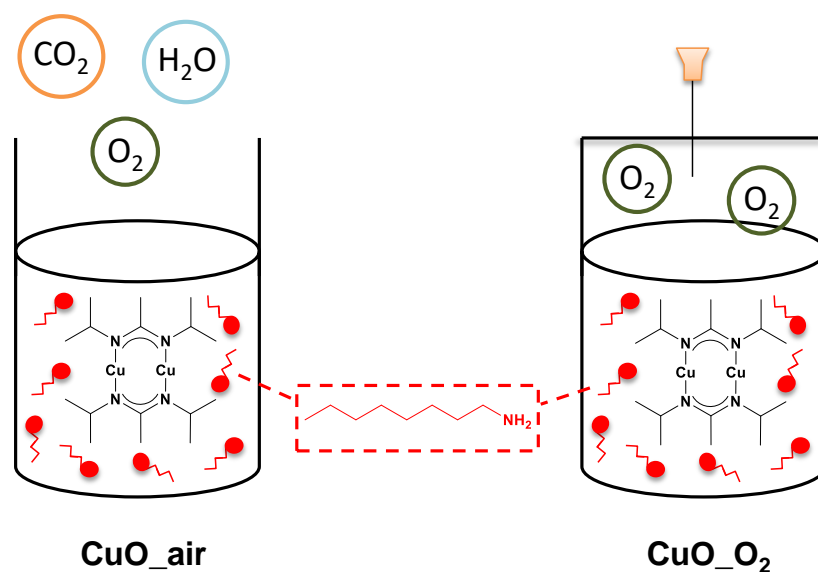


Figure II-6 : Schéma représentant deux solutions de CuAmd et OA (molécule rouge): le mélange de gauche est exposé à l'air ambiant formant des nanoparticules de CuO appelé **CuO_{air}**. Le mélange de droite est sous atmosphère confinée d'oxygène, produisant des nanoparticules de CuO appelé **CuO_{O₂}**.

D'un côté nous avons une hydrolyse/oxydation à l'air ambiant de la solution contenant le précurseur et le ligand. De l'autre côté, c'est une oxydation effectuée dans une atmosphère fermée. Les nanoparticules de CuO formées sont appelées sous les noms de **CuO_{air}** pour la synthèse à l'air et **CuO_{O₂}** pour l'oxydation contrôlée. Dans les sections suivantes, les influences des conditions expérimentales de la synthèse de CuO_{air} et CuO_{O₂} sont explorées afin d'étudier leur impact sur la forme et la taille des nanoparticules. Une introduction à la représentation bidimensionnelle des tailles des nanoparticules est donnée au préalable.

2.1. Introduction à l'analyse par représentation en 2D

Quelle que soit la synthèse et la composition, les nanoparticules requièrent une caractérisation complète de leurs tailles et de leurs formes. Une des techniques fréquemment utilisées est la Microscopie Electronique en Transmission (MET) qui fournit des images de nanoparticules permettant de remonter aux dimensions et de définir les morphologies grâce à un logiciel de type ImageJ.¹⁰² Lorsque des nanoparticules ont des formes de nano-bâtonnets, le diamètre et la longueur moyenne se calculent en fonction des tailles mesurées et relevées sur les images. L'hypothèse faite est donc que la longueur et la largeur des nanoparticules ne sont pas reliées, on parle de corrélation forte ou faible entre ces deux paramètres. L'évolution de ce rapport en fonction du temps ou d'autres facteurs, permet de remonter à des informations relatives à la formation des nanoparticules, durant la nucléation et la croissance.¹⁰³

Ainsi, nous avons utilisé une analyse statistique plus poussée et mise en place pour étudier la distribution en tailles et en formes des nanoparticules à partir d'une représentation 2D. Cet outil permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la corrélation longueur/largeur des nano-objets. Un exemple d'un graphe en 2D est représenté sur la Figure II-7.

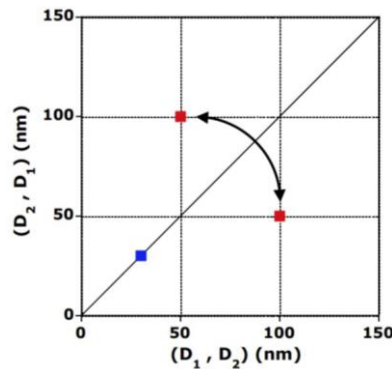


Figure II-7 : Représentation des tailles de deux nanoparticules en 2D. Le carré bleu correspond à une particule isotrope avec une taille autour de 40 nm ($D_1 = D_2$). Un nano-bâtonnet d'une longueur (D_1) et largeur (D_2) de 100 et 50 nm respectivement, est associé aux carrés rouges placés de chaque côté de la médiane.

Chaque particule est caractérisée par deux tailles, D_1 correspondant à la longueur et D_2 à la largeur, situées sur chaque axe perpendiculaire. Sur un même graphe, D_1 est tracé en fonction de D_2 et D_2 en fonction de D_1 . La particule isotrope ($D_1 = D_2$) est logiquement localisée sur la diagonale alors que la particule anisotrope apparaît sur le graphe 2D par deux points ayant pour coordonnées ($D_1 = x$ et $D_2 = y$) et ($D_2 = x$ et $D_1 = y$). Le rôle de ce graphe est de visualiser la répartition en taille des populations et leurs tendances à être isotropes ou anisotropes.

Afin d'identifier numériquement les différentes populations et d'obtenir leurs statistiques, une analyse multivariée a été réalisée à partir des tailles mesurées avec le logiciel R et l'option mixmod. L'hypothèse formulée est que les données suivent la densité de probabilité gaussienne pour donner les caractéristiques des populations (nombre en pourcentage, longueurs et largeurs moyennes, distribution en taille, valeur de la corrélation). Le facteur de corrélation est égal à 0 quand deux variables sont totalement indépendantes et égal à 1 quand elles sont reliées l'une à l'autre. Cependant la forme, le volume et l'orientation des différentes populations n'ont pas été pris en compte dans les calculs du logiciel et le nombre maximal de populations est fixé par l'utilisateur.

Les tailles des nanoparticules mesurées sur les images obtenues par le MET vont permettre d'une part, de construire la représentation en 2D pour chaque échantillon et

d'autre part, d'obtenir les informations relatives aux différentes populations grâce à l'analyse multivariée.

2.2. Sous air ambiant : étude des conditions expérimentales

La synthèse décrite auparavant se présente ainsi : le précurseur CuAmd est mélangé à l'OA, repose selon un temps de maturation avant d'être exposé à l'air, pour une durée contrôlée (voir Figure II-8).

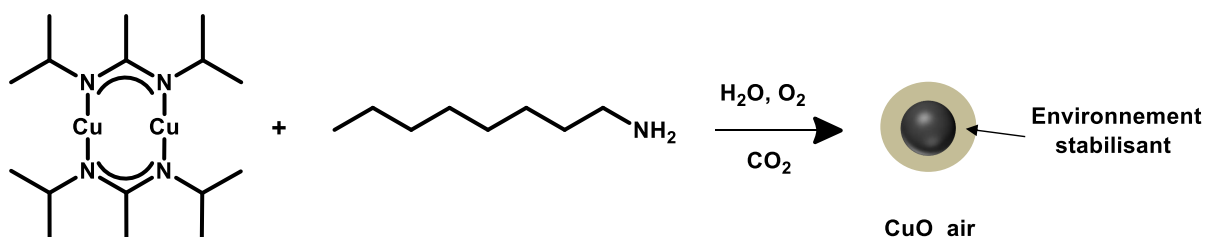


Figure II-8 : Synthèse des nanoparticules CuO_{air} par hydrolyse/oxydation à l'air ambiant en présence du précurseur CuAmd et de l'OA. La nanoparticule de CuO_{air} est entourée d'une couche stabilisante de ligands.

Les nanoparticules CuO_{air} obtenues sont analysées au MET, fournissant des clichés servant à mesurer les objets nécessaires à la représentation 2D et aux statistiques des différentes populations présentes dans l'échantillon.

2.2.1. Influence du rapport molaire entre les réactifs

Un minimum de 8 équivalent (eq.) d'OA est nécessaire pour obtenir une phase homogène lors du mélange avec le CuAmd. Dans l'intention de comparer un rapport molaire plus faible entre les réactifs de la synthèse, du THF est ajouté pour parvenir à une solubilisation du CuAmd. Les différentes synthèses variant les conditions expérimentales sont répertoriées dans le Tableau II-1 complétées par les analyses des nanoparticules de CuO de la Figure II-9.

N° échantillon	CuAmd/OA (eq.)	CuAmd/THF (eq.)
S1	1/2	1/100
S2	1/2	1/500
S3	1/2	1/1000
S4	1/8	Pas de THF
S5	1/8	1/100
S6	1/8	1/500
S7	1/8	1/1000

Tableau II-1 : Récapitulatif des conditions de synthèses variables pour la préparation des nanoparticules de CuO_{air}.

Nous pouvons observer sur la Figure II-9 les images de MET et leurs représentations 2D. Le cliché S1 montre des nanoparticules aux dimensions et à la distribution en taille relativement plus larges que les clichés S2 et S3. De plus les formes des nanoparticules de S1 ne sont pas clairement définies alors que pour les clichés S2 et S3, les nanoparticules présentent des morphologies plus arrondies. Ces deux tendances se retrouvent sur les nanoparticules des images S5 à S7. De très petites particules sont mêmes observées sur l'image de l'échantillon S7. La photo du MET S4 se distingue des autres images par des particules aux tailles et aux formes très similaires. Celles-ci adoptent une forme que nous nommons « grain de riz ».

Les représentations 2D permettent d'aller plus loin dans les observations apportées aux images de MET. En effet les échantillons S1 et S5 présentent une distribution en taille allant de 3 à 15 nm. Les points ont tendance à être plus disperser de part et d'autre que ceux des représentations de S2, S3, S6 et S7. Par ailleurs ces échantillons ont une répartition en taille plus étroite. Parmi eux, S3 et S7 se distinguent par la forme sphérique du nuage de points, suggérant que les nanoparticules sont plus isotropes que dans les autres échantillons. Cette observation peut s'appliquer également pour S4. Visuellement, nous observons que lorsque la quantité de THF augmente, la taille des nanoparticules diminue et devient plus homogène quelle que soit la quantité d'OA utilisée.

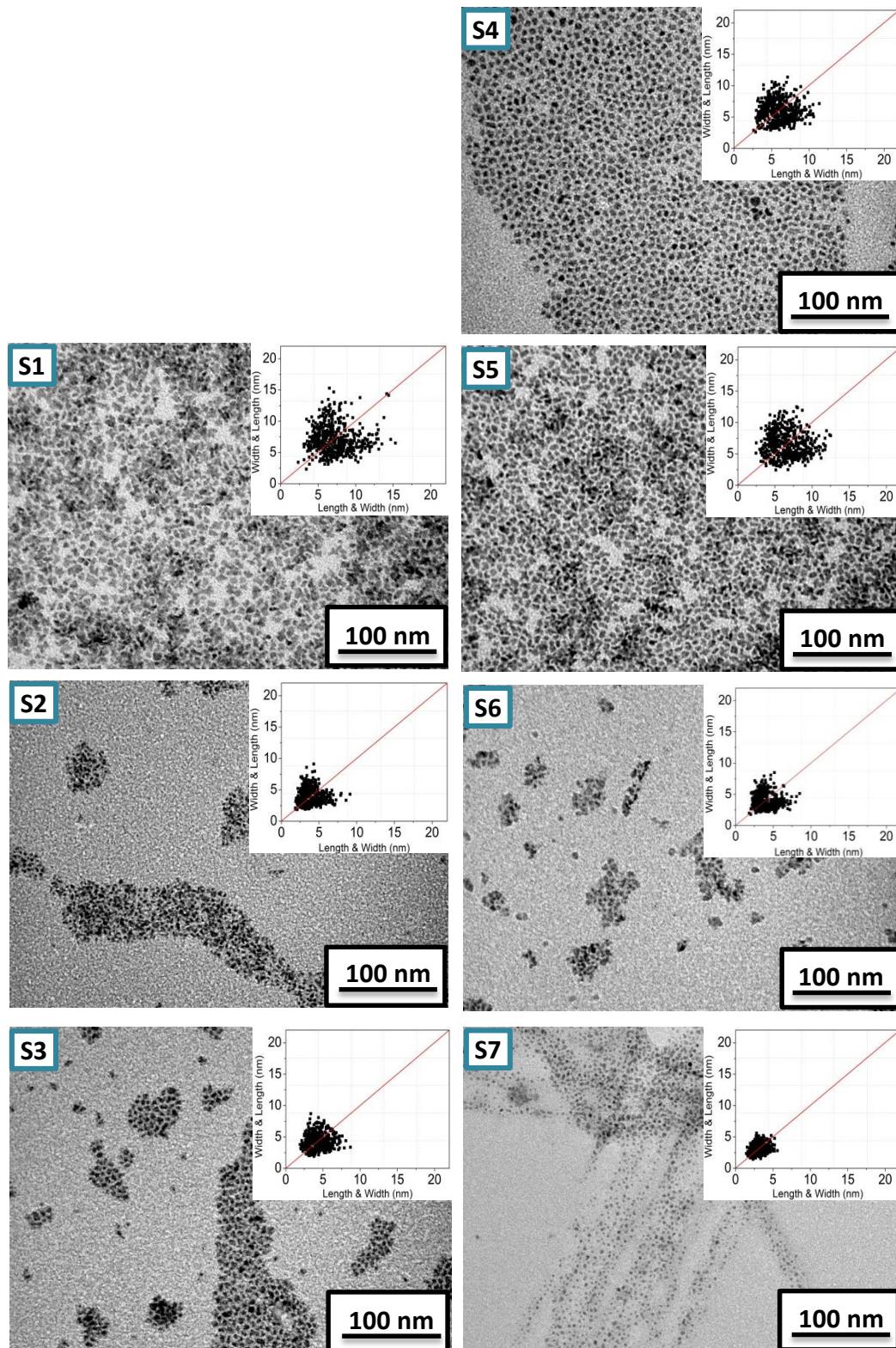


Figure II-9 : Images MET des échantillons S1-S7 accompagnées de leur représentation 2D.

A partir des mesures des nanoparticules, des analyses multivariées sont réalisées en fixant le nombre de sous-population à 1. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau II-2 et sur les graphes de la Figure II-10.

N° échantillon	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Corrélation
S1	8,5 ± 2,1	5,9 ± 1,5	0,51
S2	4,5 ± 1,2	3,2 ± 0,7	0,58
S3	5,0 ± 1,1	3,7 ± 0,9	0,54
S4	7,0 ± 1,4	5,0 ± 1,2	0,56
S5	5,5 ± 1,7	3,4 ± 1,0	0,59
S6	4,7 ± 1,1	3,3 ± 0,8	0,50
S7	3,5 ± 0,7	2,7 ± 0,5	0,57

Tableau II-2: Analyse multivariée des représentations 2D des images MET de la Figure II-9 obtenues en utilisant le programme R (package Rmixmod). Le nombre de sous-population a été fixé à 1.

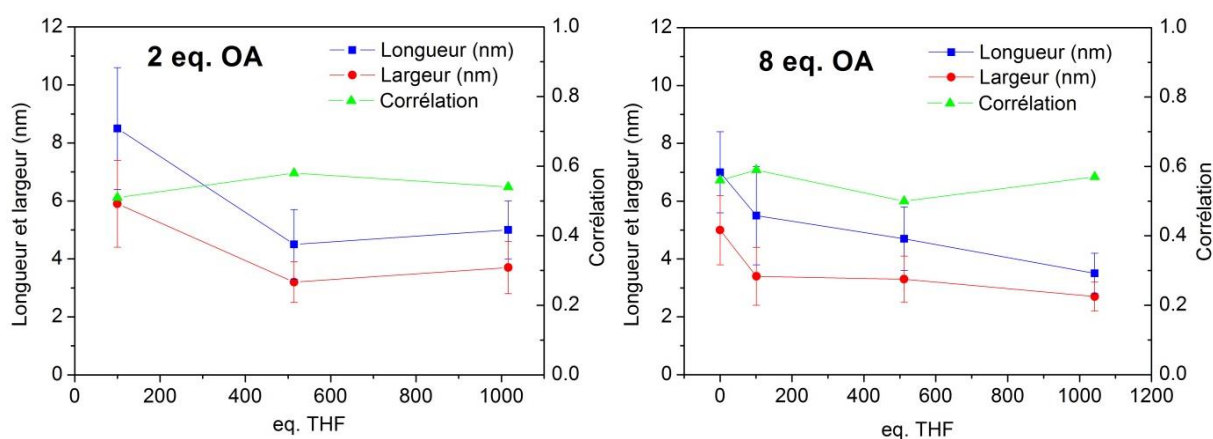


Figure II-10 : Graphes représentant les longueurs et largeurs moyennes, ainsi que les facteurs de corrélation en fonction des eq. de THF pour 2 eq. (S1-S3) et 8 eq. (S4-S7) d'OA. Les données sont issues du Tableau II-2.

Cette analyse multivariée confirme que l'augmentation de la quantité de THF entraîne une diminution en taille des nanoparticules qui, de plus, deviennent de plus en plus isotropes (illustré par le rapprochement des carrés bleu et ronds rouge) et ce pour 2 et 8 eq. d'OA. En l'absence de THF et pour 8 eq. d'OA (échantillon S4) la taille moyenne des nanoparticules est supérieure à celle des échantillons contenant du THF. Notons que dans le cas du traitement imposant une unique population de nanoparticules, les valeurs de la corrélation sont sensiblement les mêmes pour tous les échantillons et sont comprises entre 0.59 et 0.50. Ces résultats intermédiaires suggèrent que les valeurs des longueurs et des largeurs moyennes des nanoparticules ne correspondent pas à une seule population. Une nouvelle analyse multivariée fixant le nombre de sous-population à 2 a alors été menée. Les résultats sont présentés dans les Figure II-11 et II-12.

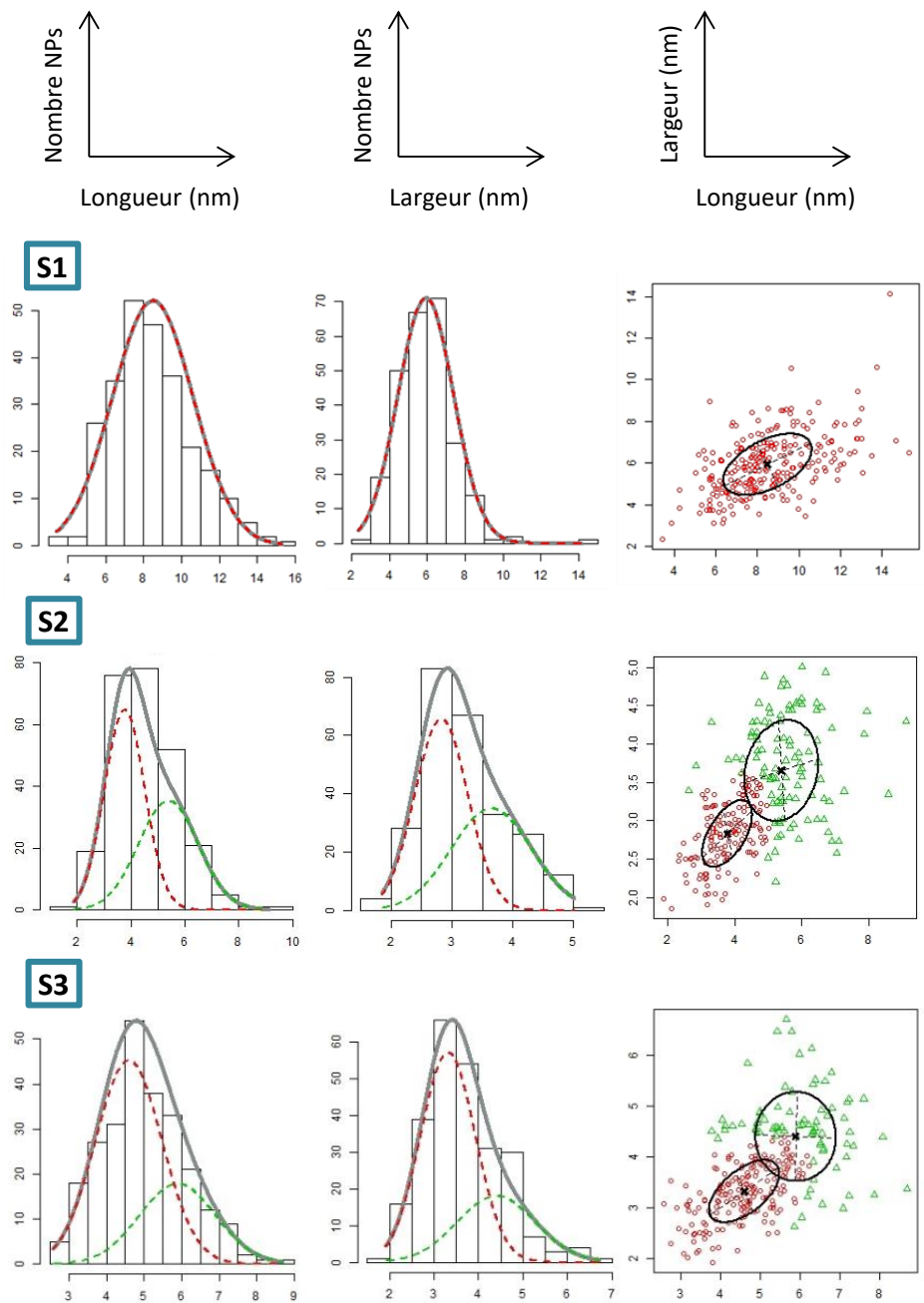


Figure II-11 : Répartition des nanoparticules des échantillons S1-S3 pour un nombre de sous-population fixé à 2. Les histogrammes représentent les distributions en taille, selon la densité de probabilité gaussienne, des longueurs et largeurs de chaque sous-population. Les figures sont issues du logiciel R.

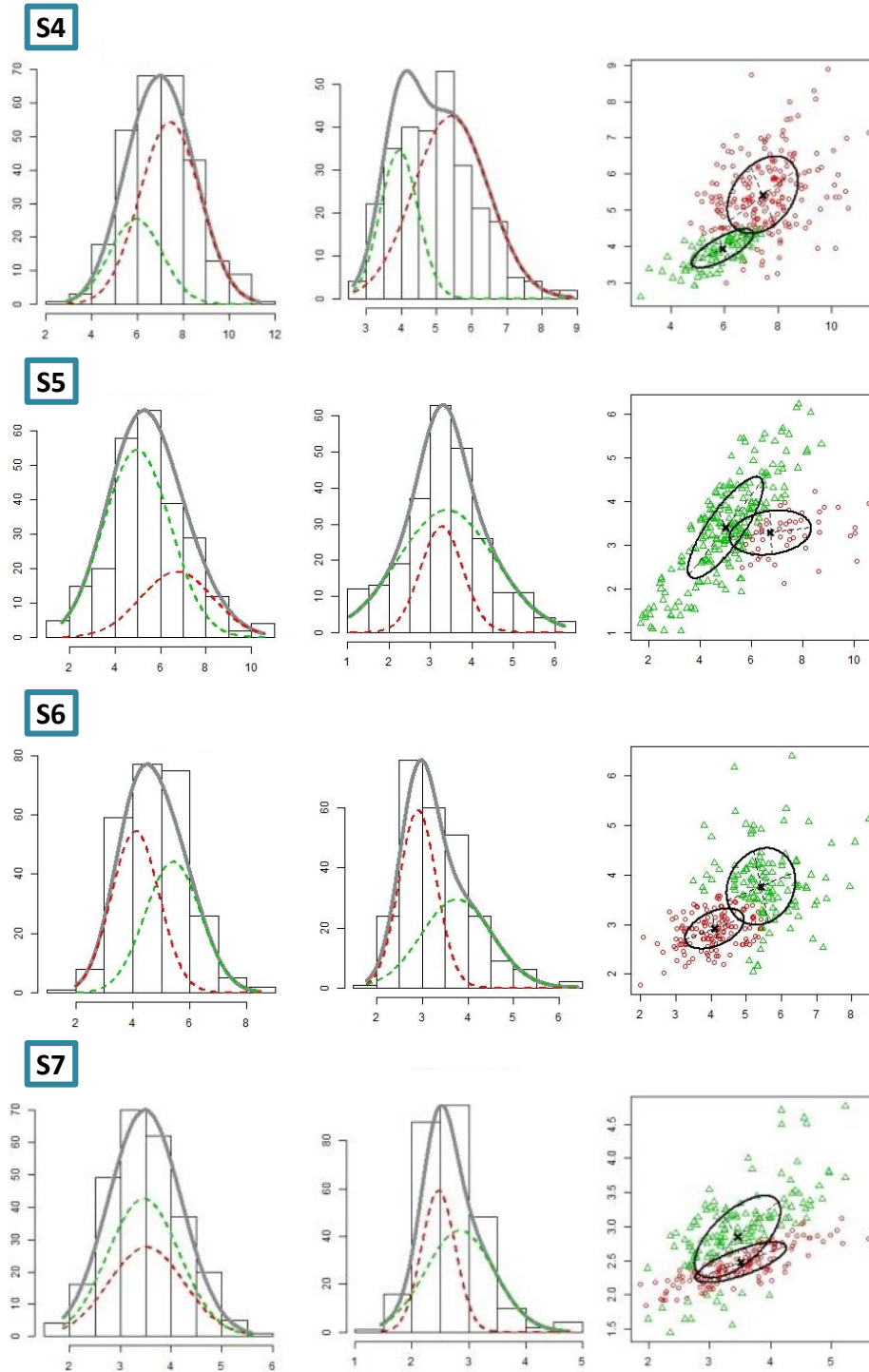


Figure II-12 : Répartition des nanoparticules des échantillons S4-S7 pour un nombre de sous-population fixé à 2. Les histogrammes représentent les distributions en taille, selon la densité de probabilité gaussienne, des longueurs et largeurs de chaque sous-population. Les figures sont issues du logiciel R.

Les Figure II-11 et II-12 présentent les résultats des calculs en fixant le nombre de sous-populations à 2. Pour l'échantillon S1, le calcul a convergé avec une seule population de

nanoparticules, indiquant que ce modèle à une population est le plus adapté. Pour les autres échantillons, nous observons que les deux sous-populations sont réparties en deux groupes dont les tailles sont sensiblement différentes, bien que proches, mais avec des valeurs de corrélation divergentes. C'est donc ce dernier paramètre qui les distingue fortement.

D'une façon générale, la diminution de la taille moyenne ainsi que la tendance à obtenir des objets de plus en plus isotropes, dont la distribution devient plus étroite lorsque la quantité de THF s'accroît, sont retrouvées dans ces résultats. Au moment de la nucléation, la dilution des réactifs dans le milieu favorise la formation de nombreux germes de croissance. Les quantités molaires de réactifs étant constantes, la taille finale des nanoparticules est donc plus petite.

Les données issues de l'analyse multivariée sont répertoriées dans le Tableau II-3 et présenté sous forme graphiques dans la Figure II-13.

N° échantillon	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Population (%)	Corrélation
S1	8,5 ± 2,1	5,9 ± 1,5	100	0,51
	x	x	x	x
S2	3,8 ± 0,8	2,8 ± 0,4	55	0,57
	5,4 ± 1,1	3,7 ± 0,7	45	0,16
S3	4,6 ± 0,9	3,3 ± 0,6	69	0,58
	5,9 ± 1,0	4,4 ± 0,9	31	0,01
S4	5,9 ± 1,2	3,9 ± 0,5	29	0,75
	7,4 ± 1,3	5,4 ± 1,1	71	0,35
S5	5,0 ± 1,5	3,4 ± 1,2	74	0,82
	6,8 ± 1,6	3,3 ± 0,5	26	0,20
S6	4,1 ± 0,8	2,9 ± 0,4	51	0,45
	5,4 ± 1,0	3,8 ± 0,8	49	0,15
S7	3,5 ± 0,7	2,5 ± 0,3	41	0,74
	3,5 ± 0,7	2,8 ± 0,6	59	0,63

Tableau II-3 : Analyse multivariée des représentations 2D des images MET de la Figure II-9 obtenues en utilisant le programme R (package Rmixmod). Le nombre de sous-population a été fixé à 2.

Les populations des nanoparticules ont été séparées en fonction des tailles moyennes. La population 1 regroupe les nanoparticules aux dimensions les plus petites et la population 2, les plus grandes.

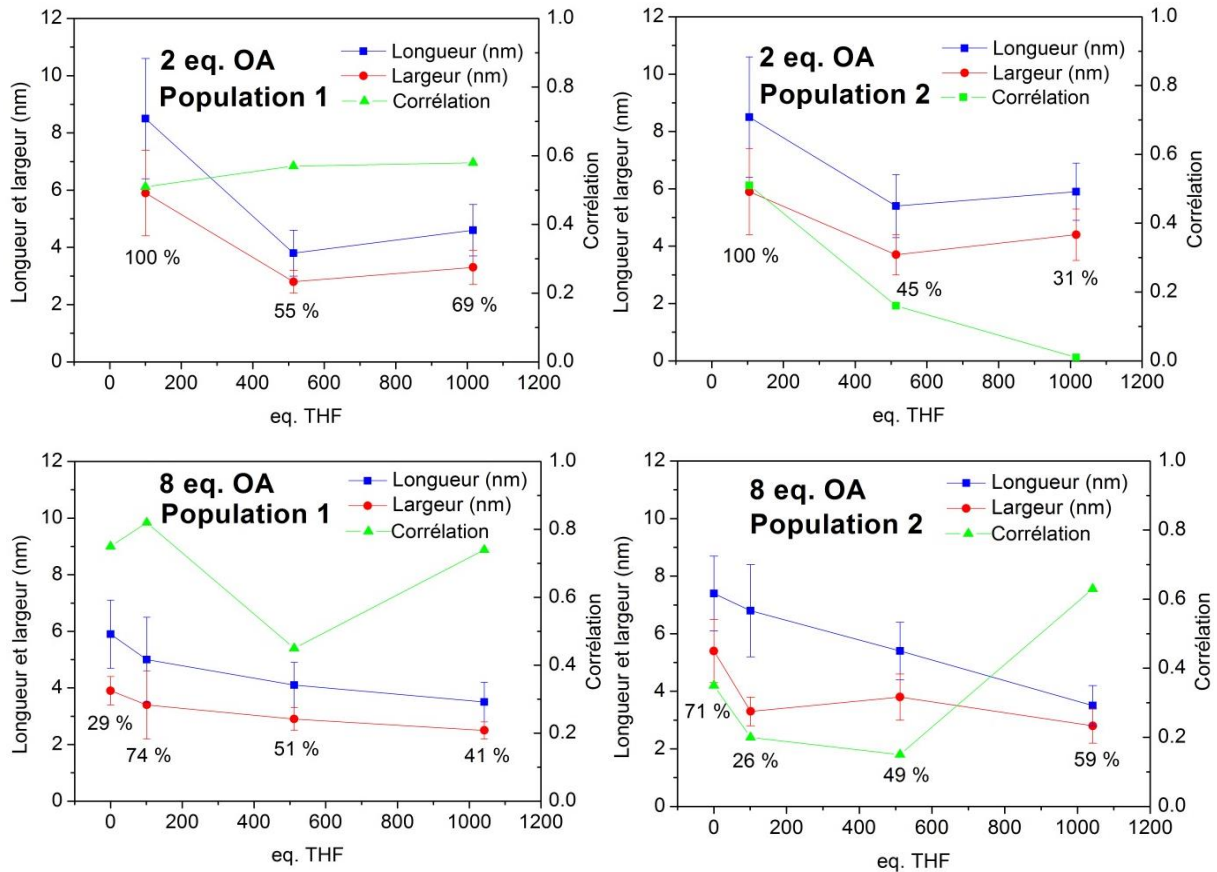


Figure II-13 : Graphes représentant les longueurs et largeurs moyennes, ainsi que les facteurs de corrélation des 2 sous-populations, en fonction de 2 et 8 eq. de THF. Le pourcentage de chaque population est associé à chaque échantillon. Les données sont issues du Tableau II-3.

Plusieurs informations peuvent être extraites de ces figures. Tout d'abord pour 2 eq. d'OA, nous observons que les évolutions des longueurs et des largeurs sont semblables pour les deux sous-populations : longueurs et largeurs diminuent puis atteignent une valeur sensiblement constante lorsque la concentration diminue. Ce résultat est en accord avec la tendance générale observée précédemment indiquant que le nombre de nuclei générés au moment de la nucléation est plus important aux plus faibles concentrations de réactifs.

Par ailleurs, les valeurs des corrélations de la sous-population 1 restent constantes autour de 0,5 alors que ceux de la sous-population 2 diminuent fortement lorsque la quantité de THF augmente. Ce résultat suggère que les deux sous-populations n'ont pas le même mode de croissance. En effet, la corrélation entre longueurs et largeurs des nanoparticules est associée à des vitesses de croissance. Si les deux directions sont corrélées ($C > 0,3$ voire fortement corrélées $C > 0,7$), la vitesse de croissance est dépendante de la longueur et de la largeur alors que si longueurs et largeurs sont décorrélées (C proche de 0 avec une valeur faible, typiquement inférieure à 0,3), cela indique des vitesses de croissance indépendantes les unes des autres. De plus, la variation (ou non) de la valeur de la corrélation entre longueur et largeur en fonction d'un paramètre expérimental (par exemple

ici, la concentration du milieu) est indicatif de l'effet (ou non) de ce paramètre sur les vitesses de croissance des nanoparticules.

Nous pouvons donc conclure que la sous-population 1 présente des vitesses de croissance corrélées mais indépendantes de la concentration, en raison de la stabilité des valeurs de corrélation. Tandis que la sous-population 2 présente des vitesses de croissance dépendantes de la concentration et qui deviennent de moins en moins corrélées lorsque la concentration en réactifs diminue. La sous-population 1 suit donc une loi de vitesse d'ordre zéro ($v_1 = k_1$) alors que la sous-population 2 a une loi de vitesse d'ordre supérieur. Il est important de noter que les réactions d'ordre zéro sont souvent des réactions complexes où, par exemple, la vitesse est déterminée par une étape limitante dans laquelle la concentration des réactifs n'intervient pas. La décorrélation progressive entre longueurs et largeurs de la sous-population 2 indique que les deux vitesses ne sont pas affectées de la même façon lorsque le système est dilué. Ceci suggère donc que les lois de vitesse pour la croissance anisotrope des objets ne sont pas du même ordre.

Pour ce qui est du système avec 8 eq. d'OA, nous observons la même tendance que pour 2 eq. d'OA concernant les évolutions des longueurs et des largeurs qui sont semblables pour les deux sous-populations. Dans ce cas, longueurs et largeurs diminuent lorsque la concentration en réactifs diminue mais nous n'atteignons pas de valeur palier comme dans le cas à 2 eq. d'OA. Ce résultat suggère que le nombre de nuclei générés au moment de la nucléation est plus important aux plus faibles concentrations, mais que, dans ces conditions, le seuil n'est pas encore atteint. En ce qui concerne les évolutions des valeurs de corrélation, les tendances générales sont comparables à celles observées pour 2 eq. bien que pour chaque sous-population un point aberrant soit visible.

Lorsque les réactifs sont mélangés avec le THF, les molécules interagissent avec celles du solvant. Cette interaction s'appelle la solvatation. Dans le cas d'un milieu fortement dilué, le nombre de molécules de THF entourant les réactifs sont plus nombreuses, ce qui limite la croissance des nanoparticules. De plus, ces molécules se positionnent sur les faces de sorte que la croissance est dirigée en fonction de leurs placements. Donc, en augmentant la quantité de THF, les faces sont de plus en plus occupées par les molécules de solvant, ce qui mène à la formation de nanoparticules isotropes.

L'échantillon S4 mérite une attention particulière. En effet, il est le seul échantillon de cette série à avoir été préparé en l'absence de THF. Les images TEM ainsi que la représentation 2D de sa distribution en taille montre des nanoparticules de taille homogène et supérieure à 5 nm. Les deux sous-populations ont des tailles relativement proches qui diffèrent, une fois encore, par leur valeur de la corrélation entre longueurs et largeurs. Mais nous pouvons constater que dans ce cas, les deux valeurs indiquent que longueurs et

largeurs sont corrélées pour les deux sous-populations, l'une très fortement corrélée et l'autre modestement.

Pour la suite de ce travail, **c'est ce protocole de synthèse qui a été choisi** car dans ces conditions, la synthèse est reproductible, ce qui permet d'avoir **les nanoparticules ayant des tailles et des formes contrôlées**, ainsi qu'une **distribution étroite**. De plus, la préparation est facile à mettre en œuvre.

Sans utilisation de solvant, la cinétique de croissance est donc différente de celle en présence de THF. En effet, il est possible que la diffusion de l'eau dans le milieu soit plus homogène qu'avec des molécules de solvant, ce qui conférerait une cinétique favorable à une croissance de particules aux tailles homogènes. Egalement, les phénomènes de nucléation et de croissance seraient mieux dissociés, ce qui participerait encore une fois à l'obtention de nanoparticules distribuées de manière homogène.

Bien que l'évolution des tailles moyennes des nanoparticules à 2 et 8 eq. soient similaires quand le milieu est dilué, nous observons des différences entre les sous-populations aux deux concentrations en OA. Les sous-populations à 2 eq. d'OA ont des tailles moyennes légèrement supérieures à celles à 8 eq. d'OA. Cela signifie que le nombre de nuclei à forte concentration en OA est plus important qu'à une plus faible concentration.

Dans les prochaines sections, le résultat des calculs de l'analyse multivariée décrivant au mieux les échantillons sera directement choisi et décrit.

2.2.2. Influence de la durée d'exposition à l'air

Le mélange CuAmd et OA est exposé à l'air ambiant sur des durées variables. Les échantillons sont ensuite analysés par le MET. Les images typiques ainsi que les représentations 2D sont présentés en Figure II-14.

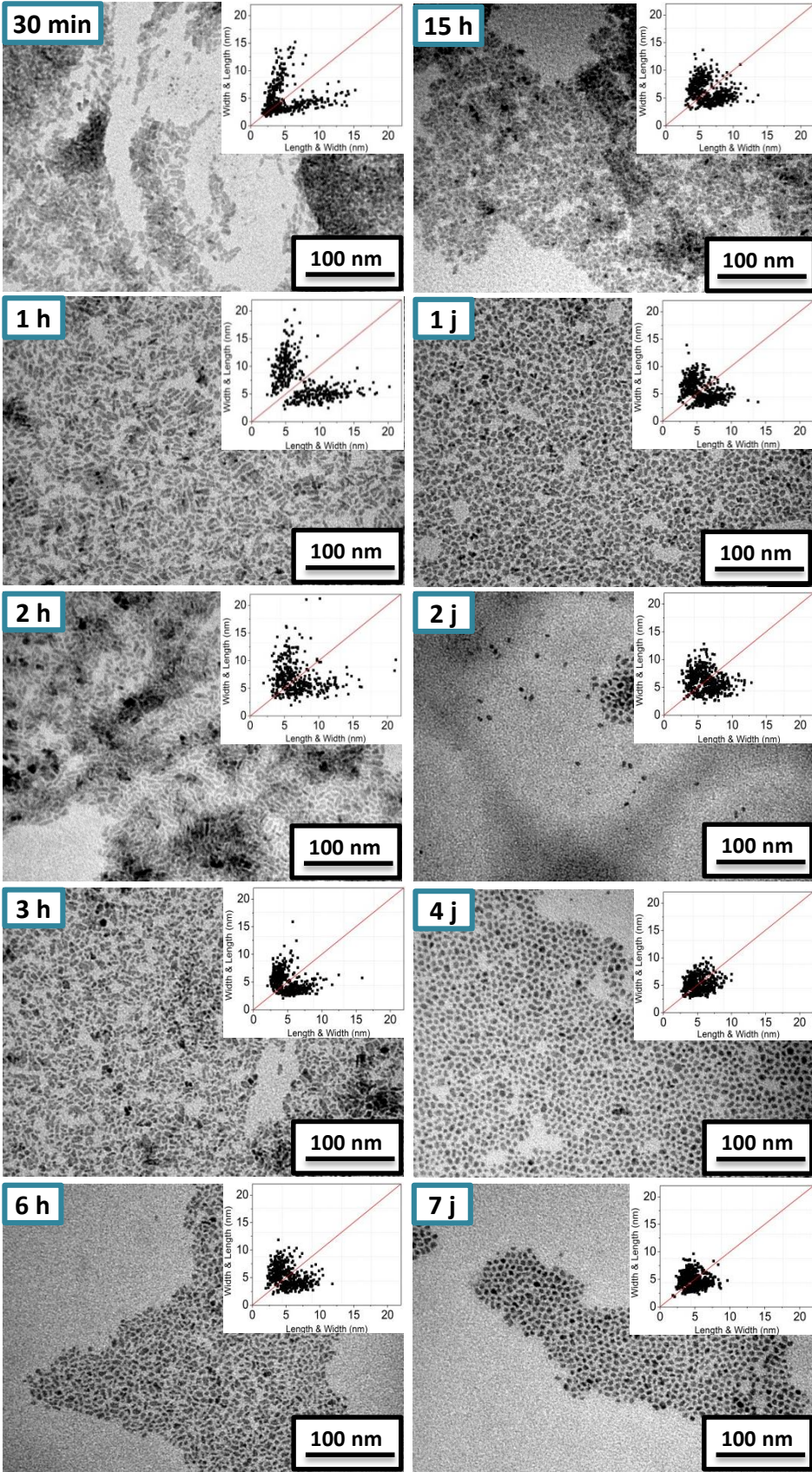
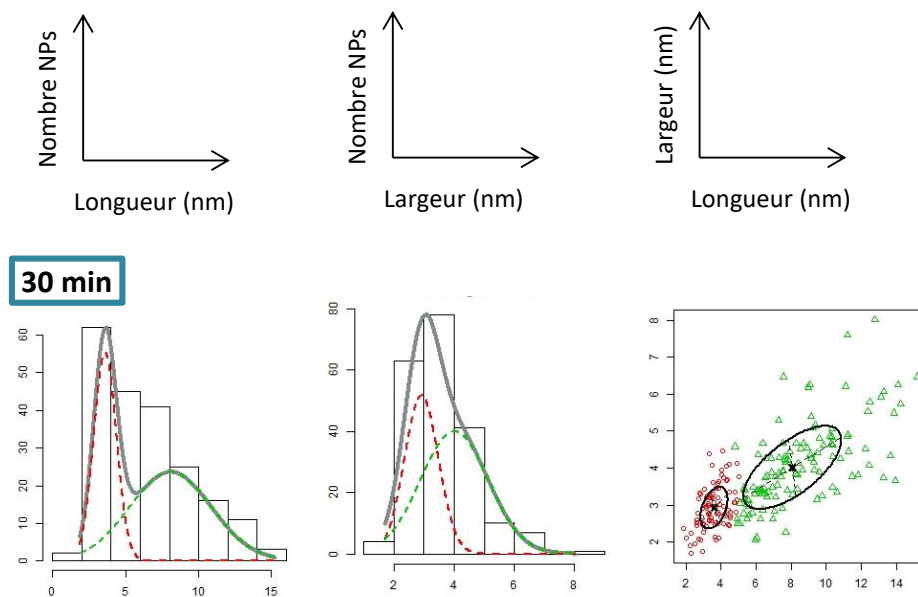


Figure II-14 : Images MET des nanoparticules exposées à l'air ambiant à différents temps, accompagnées respectivement des représentations 2D.

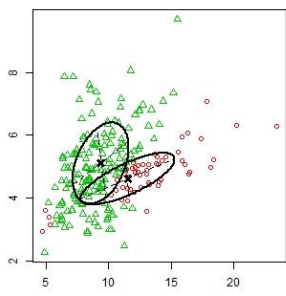
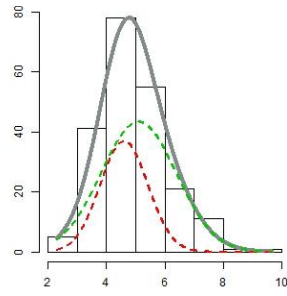
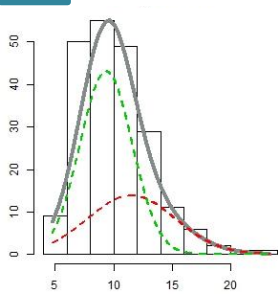
Les images de MET de la Figure II-14 montrent qu'à 30 minutes d'exposition à l'air, les nanoparticules ont une forme de bâtonnets. De toutes petites particules sphériques sont également observables. Après 1 heure, il n'existe plus de nanoparticules isotropes. Seules des nanoparticules sous forme de bâtonnets sont observées dont la longueur est plus grande qu'à 30 minutes d'exposition. Ce résultat suggère que la croissance des bâtonnets a lieu par consommation des nanoparticules isotropes. On parle ici de croissance par attachement orienté.

A 2 heures d'exposition, les particules présentent toujours une forme anisotrope mais leurs dimensions ont diminué. Cette tendance se poursuit jusqu'à 7 jours où des objets isotropes sont obtenus. La Figure II-15 indique que dès 2 jours de réaction, la forme isotrope devient majoritaire. Ces observations indiquent qu'après une phase de croissance anisotrope, un murissement des nanoparticules donne lieu à l'évolution des nanoparticules vers une forme isotrope, plus stable. Cette évolution passe par une forme « grain de riz » observable jusqu'à 1 jour.

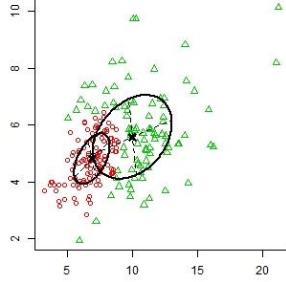
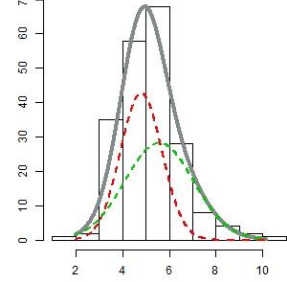
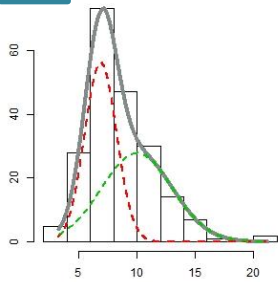
Ces observations sont confirmées par les représentations 2D de la Figure II-14. A 30 minutes et 1 heure d'exposition, les nuages de points sont caractéristiques de formes en bâtonnets des nanoparticules. De plus, à 30 minutes, le rassemblement du nuage de points sur la médiane autour de 3 nm indique la présence de petites particules isotropes. La distribution en taille se situe entre 2 et 15 nm à 30 minutes et évoluent de 5 à 20 nm après 1 heure de réaction. A partir de 2 heures et jusqu'à 7 jours, le nuage de points devient de plus en plus centré autour de la médiane. La distribution en taille devient de plus en plus étroite.



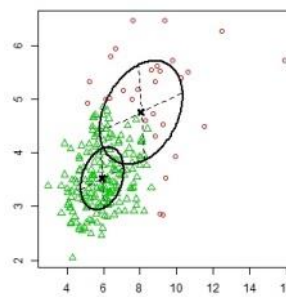
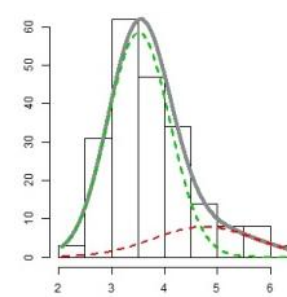
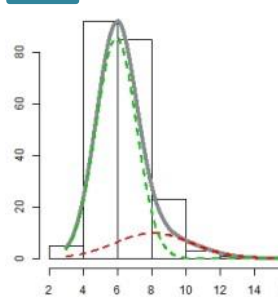
1 h



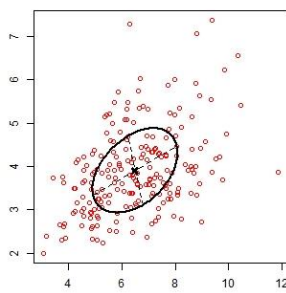
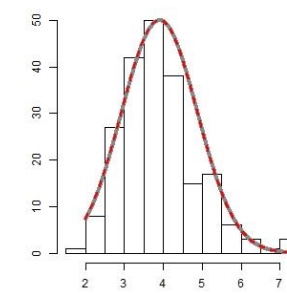
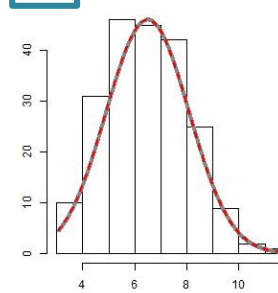
2 h



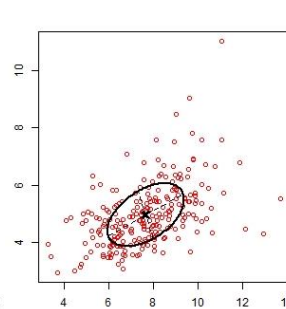
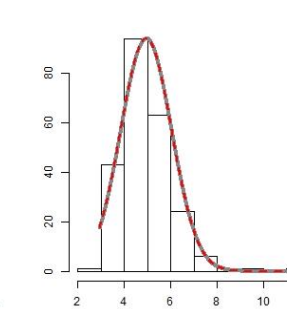
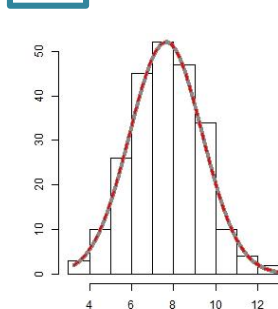
3 h



6 h



15 h



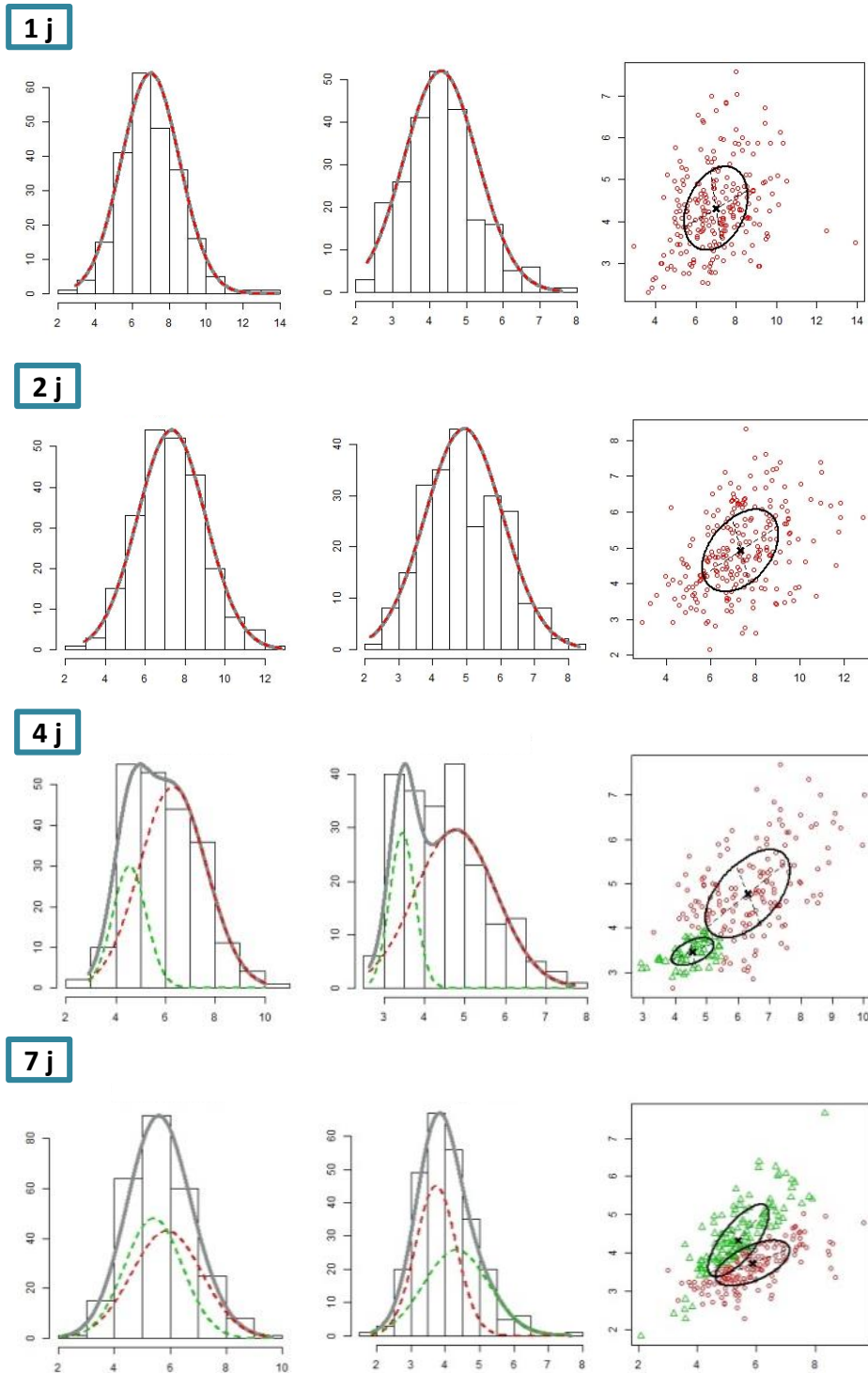


Figure II-15 : Répartition des nanoparticules exposées à l'air ambiant à différents temps pour le nombre de sous-population fixé à 2. Les histogrammes représentent les distributions en taille, selon la densité de probabilité gaussienne, des longueurs et largeurs de chaque sous-population, respectivement. Les figures sont issues du logiciel R.

N° échantillon	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Population (%)	Corrélation
30 minutes	3,6 ± 0,8	2,9 ± 0,6	39	0,42
	8,1 ± 2,8	4,0 ± 1,1	61	0,67
1 heure	9,4 ± 2,2	5,1 ± 1,3	65	0,39
	11,5 ± 3,8	4,6 ± 0,8	35	0,76
2 heures	6,9 ± 1,4	4,8 ± 0,9	48	0,52
	10,0 ± 3,0	5,6 ± 1,5	52	0,33
3 heures	5,9 ± 1,2	3,5 ± 0,6	82	0,28
	8,1 ± 2,3	4,8 ± 1,0	18	0,32
6 heures	6,5 ± 1,6	3,9 ± 1,0	100	0,43
	x	x	x	x
15 heures	7,6 ± 1,7	5,0 ± 1,1	100	0,49
	x	x	x	x
1 jour	7,0 ± 1,6	4,3 ± 1,0	100	0,29
	x	x	x	x
2 jours	7,3 ± 1,7	4,9 ± 1,2	100	0,40
	x	x	x	x
4 jours	4,6 ± 0,7	3,5 ± 0,3	23	0,51
	6,3 ± 1,3	4,8 ± 1,0	77	0,53
7 jours	5,4 ± 1,0	4,3 ± 1,0	48	0,73
	5,9 ± 1,3	3,7 ± 0,6	52	0,57

Tableau II-4 : Analyse multivariée des représentations 2D des images MET de la Figure II-14 obtenues en utilisant le programme R (package : Rmixmod). Le nombre de sous-population est fixé à 2.

L'analyse multivariée avec 2 sous-populations est apparue comme le modèle le plus adapté pour comprendre la nucléation et la croissance des nanoparticules de ce système au cours du temps. Ainsi, à 30 minutes, deux sous-populations de nanoparticules sont clairement identifiées. L'une présente une anisotropie marquée alors que l'autre correspond à des nanoparticules isotropes. Pour ces deux sous-populations, les longueurs et les largeurs sont corrélées avec une plus forte corrélation pour les nanoparticules anisotropes que pour les nanoparticules isotropes. Les petites particules sphériques représentent un plus faible pourcentage (39 %) que les nano-bâtonnets (61 %) (cf Tableau II-4). A 1 h, la sous-population isotrope a disparu au profit de deux sous-populations anisotropes. Elles présentent toutes deux une corrélation entre longueurs et largeurs. La sous-population la plus anisotrope a une valeur de la corrélation plus élevée. A partir de deux heures, les deux sous-populations restent avec des longueurs et largeurs corrélées, la taille des objets diminue. La phase de

murissement a commencé, la forme « grain de riz » domine. A partir de 3 h et jusqu'à 2 jours, l'analyse multivariée donne des résultats numériques comparables. Pendant cette période, une seule population faiblement anisotrope et dont les longueurs et les largeurs sont faiblement corrélées est obtenue. Ce résultat est à nuancer par la présence, sur l'histogramme, d'une seconde population qui, bien que prise en compte à 3 h, n'est plus en nombre suffisant pour être considéré lors de la simulation. A partir de 4 jours, deux sous-populations de taille similaires sont obtenues qui tendent vers l'isotropie. Le pourcentage des populations des particules plus isotropes varie dans le temps.

Les données du Tableau II-4 sont illustrées sous forme graphique dans la Figure II-16.

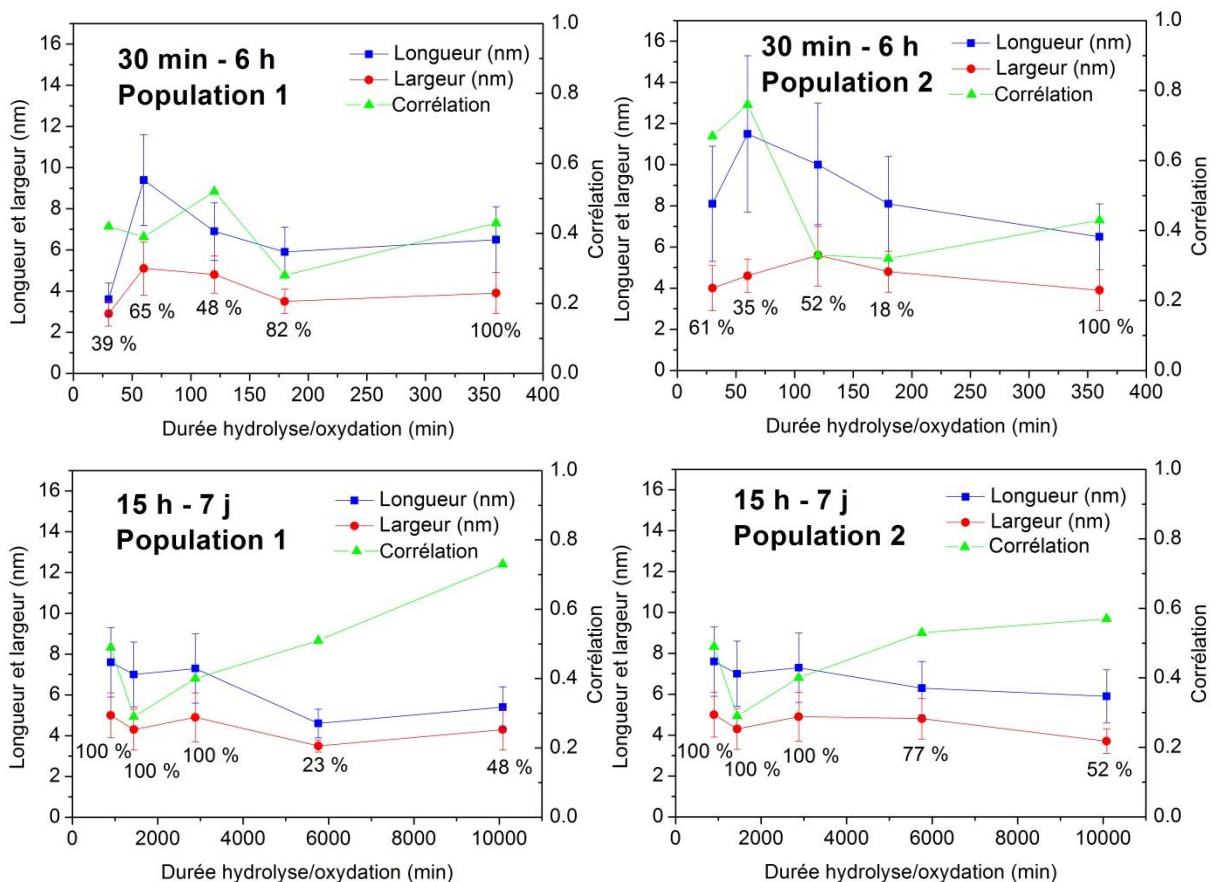


Figure II-16 : Graphes représentant les longueurs et largeurs moyennes, ainsi que les facteurs de corrélation des 2 sous populations, en fonction des différents temps d'exposition à l'air. Le pourcentage de chaque population est associé à chaque échantillon. Les données sont issues du Tableau II-4.

Tout d'abord, commençons par nous intéresser aux premières durées de réaction: L'évolution des longueurs et largeurs des deux sous-populations est similaire entre 30 minutes et 6 heures. Après 30 minutes la taille des particules augmente jusqu'à 1 heure de réaction, puis diminue pour se stabiliser entre 3 et 6 heures. Les particules ont tendance à encore diminuer en taille pour la sous-population 2. Par ailleurs, les corrélations varient peu

entre 30 minutes et 6 heures. Dans la sous-population 1, longueurs et largeurs des nanoparticules sont décorréelées alors que dans la sous-population 2, nous distinguons deux régimes : à 30 minutes et 1 heure, longueurs et largeurs sont fortement corrélés puis finissent par se décorréler après 2 heures. D'une part, nous pouvons donc dire que la sous-population 1 présente des vitesses de croissance dépendantes de la durée de réaction. D'autre part, les particules de la sous-population 2 ont des vitesses de croissance corrélées jusqu'à 1 heure de réaction pour se décorréler fortement dès 2 heures.

Concernant les durées supérieures à 6 heures, les longueurs et largeurs des deux sous-populations ont la même évolution. Plutôt stable entre 15 heures et 2 jours, la taille des nanoparticules décroît légèrement et se stabilisent à nouveau entre 4 et 7 jours. Rappelons qu'une seule population est à considérer entre 15 heures et 2 jours de réaction. Les corrélations évoluent également de la même manière entre les deux sous-populations. Les valeurs augmentent entre 1 et 7 jours de réaction, plus fortement dans le cas de la sous-population 1. Les vitesses de croissance deviennent donc de plus en plus corrélés et dépendantes de la durée à l'air. A noter que dans le cas de la sous-population 1, la tendance à être de plus en plus corrélés augmente alors qu'elle stagne à partir du 4^{ème} jour.

En général, durant la 1^{ère} heure, un mélange de nano-bâtonnets et de nanoparticules sphériques est obtenu. Il existe donc deux vitesses de croissances différentes dépendantes de la durée de réaction. A partir de la 2^{ème} heure, les particules des sous-populations, correspondant aux bâtonnets, diminuent en taille et perdent leur anisotropie. Dès 6 heures, les nanoparticules ont une distribution homogène et de plus en plus isotrope. C'est à partir de ce temps d'exposition que les vitesses de croissances deviennent de plus en plus corrélées et similaires pour les deux sous-populations, n'en formant qu'une seule.

Comme un système évolue toujours vers un état de minimisation de son énergie totale, nous pouvons conclure que dans notre cas, la forme isotrope est plus favorable.¹⁰⁴ Ce résultat suggère que l'OA n'est pas un ligand suffisamment fort pour éviter le mouvement d'atomes des nano-bâtonnets, durant la 1^{ère} heure, vers les particules isotropes. Nous considérons qu'à partir du 4^{ème} jour, l'énergie du système se stabilise et l'équilibre thermodynamique est atteint, ce qui n'impacte pas la morphologie des nanoparticules dans leurs évolutions.

Pour la suite des expériences, les échantillons ont été exposés à l'air ambiant pendant une durée de 4 jours.

2.2.3. Influence de la maturation du milieu réactionnel (avant exposition)

La durée de maturation correspond à la durée de mélange entre les réactifs qui précède l'exposition à l'air ambiant du milieu réactionnel. En effet, les travaux de Zhao *et al.* ont montré une influence de ce paramètre sur la morphologie des nanoparticules de ZnO.¹⁰⁵ Dans cette publication, les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées à partir du précurseur de zinc, [ZnCy₂], en présence de 2 eq. de dodécylamine (DDA). Les deux réactifs sont solides à température ambiante, mais pour un rapport molaire de ½ (ZnCy₂/DDA) et sous atmosphère inerte, une phase liquide est obtenue en 1 à 2 minutes.¹⁰⁶ Les auteurs ont observé que la phase liquide évolue vers une phase visqueuse, pour un temps compris entre 4 et 5 h. Après 8 heures, cette phase visqueuse évolue vers un verre solide transparent. Les observations par MET montrent des nanoparticules de ZnO obtenues après 30 min, 5 ou 10 heures d'incubation, et qui mettent en évidence que la morphologie dépend fortement de ce paramètre. A 30 minutes, des nano-bâtonnets sont observés alors que pour 5 et 10 heures, des nanoparticules sphériques sont obtenues, leur taille diminuant lorsque le temps d'incubation augmente.

Dans ce travail, une étude similaire a été menée pour vérifier si de tels effets sont obtenus dans le cas des nanoparticules de CuO.

La Figure II-17 présente les images de MET caractéristiques des tailles et des morphologies similaires pour différents temps de maturation du milieu réactionnel avant mise sous air ambiant. Nous constatons que les clichés sont similaires quel que soit le temps de maturation du milieu réactionnel. Des nanoparticules aux formes homogènes légèrement allongées sont obtenues. L'échantillon à 2 heures présente des nanoparticules sensiblement plus allongées mais du même ordre que les autres échantillons.

Les représentations 2D sont en accord avec ces observations. De plus, nous constatons que ces représentations 2D sont similaires à la représentation 2D de l'échantillon S4. Notons également que les représentations 2D des échantillons à 1 et 2 heures de maturation présentent clairement des nuages de points caractéristiques de nanoparticules anisotropes.

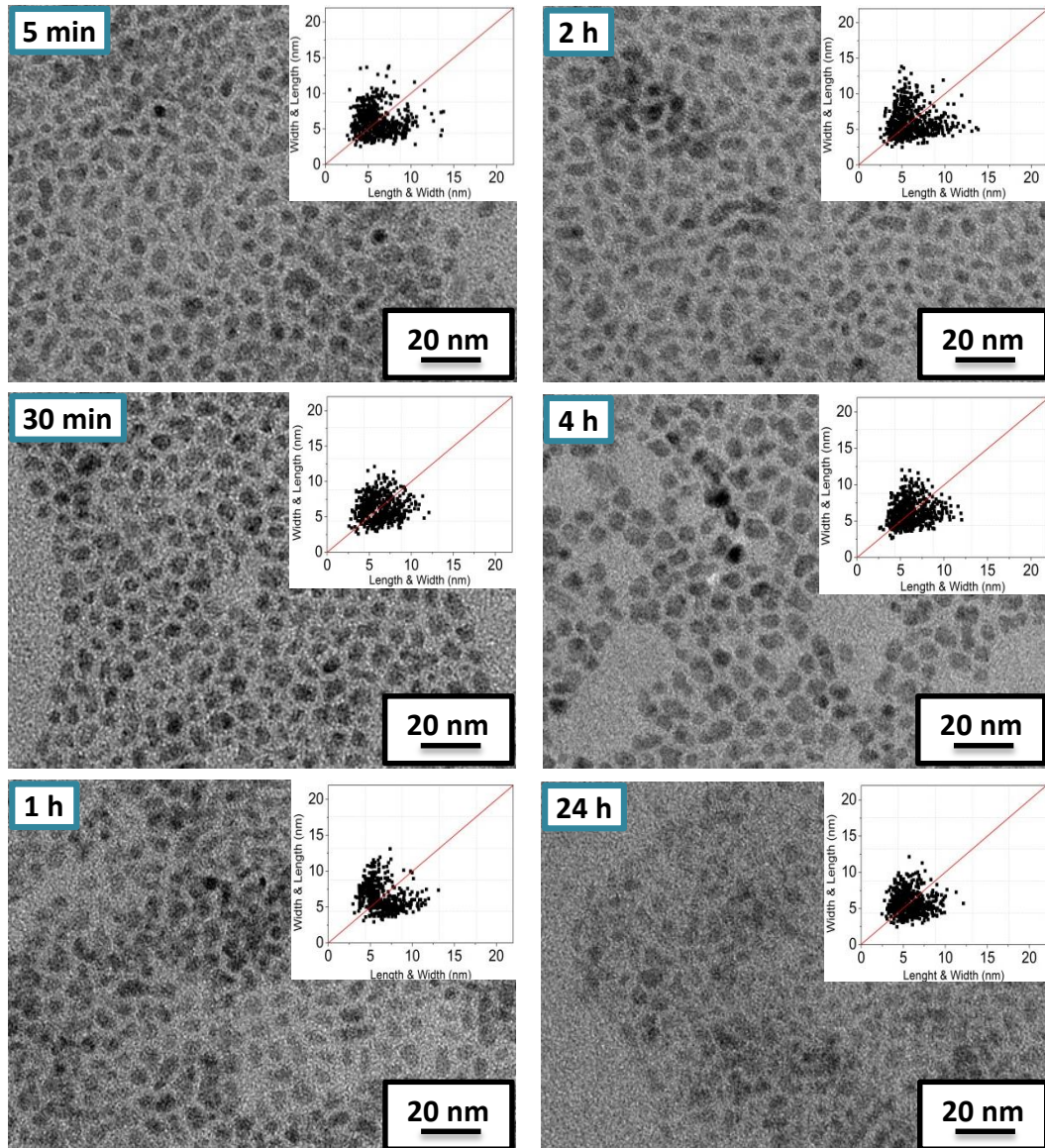


Figure II-17 : Images MET des synthèses avec différents temps de maturation, accompagnées respectivement des représentations 2D.

L'analyse multivariée avec une population de nanoparticules permet d'étudier l'influence de ce paramètre (Tableau II-5 et Figure II-18).

Echantillon	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Corrélation
5 minutes	7,3 ± 1,9	5,0 ± 1,1	0,52
30 minutes	7,2 ± 1,6	5,3 ± 1,3	0,51
1 heure	7,5 ± 1,6	5,3 ± 1,0	0,36
2 heures	7,2 ± 2,1	5,1 ± 1,2	0,43
4 heures	7,0 ± 1,7	5,5 ± 1,2	0,45
24 heures	6,6 ± 1,5	4,9 ± 1,0	0,43

Tableau II-5 : Analyse multivariée des représentations 2D des images MET de la Figure II-17 obtenues en utilisant le programme R (package : Rmixmod). Le nombre de sous-population est fixé à 1.

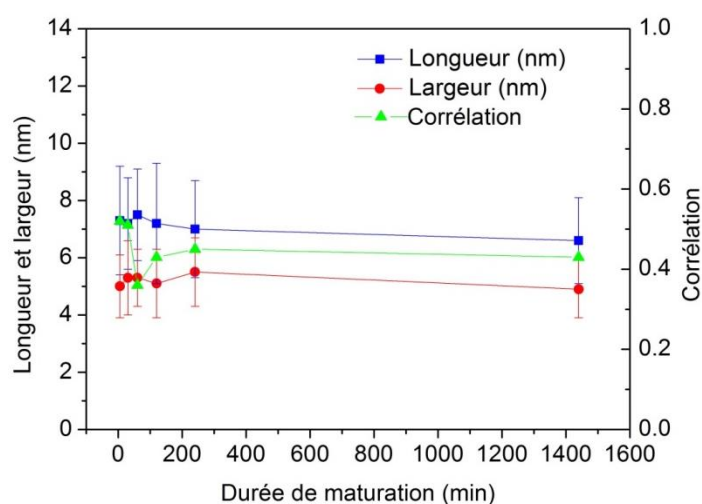


Figure II-18 : Graphes représentant les longueurs et largeurs moyennes, ainsi que les facteurs de corrélation d'une seule population, en fonction des différents temps de maturation. Les données sont issues du Tableau II- 5.

La Figure II-18 met clairement en évidence que les dimensions des nanoparticules varient peu quel que soit le temps de maturation du milieu réactionnel. Les longueurs et les largeurs sont moyennement corrélées. Cependant les nanoparticules tendent à être plus isotropes à 4 et 24 heures de maturation. Le temps d'incubation n'impacte pas les tailles et les morphologies des nanoparticules, ni leurs aspects visuels. Pour la suite de ces travaux, un temps de maturation fixé à 30 minutes a été choisi.

En conclusion, à l'aide de la variation des paramètres expérimentaux, une synthèse alliant reproductibilité et facilité de mise en œuvre a été mise en place. Les nanoparticules de CuO obtenues avec 8 eq. d'OA, sans THF, pendant une durée de 30 minutes en

atmosphère inerte puis, pendant 4 jours à l'air montrent une distribution en taille et forme homogènes.

2.3. Rôle des réactifs impliqués dans la synthèse à l'air

Comme nous venons de le voir dans les paragraphes précédents, le choix des rapports molaires entre les réactifs, tout comme la durée d'exposition, influencent grandement les tailles et les formes des nanoparticules. La synthèse sous air implique des réactions d'hydrolyse et d'oxydation. Elle est réalisée également en présence d'un troisième élément, le dioxyde de carbone, CO_2 , pouvant intervenir dans l'obtention des nanoparticules. Les éventuels impacts sur les tailles et les morphologies de ces conditions ont également été étudiés séparément. Les résultats sont présentés ci-dessous.

2.3.1. Hydrolyse

Le schéma de la Figure II-19 décrit le protocole expérimental où un pilulier contenant le CuAmd et l'OA sont placés dans un contenant hermétique fermé avec un septum. Cette préparation est faite en boîte à gants pour avoir une atmosphère inerte dans le contenant. Puis en dehors de la boîte à gants, une aiguille est introduite pour injecter l'eau sans rentrer en contact dans le pilulier. La vapeur d'eau est utilisée pour l'hydrolyse.

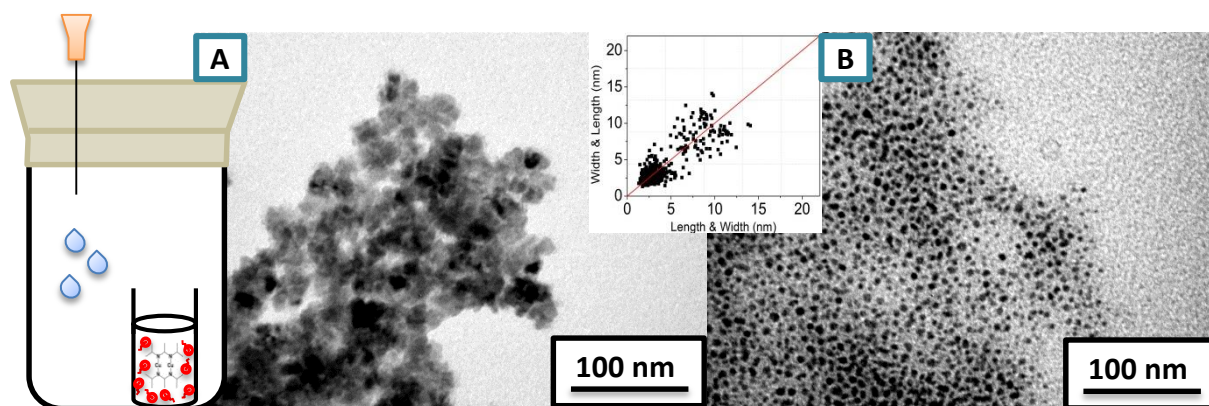


Figure II-19 : A gauche : schéma du protocole expérimental pour une hydrolyse contrôlée. A droite se trouve deux images du MET (A et B) de la synthèse d'hydrolyse avec CuAmd/ H_2O (1:8 eq.) accompagnées respectivement de la représentation 2D.

Nous pouvons observer sur les clichés de MET de l'échantillon deux sous-populations. L'une, présentée sur l'image A, correspond à des nanoparticules agglomérées se rapprochant de formes cubiques. La 2^{ème} population, illustrée par l'image B, correspond à des petites particules sphériques. La représentation 2D montre d'une part la répartition proche de la médiane et étroite avec des tailles de particules entre 1 et 5 nm. A l'opposé, la 1^{ère} population s'étend de 5 à 15 nm.

Visuellement, la solution après hydrolyse est de couleur jaunâtre tandis que sous air, la solution est d'apparence marron/noir. Le contrôle de morphologie n'étant pas bon dans ce cas, nous n'avons pas poussé plus avant cette étude. Notons qu'en partant d'un précurseur de Cu(I), nous pouvons nous attendre à obtenir soit CuOH soit Cu₂O mais pas de CuO. L'oxydation du Cu(I) en Cu(II) est évidemment nécessaire.

2.3.2. Hydrolyse et oxydation

Basé sur le même protocole expérimental que l'hydrolyse, un flux contrôlé d'oxygène est injecté en premier dans le contenant, suivie de l'eau. La température du milieu réactionnel ainsi que la quantité d'eau injectée sont les paramètres expérimentaux étudiés. Leurs effets sont analysés à travers les images du MET.

Influence de la température

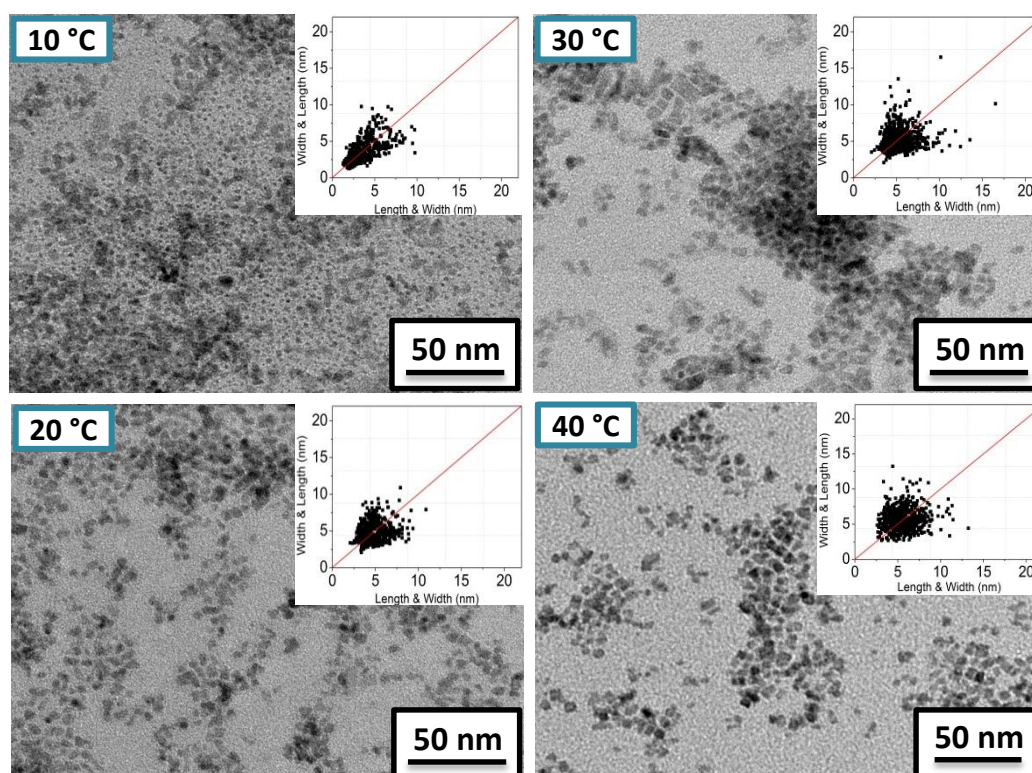
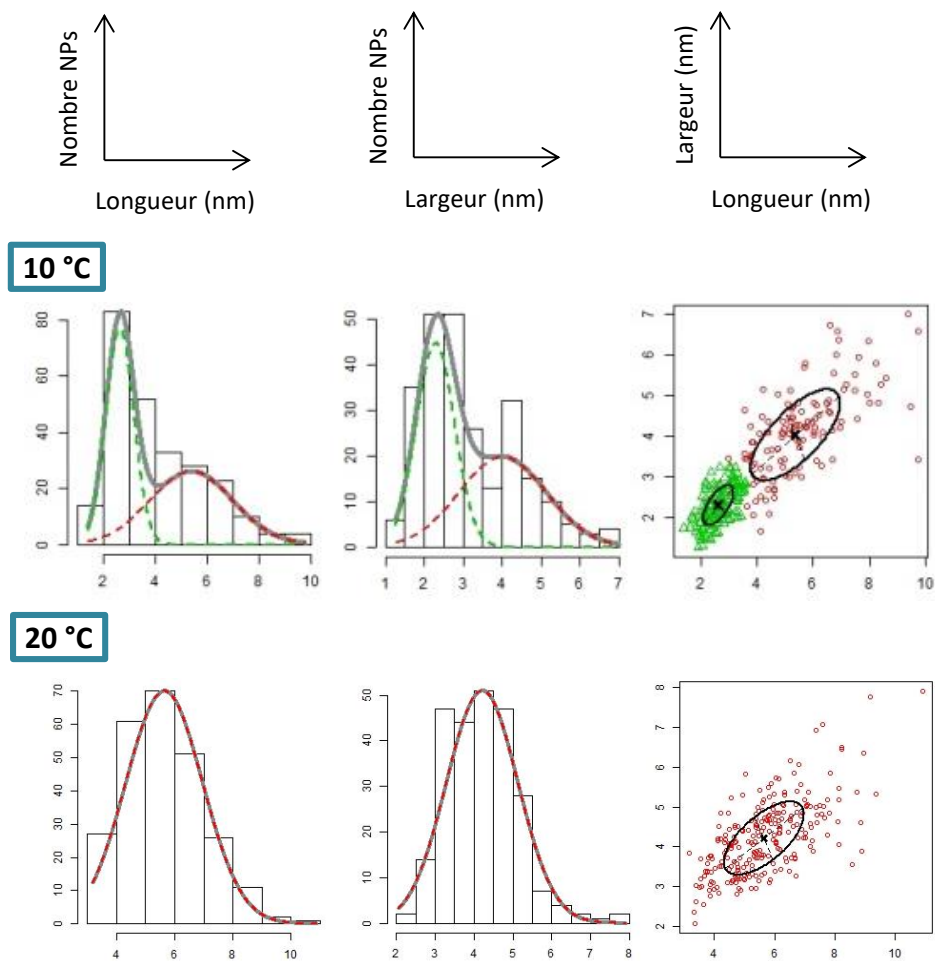


Figure II-20 : Images MET accompagnées respectivement des représentations 2D des synthèses d'hydrolyse et d'oxydation en atmosphère contrôlée en fonction de la température pour CuAmd/eau (1:80 eq.). Le système est maintenu 1 h sous 0,3 bar d'air synthétique.

Sur la Figure II-20, à 10 °C deux populations se distinguent clairement par leur différence de tailles. Nous pouvons observer des petites particules sphériques ainsi que de plus larges nanoparticules aux formes hétérogènes dont la distribution en taille semble large. A 20 °C, des nanoparticules plus homogènes en taille et en formes sont observées. A

30 °C, des morphologies cubiques et rectangulaires apparaissent au milieu de nanoparticules agglomérées. Ces formes sont conservées à 40 °C.

La représentation 2D de l'échantillon obtenu à 10 °C confirme la présence des deux populations. Les plus petites particules sont distribuées et centrées autour de la médiane (1 à 5 nm) alors que les plus larges ont une distribution étendue jusqu'à 10 nm. Par ailleurs à 20, 30 et 40 °C, la répartition est plus étroite et suppose la formation de nanoparticules isotropes. Quelques nanoparticules se distinguent du fait des grandes dimensions.



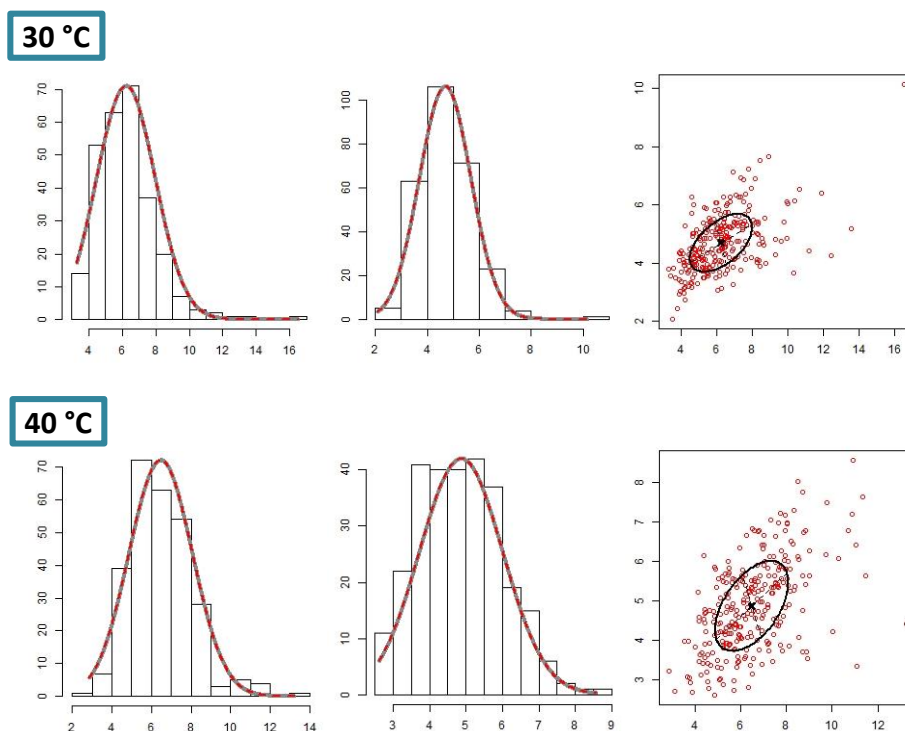


Figure II-21 : Répartition des nanoparticules synthétisées par des réactions d'hydrolyse et d'oxydation en atmosphère fermée en fonction de la température. Le nombre de sous-population est fixé à 2. Les histogrammes représentent les distributions en taille, selon la densité de probabilité gaussienne, des longueurs et largeurs de chaque sous-population, respectivement. Les figures sont issues du logiciel R.

L'analyse multivariée montre que la température n'a pas beaucoup d'influence sur la taille et la morphologie des objets obtenus. Des nanoparticules cubiques sont obtenues quelle que soit la température, sauf pour une température de 10 °C où la présence de deux populations de taille très différentes suggère qu'à cette température, plusieurs étapes de nucléations ont lieu et que la croissance est plus hétérogène.

Echantillon	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Population (%)	Corrélation
10 °C	$2,6 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,5$	50	0,65
	$5,4 \pm 1,6$	$4,0 \pm 1,1$	50	0,71
20 °C	$5,6 \pm 1,3$	$4,2 \pm 0,9$	100	0,66
30 °C	$6,2 \pm 1,8$	$4,7 \pm 1,0$	100	0,54
40 °C	$6,5 \pm 1,6$	$4,9 \pm 1,1$	100	0,53

Tableau II-6 : Analyse multivariée des représentations 2D des images MET de la Figure II-20 obtenues en utilisant le programme R (package : Rmixmod). Le nombre de sous-population est fixé à 2.

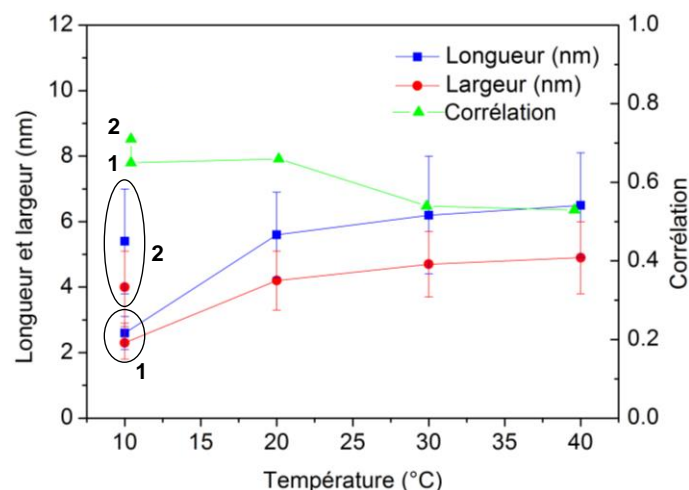


Figure II-22 : Graphe représentant les longueurs et largeurs moyennes, ainsi que les facteurs de corrélation de deux populations (1 et 2) pour 10 °C et d'une seule population pour les trois autres températures, en fonction des températures. Les données sont issues du Tableau II-6.

Sur la Figure II-22, nous retrouvons les deux sous-populations pour une température de 10 °C et une seule population pour les autres températures. Les nanoparticules de la sous-population 1 de l'échantillon à 10 °C ont leur longueur et largeur qui augmentent avec la hausse de la température alors que les nanoparticules de la sous-population 2 ont des tailles similaires avec les nanoparticules des autres échantillons. Les nanoparticules sphériques à 10 °C sont donc représentées dans la sous-population 1 et les plus larges dans la sous-population 2. Cela confirme qu'à 10 °C, les deux sous-populations ont eu des étapes de nucléations différentes qui ont conduit à des croissances de petites et de larges particules.

Les valeurs de corrélation sont sensiblement les mêmes pour toutes les populations. Donc quelque soit la température de réaction, la vitesse de croissance est semblable dans toutes les directions des faces des nanoparticules, ce qui est en accord avec les formes carrées observées.

Influence de la quantité d'eau

Pour cette étude, le milieu réactionnel est placé à 30 °C et les quantités d'H₂O sont basées sur différents ratio par rapport au précurseur CuAmd. La Figure II-23 montre les images de MET et les représentations 2D des distributions des longueurs et des largeurs.

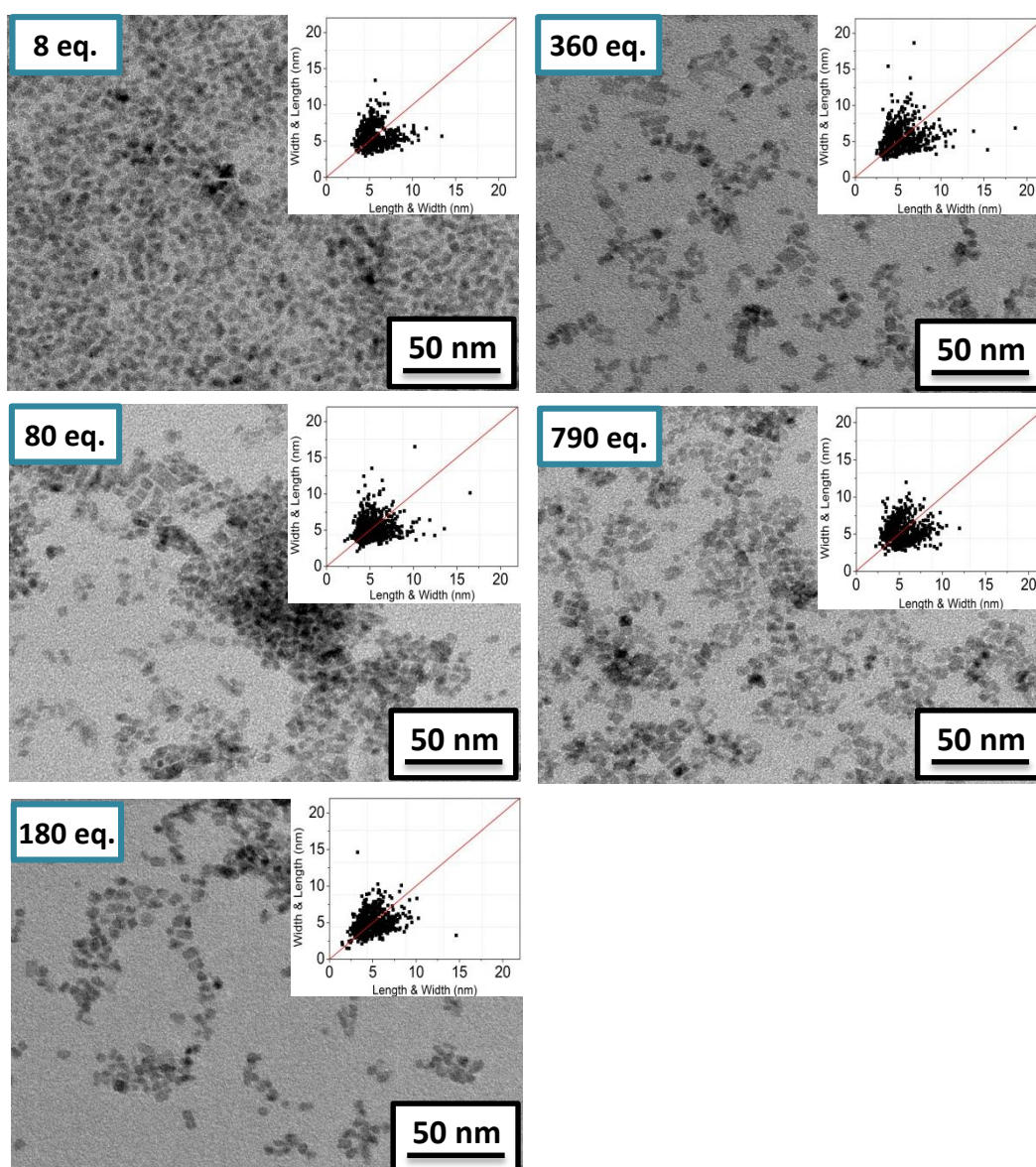


Figure II-23 : Images MET accompagnées respectivement des représentations 2D des synthèses d'hydrolyse et d'oxydation en atmosphère fermée en fonction des quantités d' H₂O pour CuAmd/eau. Le système est maintenu 1 h dans 0,3 bar d'air synthétique à 30 °C.

La Figure II-23 montre qu'à 8 eq. d'H₂O, les nanoparticules ont des tailles et des formes homogènes. Les morphologies cubiques et rectangulaires observées à des températures de 30 et 40 °C sont également représentées sur les échantillons à partir de 80 eq. jusqu'à 790 eq. d'H₂O. Les nanoparticules de ces échantillons sont hétérogènes en formes et tailles comparées aux nanoparticules synthétisées avec 8 eq. d'H₂O. Par ailleurs, les représentations 2D sont visuellement similaires les unes par rapport aux autres.

Echantillon	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Corrélation
8 eq.	6,7 ± 1,5	4,9 ± 0,8	0,63
80 eq.	6,2 ± 1,8	4,7 ± 1,0	0,54
180 eq.	5,7 ± 1,6	4,3 ± 1,1	0,60
360 eq.	6,4 ± 2,1	4,7 ± 1,1	0,54
790 eq.	6,4 ± 1,5	4,6 ± 1,0	0,56

Tableau II-7 : Analyse multivariée des représentations 2D des images MET de la Figure II-20 obtenues en utilisant le programme R (package : Rmixmod). Le nombre de sous-population est fixé à 1.

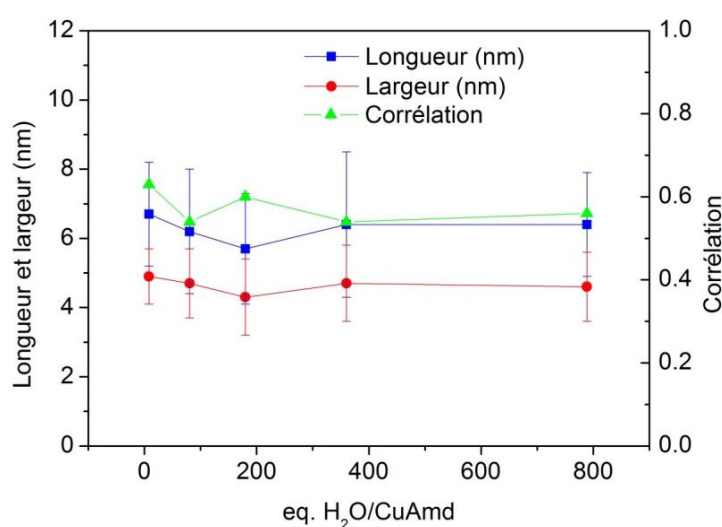
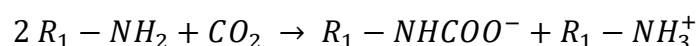


Figure II-24 : Graphes représentant les longueurs et largeurs moyennes, ainsi que les facteurs de corrélation d'une seule population, en fonction des quantités d'H₂O. Les données sont issues du Tableau II-7.

Nous pouvons noter que la quantité d'H₂O n'influence pas la morphologie des nanoparticules bien qu'elle semble être plus régulière au-delà de 8 eq. d'H₂O . De même, leurs dimensions semblent peu affectées.

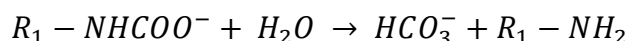
2.3.3. Réactions chimiques avec CO₂ : formation des carbamates

En milieu aqueux en présence de CO₂, les amines réagissent pour former une paire d'ions carbamates d'ammonium :



Equation II-1 : Réaction chimique de la formation des carbamates d'ammonium.

Le carbamate peut être hydrolysé et donner l'ion bicarbonate par la réaction suivante :



Equation II-2 : Réaction chimique de la formation des ions bicarbonates à partir d'un ion carbamate.

De nombreuses études décrivent les cinétiques et les mécanismes de formation des carbamates en atmosphère contrôlée.¹⁰⁷⁻¹¹⁰ La réaction est réversible en chauffant ou sous azote N₂, ce qui permet de maîtriser l'obtention de ces molécules.¹¹¹ En plus de retrouver ces espèces dans de multiples pesticides,¹¹² une solution pour réduire et contrôler les émissions de gaz à effet de serre est le captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines traitant alors les carbamates formés.¹⁰⁹ Belman *et al.* ont montré que l'exposition de différentes amines (tétradécylamine, hétéradécylamine et octadécylamine) au CO₂ tout en variant la température et la durée de réaction, donne des morphologies spécifiques de nanoparticules de ZnS.¹¹³ Pour une autre utilisation, Hellström *et al.* prennent avantage du caractère semi-stable des carbamates pour contrôler la floculation de solutions colloïdales en exposant à N₂ ou en chauffant.¹¹⁴

Dans notre cas, la paire d'ions est créée quand les amines (OA et Amd) sont exposées à l'air ambiant. Ces nouvelles espèces interviennent dans la couche stabilisante des nanoparticules. Le chapitre 3 portera sur les interactions entre les ligands et la surface des nanoparticules de CuO. Mais dans cette section, nous nous intéressons à leurs impacts sur les morphologies.

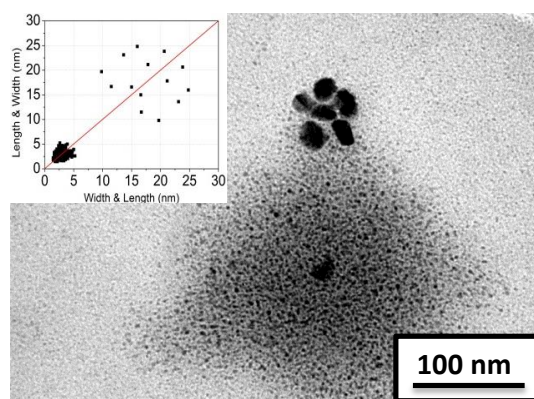


Figure II-25 : Image MET accompagnée respectivement de la représentation 2D de la synthèse sous CO₂ en atmosphère fermée. Le système est maintenu 4 jours sous 0,3 bar de CO₂ pour CuAmd/OA (1:8 eq.).

En présence seulement de CO₂, le mélange CuAmd/OA initialement jaune ne change pas. Mais des nanoparticules petites et larges sont observées sur l'image de MET présentée en Figure II-25. Elles se distinguent par des formes sphériques pour les plus petites et des formes variées tel que cubique et rectangulaire pour les plus grandes. Sur la représentation 2D, les nanoparticules ont des dimensions entre 10 et 25 nm de longueur et de largeur ainsi

qu'entre 1 et 5 nm diamètre. Les plus petites sont centrées sur la médiane alors que les plus larges sont dispersées de part et d'autre.

Nous retrouvons les formes cubiques et rectangulaires déjà observées auparavant. La différence de taille entre les deux sous populations vient de l'existence de plusieurs étapes de nucléation successives.

Des nanoparticules sont synthétisées dans les conditions expérimentales à l'air synthétique en atmosphère fermée, en présence de CO₂. Elles sont présentées sur la Figure II-26.

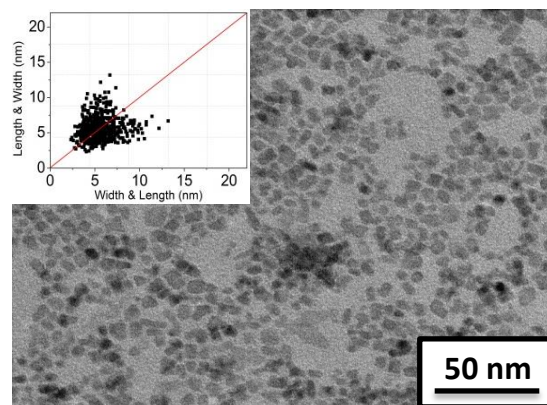


Figure II-26 : Image MET accompagnée respectivement de la représentation 2D de la synthèse en atmosphère fermée. Le système est maintenu 1 heure dans 0,3 bar de CO₂ et d'air synthétique pour CuAmd/OA (1:8 eq.) et CuAmd/H₂O (1:90 eq.) à 30 °C.

Les nanoparticules de cet échantillon présentent une multitude de formes (cubique, rectangulaire, « grain de riz »). Cette expérience montre que le CO₂ joue un rôle important dans la morphologie des nanoparticules obtenues. Malgré la diversité de morphologies, la distribution en taille est homogène comme le montre la représentation 2D. L'analyse multivariée met en évidence l'existence de 2 sous-populations. Les données comprenant la répartition des nanoparticules, les tailles moyennes et les corrélations sont décrites dans la Figure II-27 et le Tableau II-8 .

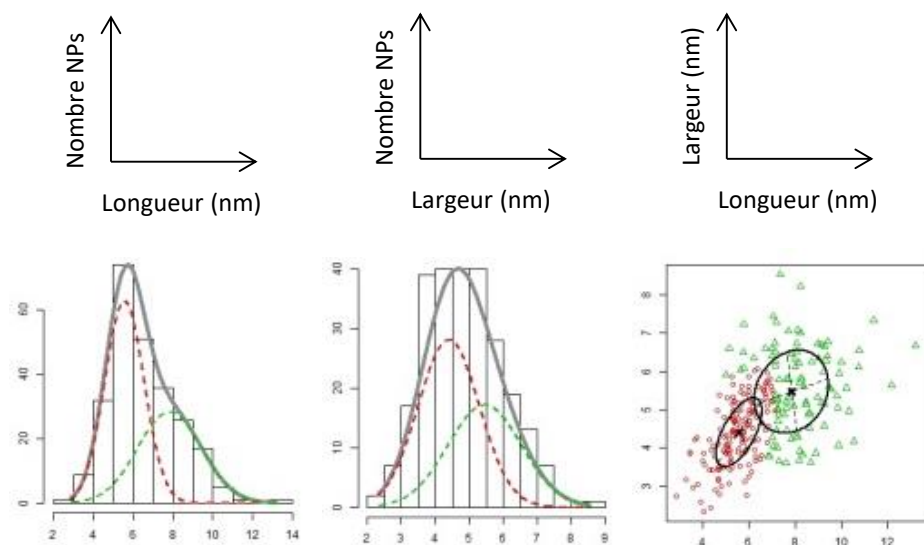


Figure II-27 : Répartition des nanoparticules synthétisées par des réactions d'hydrolyse et d'oxydation avec CO_2 en atmosphère fermée. Le nombre de sous-population est fixé à 2. Les histogrammes représentent les distributions en taille, selon la densité de probabilité gaussienne, des longueurs et largeurs de chaque sous-population, respectivement. Les figures sont issues du logiciel R.

Sous-population	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Population (%)	Corrélation
1	$5,6 \pm 2,0$	$4,4 \pm 1,8$	58	0,62
2	$7,8 \pm 3,2$	$5,5 \pm 2,2$	42	0,18

Tableau II-8 : Analyse multivariée de la représentation 2D de l'image MET de la Figure II-25 obtenues en utilisant le programme R (package : Rmixmod). Le nombre de sous-population est fixé à 2.

Les nanoparticules de la sous-population 1 ont des longueurs et largeurs plus basses et une valeur de corrélation plus forte que la sous population 2. Ce résultat suggère que les nanoparticules de la sous-population 1 ont une vitesse de croissance dépendante aux longueurs et largeurs corrélées. C'est le cas contraire de la sous-population 2, avec une vitesse de croissance indépendante des dimensions des nanoparticules. Ces résultats sont en accord avec leur morphologie : une forme carrée aura une vitesse de croissance semblable dans toutes les directions de l'objet donc une forte corrélation.

2.3.4. Implication des réactifs dans la structure des nanoparticules de CuO

Nous avons vu dans la section 2.3 l'apport de chaque molécule présente dans l'air sur les morphologies des nanoparticules. Les spectres d'absorption infrarouge (IR) des échantillons ont été réalisés en boîte à gants (Figure II-28).

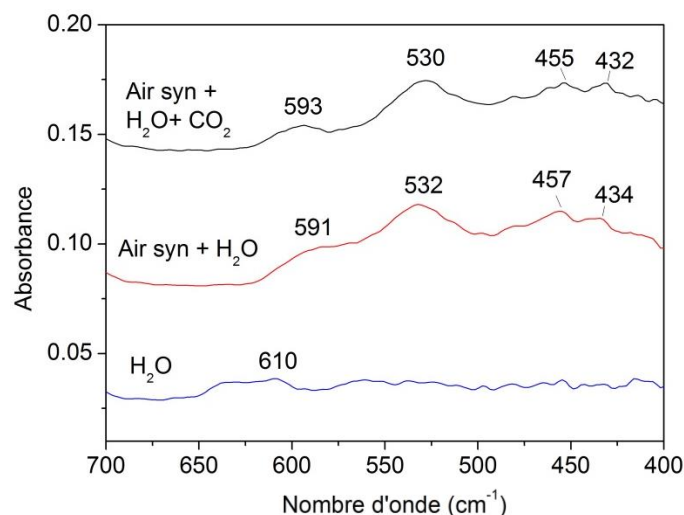


Figure II-28 : Spectre d'absorption IR (fenêtre centrée entre 700 et 400 cm^{-1}) des échantillons synthétisés par hydrolyse, sous air synthétique et H_2O avec $\text{CuAmd}/\text{H}_2\text{O}$ (1:80 eq.) à 30 °C et sous air synthétique, CO_2 et H_2O avec $\text{CuAmd}/\text{H}_2\text{O}$ (1:80 eq.) à 30 °C.

Quatre modes vibrationnels sont observés pour les spectres des nanoparticules synthétisées sous air synthétique, H_2O et avec ou sans CO_2 . Quand le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu fermé, un mode vibrationnel à 610 cm^{-1} est observé. Borgohain *et al.* ont étudié par spectroscopie IR les modes de phonons de deux lots de nanoparticules de CuO de tailles moyennes de $4,0 \pm 0,5$ et $6,0 \pm 0,5$ nm, respectivement.¹¹⁵ Les modes de phonons correspondant aux modes de vibrations dans un solide cristallin. Le 1^{er} lot de nanoparticules a des modes centrés à 468, 529 et 590 cm^{-1} alors que pour le 2^{ème} lot, les pics vibrationnels sont observés à 454, 526 and 587 cm^{-1} . Tous ces modes sont associés aux vibrations de la liaison Cu-O. Le mode de fréquence situé à 590 cm^{-1} correspond à la liaison Cu-O du plan (-101) et celui à 530 cm^{-1} correspond à la liaison Cu-O du plan (101). D'autre part, les auteurs précisent que les modes correspondant à la structure de l'oxyde de cuivre cuprite, Cu_2O , ne sont pas observés dans leurs échantillons. Ils apparaissent à 610 et 147 cm^{-1} , or le mode reporté sur l'échantillon hydrolysé est à 610 cm^{-1} .

Nous pouvons donc constater que les nanoparticules synthétisées sous air synthétique, H_2O et avec ou sans CO_2 sont assimilées aux structures du CuO . De plus, le mode centré autour de 530 cm^{-1} est le plus intense. Ceci montre que la croissance des nanoparticules est dirigée selon le plan (101). Pour l'hydrolyse, les nanoparticules obtenues sont de la structure Cu_2O . Le degré d'oxydation du cuivre est donc 1. C'est la forme intermédiaire entre le CuO (Cu^{II}) et le Cu (Cu^0). Dans ce dernier cas, comme attendu, une source supplémentaire d'oxygène est donc nécessaire pour compléter l'oxydation du Cu_2O en CuO . A partir des images de MET, les analyses multivariées et de la spectroscopie IR nous indique les rôles de chaque molécules présentes dans l'air dans la synthèse des nanoparticules. Une hydrolyse ne permet pas la formation de CuO mais de Cu_2O . L'apport d'oxygène par l'air synthétique (O_2) complète la formation et la croissance des

nanoparticules de CuO. Concernant le rôle du CO₂, la création d'espèces carbamates d'ammonium semble influencer sur la morphologie du CuO et non sur la structure. Cette caractéristique est étudiée plus spécifiquement par diffusion des rayons X à grand angle, ou *Wide-Angle X-ray Scattering* (nommé WAXS) et les résultats sont présentés dans la prochaine section.

Lorsque les quantités d'H₂O, d'O₂, de CO₂ et de la température sont contrôlées, nous avons observé **l'obtention de particules cubiques et rectangulaires**. Leur formation est encore difficile à expliquer et ne sont pas toujours reproductible. Bien que **l'implication du CO₂**, et donc des carbamates, soit supposée, les nanoparticules synthétisées sous H₂O et air synthétique ont montré ces formes anisotropes. Une fuite du système dans ce cas est une éventualité. Davantage de synthèses et d'analyses sont nécessaires pour expliquer la création de ces nanoparticules. Aussi, la forme cubique est une limite à la fonctionnalité de l'analyse multivariée. Possédant les mêmes longueurs et largeurs qu'une particule sphérique, la forme cubique n'est pas clairement mise en évidence sur la représentation 2D.

2.4. Sous atmosphère d'oxygène

La deuxième synthèse développée dans ce travail, correspond à l'oxydation du CuAmd en présence de 8 eq. d'OA. Un nouveau contenant composé de deux entrées permet de délivrer l'oxygène dans le milieu et d'éviter toute fuite (Figure II-29).

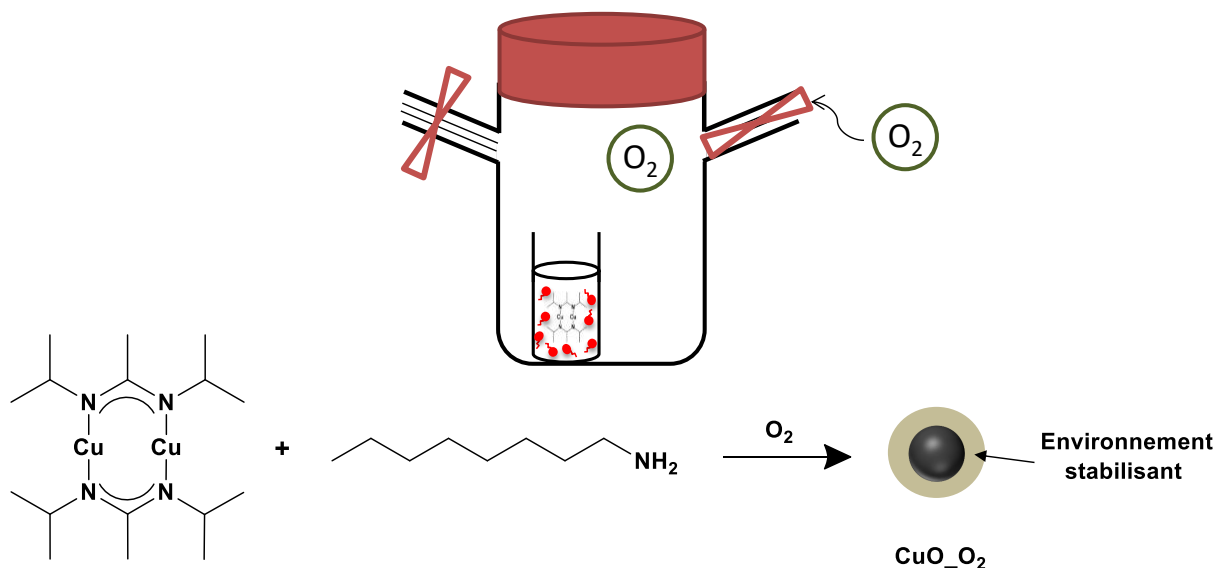


Figure II-29 : Au-dessus: schéma expérimental de l'oxydation du mélange réactionnel. En dessous: synthèse des nanoparticules CuO₂ par oxydation du précurseur CuAmd en présence de l'OA. La nanoparticule de CuO₂ est entourée d'une couche stabilisante de ligands.

La Figure II-30 montre des images de MET et des représentations 2D des nanoparticules oxydées au cours du temps. A 1 heure d'oxydation, les nanoparticules présentent de très petites tailles qui ont tendance à s'agglomérer. Après 6 et 15 heures, les dimensions n'ont pas changé et nous pouvons observer des formes de particules hétérogènes. Avec 1 jour d'oxydation, plusieurs tailles de particules sont observables sur le cliché. Cette évolution se poursuit à 2, 4, et 7 jours d'oxydation où les nanoparticules ont grandi. Elles présentent des formes peu définies mais homogènes.

Les représentations 2D à 1, 6 et 15 heures d'oxydation montrent un regroupement de particules entre 1 et 6 nm autour de la médiane alors qu'à 1 et 2 jours, cette distribution s'étend d'avantage sur la longueur de la médiane. A 4 et 7 jours, la distribution en taille est plus hétérogène qu'aux premières heures de croissance.

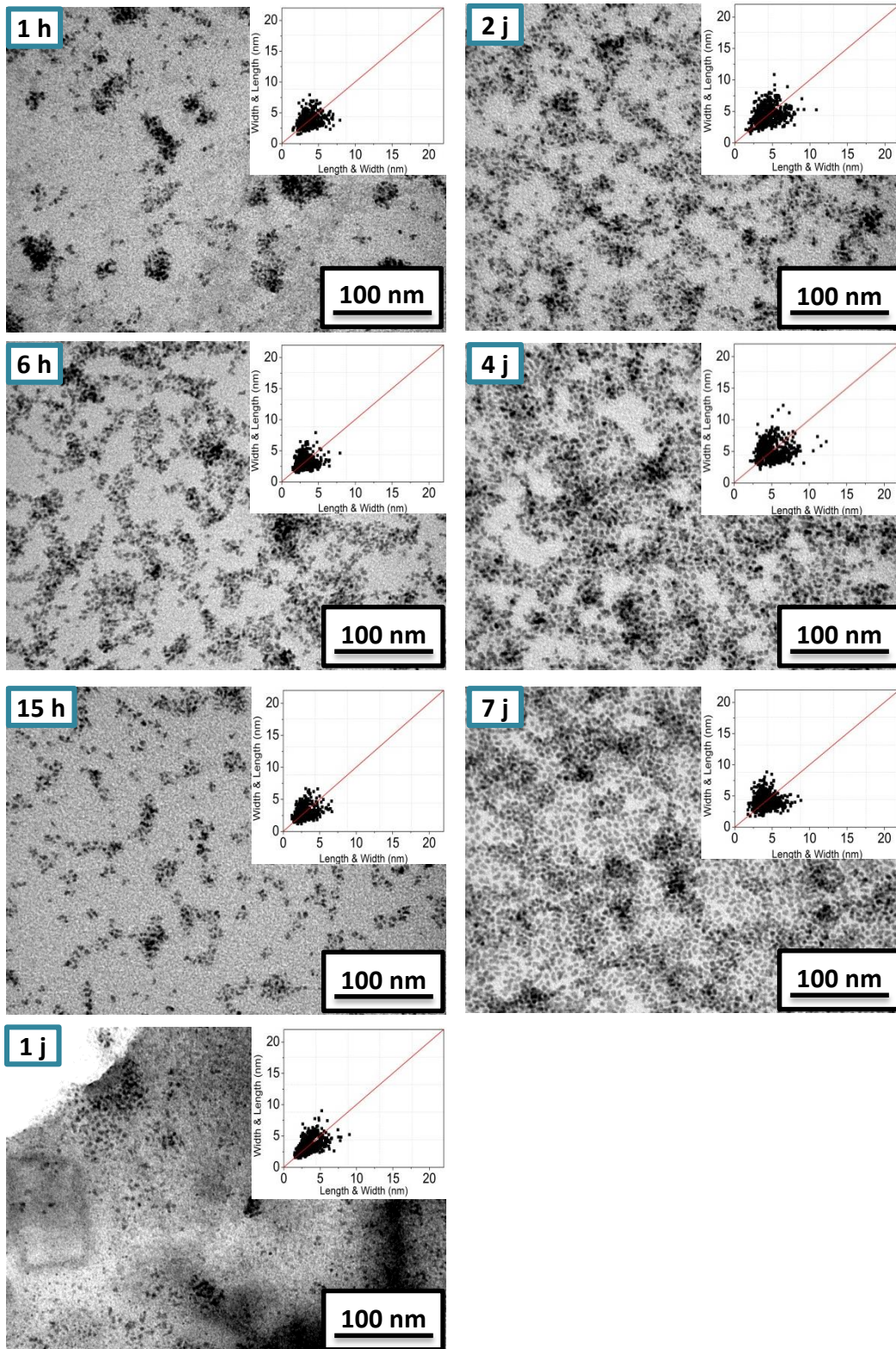


Figure II-30 : Images MET des nanoparticules oxydées à différents temps, accompagnées respectivement des représentations 2D.

L'analyse multivariée fixée à 1 population correspond le mieux à l'évolution des nanoparticules de CuO oxydées au cours du temps. Les données sont répertoriées dans le Tableau II-9 et la Figure II-31.

N° échantillon	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Corrélation
1 heure	4,2 ± 1,2	3,3 ± 0,7	0,50
6 heures	3,8 ± 1,0	2,7 ± 0,6	0,58
15 heures	3,0 ± 0,7	2,2 ± 0,4	0,74
1 jour	4,0 ± 1,3	3,1 ± 0,9	0,78
2 jours	5,0 ± 1,4	3,7 ± 0,9	0,66
4 jours	5,9 ± 1,4	4,3 ± 0,9	0,61
7 jours	4,9 ± 1,2	3,5 ± 0,7	0,51

Tableau II-9 : Analyse multivariées des représentations 2D des images MET de la Figure II-30 obtenues en utilisant le programme R (package : Rmixmod). Le nombre de sous-population est fixé à 1.

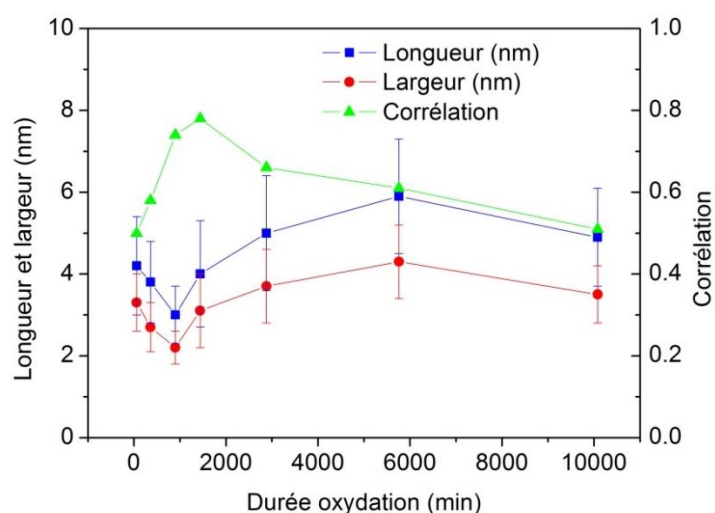


Figure II-31 : Graphe représentant la longueur et largeur moyenne, ainsi que le facteur de corrélation en fonction de la durée d'oxydation d'1 heure à 7 jours. Les données sont issues du Tableau II-9.

Nous pouvons observer deux tendances sur la Figure II-31: entre la 1^{ère} heure et 15 heures sous atmosphère d'oxygène, les nanoparticules voient leurs tailles diminuer. A partir de la 15^{ème} heure, l'effet inverse intervient avec le grossissement des nanoparticules jusqu'au 4^{ème} jour. Leur taille se stabilise autour du 7^{ème} jour. De plus, le grossissement des nanoparticules montre l'anisotropie des nanoparticules.

Les valeurs de corrélation augmentent de la 1^{ère} heure jusqu'à 1 jour de réaction et diminuent ensuite jusqu'au 7^{ème} jour. Les longueurs et largeurs des nanoparticules sont donc

de plus en plus corrélées, avec des vitesses de croissance dépendantes les unes des autres. Mais à partir d'1 jour de réaction, les vitesses deviennent de moins en moins corrélées.

La croissance des nanoparticules par oxydation se divise en deux régimes. Considérons que les dimensions entre la 1^{ère} heure et le 1^{er} jour soient stables, la corrélation montre que les longueurs et les largeurs des nanoparticules sont de plus en plus dépendantes. Mais à partir du 2^{ème} jour les particules grandissent et les longueurs et les largeurs deviennent indépendantes. Ceci suggère l'existence de vitesses de croissance corrélées aux premières heures de la synthèse qui se décorrèlent ensuite à partir du 2^{ème} jour.

3. Comparaison morphologiques et structurales des nanoparticules de CuO synthétisées sous air et sous oxygène

Les synthèses sous air et sous O₂ des nanoparticules de CuO ont été réalisées suivant le même protocole expérimental, à 8 eq. d'OA sans THF pour une durée de 30 minutes sous atmosphère inerte et 4 jours à l'air ou sous O₂. Afin de comparer la morphologie des nanoparticules au cours du temps, le nombre de population est fixé à 1 pour l'analyse multivariée pour CuO_{air}.

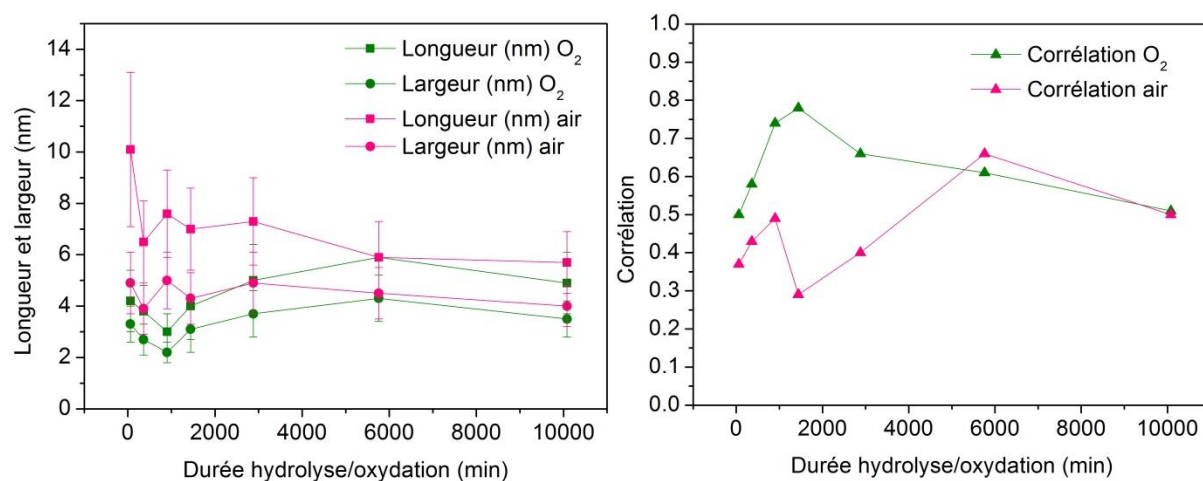


Figure II-32 : Graphes de comparaison entre les longueurs et les largeurs moyennes, ainsi que les corrélations des synthèses sous air (en rose) et par oxydation (en vert), au cours du temps entre la 1^{ère} heure et le 7^{ème} jour.

En général, les tailles des nanoparticules CuO_{air} sont plus grandes que celles de CuO_{O₂}. Cette observation se confirme pendant les 2 premiers jours, mais l'effet diminue au cours du temps et à partir du 4^{ème} jour, les dimensions sont semblables. Pendant les 1^{ers} jours, les nanoparticules de CuO_{air} ont une plus forte anisotropie que celles de CuO_{O₂}.

Cette tendance s'inverse pour CuO₂ à partir d'un 1 jour d'oxydation. Néanmoins à partir de 4 jours de synthèse, les morphologies se ressemblent. Il en est de même pour les corrélations, disparates sur la période d'1 jour de réaction, mais identiques à partir du 4^{ème} jour.

Les nanoparticules sont analysées par WAXS pour étudier les structures cristallographiques obtenues de chacune des synthèses. La technique analyse les pics de Bragg diffusant à des grands angles, ce qui permet d'étudier précisément des matériaux dans lesquels les structures contiennent des phases cristallines inférieures à 5 nm. L'analyse des données par transformation de Fourier, permet d'obtenir la fonction de distribution radiale, RDF pour « *Radial Distribution Function* ». L'analyse en RDF fournit des estimations sur la longueur moyenne des liaisons atomique (métal-métal, métal-oxyde) mais permet aussi de déterminer l'étendue de l'ordre à l'intérieur des particules, appelée longueur de cohérence. En partant de l'hypothèse que les nanoparticules sont monocristallines, la longueur de cohérence correspond à une estimation du diamètre moyen de la nanoparticule. Les diffractogrammes des nanoparticules sont présentés en Figure II-33, et les fonctions de distribution radiale en fonction de la distance entre deux atomes en Figure II-34.

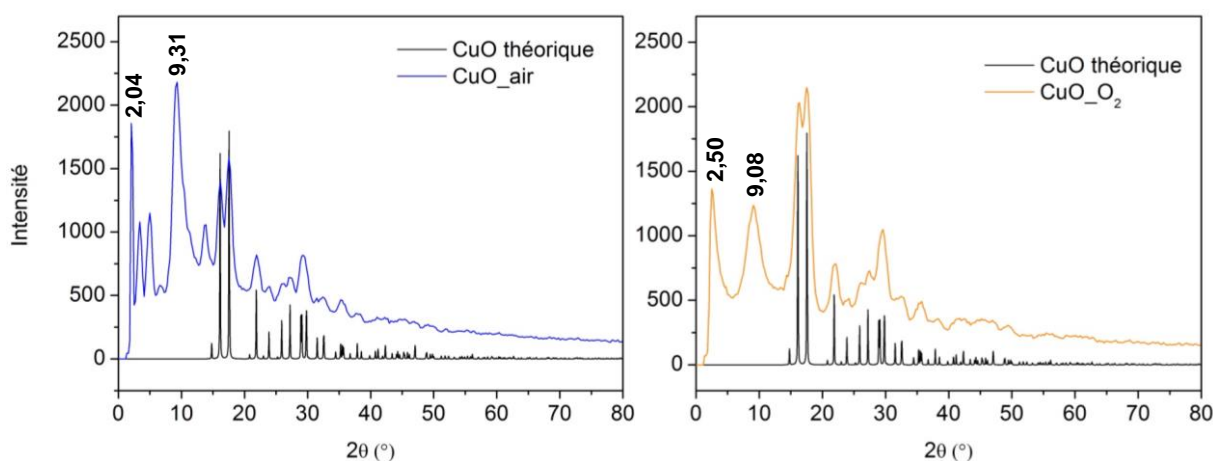


Figure II-33 : Diffractogrammes WAXS des nanoparticules CuO_{air} et CuO_{O₂}.

Les analyses WAXS montrent que les structures des nanoparticules synthétisées correspondent bien à la phase CuO lorsque nous comparons avec les données théoriques. En dessous de 15°, les pics correspondent à la phase organique cristallisée. Ainsi, cinq pics principaux sont observés pour CuO_{air} et deux pour CuO_{O₂}. La proximité des positions montrent que ces pics sont associés aux mêmes ligands, comme l'ont déjà observé Kahn *et al.*¹⁵, autrement dit l'Amd et l'OA. Les pics additionnels de CuO_{air} sont alors attribués aux espèces créées, les carbamates d'ammonium. En général, ces observations peuvent résulter d'une organisation à longue distance des échantillons pouvant être induite par les ligands coordonnés à la surface des particules. Nous pouvons relever également que les pics de la phase organique de CuO_{air} sont plus fins et plus intenses que ceux de CuO_{O₂}. Nous

pouvons relier ces informations au fait que les ligands des nanoparticules de CuO_{air} sont plus organisés par rapport à ceux des nanoparticules de CuO_{O₂}.

Concernant les résultats de la RDF, l'intensité des interférences de CuO_{O₂} est plus forte que celle de CuO_{air}, ce qui indique une meilleure cristallisation des nanoparticules de CuO_{O₂} que CuO_{air}. Les longueurs de cohérence sont déterminées à partir du point 0 jusqu'à la distance où les interférences enregistrées ont un signal altéré. Pour CuO_{air}, la valeur estimée est d'environ 4 nm et pour CuO_{O₂}, elle est d'environ 3,5 nm. Les valeurs sont en accord avec les tailles mesurées par MET.

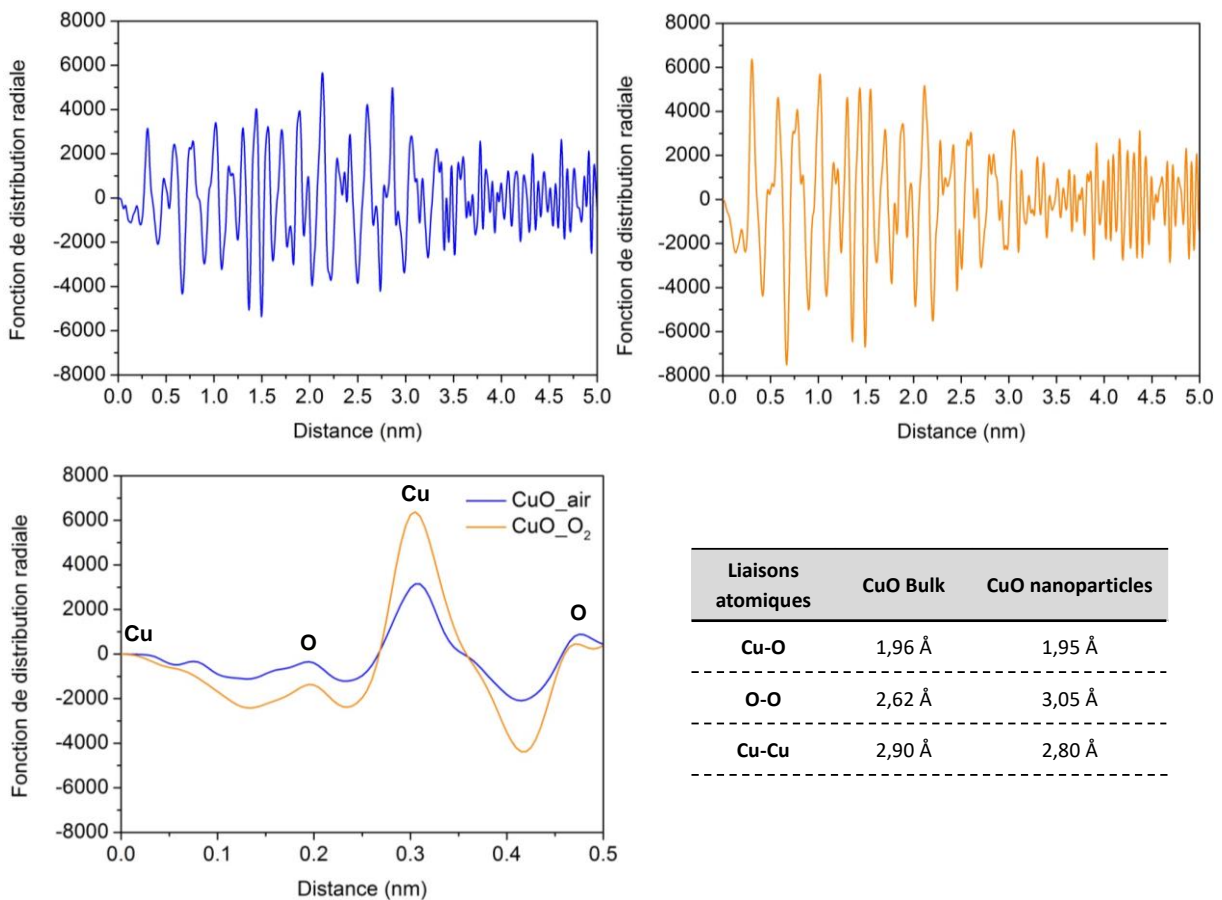


Figure II-34 : RDF en fonction des distances entre atomes (nm) et tableau comparatif des distances atomiques entre le CuO bulk et les nanoparticules.

La RDF met également en évidence les distances qu'un atome va avoir avec ses plus proches voisins. Si l'atome de Cu est l'atome de référence, les premiers voisins seront des atomes d'O et les seconds, des atomes de Cu, selon la structure monoclinique du CuO. De plus, l'intensité des pics est directement liée à la masse atomique des éléments, ce qui permet d'attribuer les pics. Les distances atomiques expérimentales relevées sont comparées à celles du CuO massif, dit « bulk ». Alors que la valeur de la liaison Cu-O des nanoparticules, identique pour les deux types de CuO, est proche de celle du bulk, les

distances O-O et Cu-Cu sont différentes de près de 0,40 Å pour la liaison O-O. En effet les distances courtes mesurées sont les plus fiables tandis que les plus longues, l'incertitude de la mesure augmente. Nous pouvons associer ces écarts au fait que sous forme de nanoparticules, la structure cristallographique est désordonnée en comparaison avec l'état massif d'un matériau.

Ainsi les analyses WAXS permettent de souligner les différences cristallographiques de la phase organique des nanoparticules de CuO, ainsi que de la longueur de cohérence. Ces observations sont en lien avec l'état cristallin final des nanoparticules obtenues après 4 jours de synthèse, temps pour lequel nous considérons l'équilibre thermodynamique atteint. Pour un temps inférieur à 4 jours, la cinétique de croissance des nanoparticules est différente. Des analyses de diffraction à différents temps de réaction permettraient d'appréhender et de mettre en évidence les structures des deux systèmes. Ces analyses permettraient également de quantifier les pertes de masses des ligands pour remonter à la structure CuO et observer les différences de tailles.

Des photos des piluliers sont représentées en Figure II-35.

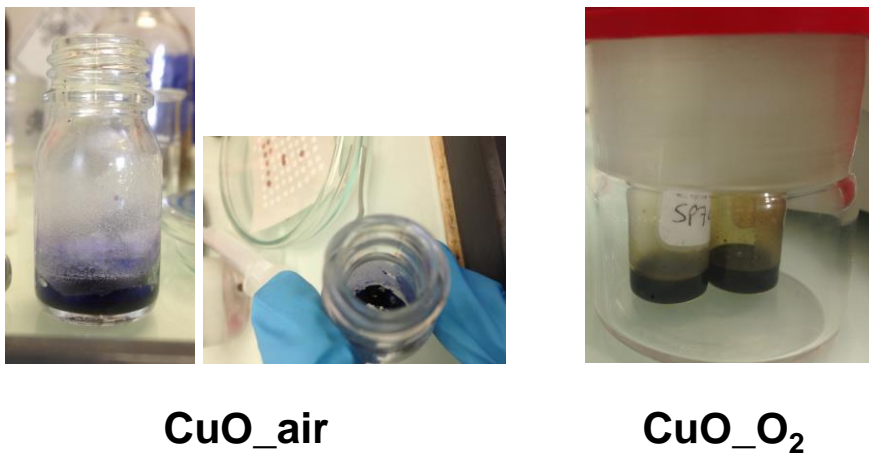


Figure II-35 : Photos des piluliers contenant les nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂} après 4 jours de synthèse.

Les nanoparticules de CuO_{air} sont obtenues sous forme de pâte alors que CuO_{O₂}, les nanoparticules sont maintenues en solution. En réagissant avec le CO₂ et l'H₂O, l'OA à l'état liquide se transforme en carbamate d'ammonium qui adopte une forme solide.

4. Conclusions

Dans ce chapitre, la synthèse de nanoparticules de CuO a fait l'objet d'études systématiques pour identifier les facteurs influençant leurs morphologies et pour comprendre les mécanismes de formation.

Dans un premier temps, le précurseur organométallique CuAmd a été choisi pour la synthèse de nanoparticules. Bien que connue, la synthèse du complexe fut optimisée en variant le rapport molaire des réactifs, ainsi qu'en ajoutant une étape de recristallisation. L'obtention de cristaux purs a été caractérisée par RMN.

Basé sur de précédents travaux, les synthèses de nanoparticules sous air ambiant et par oxydation ont été présentées. Les mesures réalisées à partir des images de MET ont fait l'objet d'analyses supplémentaires avec notamment la production de représentations 2D. Cette technique, mise en place il y a deux ans, permet de remonter à la répartition et distribution en taille des nanoparticules dans l'échantillon. Les longueurs, les largeurs et les corrélations ont apporté des informations sur les processus de nucléation et croissance des nanoparticules.

Les nanoparticules de CuO_{air} ont vu leurs morphologies et distributions être analysées selon les rapports molaires entre les réactifs, puis au cours du temps, et enfin en fonction de la durée de maturation. Le résultat des analyses a permis de choisir **la synthèse sans solvant, avec un rapport de 1:8 eq. entre CuAmd et OA pour une durée de réaction de 4 jours et pour une durée de 30 minutes de maturation.** Le choix de ces paramètres pour la production de ces nanoparticules nous permet de garantir un contrôle de la morphologie et une synthèse reproductible.

Les conditions de synthèse sous O₂ sont différentes de celles sous air. La réaction se passe dans une atmosphère fermée, contrôlant les paramètres de la synthèse comme la pression injectée et la composition du gaz, qui ne varient pas. En étudiant l'influence de la température réactionnelle, de la présence de CO₂ et de l'H₂O, nous avons démontré que les conditions expérimentales ont un fort impact sur les nanoparticules. Nous avons démontré que les morphologies obtenues peuvent être semblables et que d'un point de vue structural, elles correspondent à CuO. La phase organique est organisée différemment en fonction du mode de préparation.

Chapitre 3 :
Etude de l'état de surface des
nanoparticules et des interactions
entre ligands et surface

Dans le chapitre précédent, nous avons exploré la formation des nanoparticules de CuO sous différentes atmosphères et conditions expérimentales. Le système qui stabilise les nanoparticules se compose de plusieurs espèces chimiques. L'intérêt de ce chapitre est donc d'étudier l'état de surface des nanoparticules, autrement dit les interactions entre des ligands et la surface du CuO. La première partie présente la caractérisation par spectroscopie RMN et IR les surfaces des nanoparticules de CuO. A l'issue de ces analyses, le deuxième point portera sur les échanges de ligands des nanoparticules de CuO. Ceux-ci seront caractérisés au moyen de la spectroscopie IR. De même que dans la dernière partie, cette technique d'analyse est à nouveau utilisée pour étudier les interactions des nanoparticules de CuO avec des surfaces (silice ou alumine) sur lesquelles elles sont déposées.

Les analyses de spectroscopie FT-IR ont été menées en majeure partie au « Natural Science and Engineering Research Laboratory» (Laboratoire de Recherche en Science Naturelles et Ingénierie) de l'Université de Dallas, au Texas (USA), en collaboration avec Yves Chabal. J'ai pu effectuer un séjour de deux mois à la fin de ma première année de thèse.

1. Caractérisation de l'état de surface des nanoparticules de CuO

La synthèse des nanoparticules de CuO par hydrolyse et oxydation d'un précurseur organométallique en présence d'un ligand génère une chimie de surface très riche et complexe. La surface des nano-objets joue un rôle majeur pour leurs applications et il est important de mettre en œuvre des méthodes d'analyses pour décrire la nature des espèces organiques en interaction avec la surface. Les travaux de Coppel et al. sur les nanoparticules de ZnO stabilisées par des amines et acides carboxyliques ont permis une caractérisation complète de la surface des nanoparticules de ZnO par spectroscopie RMN.^{87,116} De même que la technique SERS, Surface Enhanced Raman Scattering, a été utilisée pour identifier les modes de coordinations des ligands sur les nanoparticules d'Ag obtenues à partir d'un précurseur homologue à celui que nous avons utilisé pour la préparation des nanoparticules de CuO.⁹²

L'étude de la coordination des ligands à la surface des nanoparticules de ZnO ont montré que les ligands stabilisant les nanoparticules interviennent en deux sphères de coordination autour de la surface de ces dernières (Figure III-1).

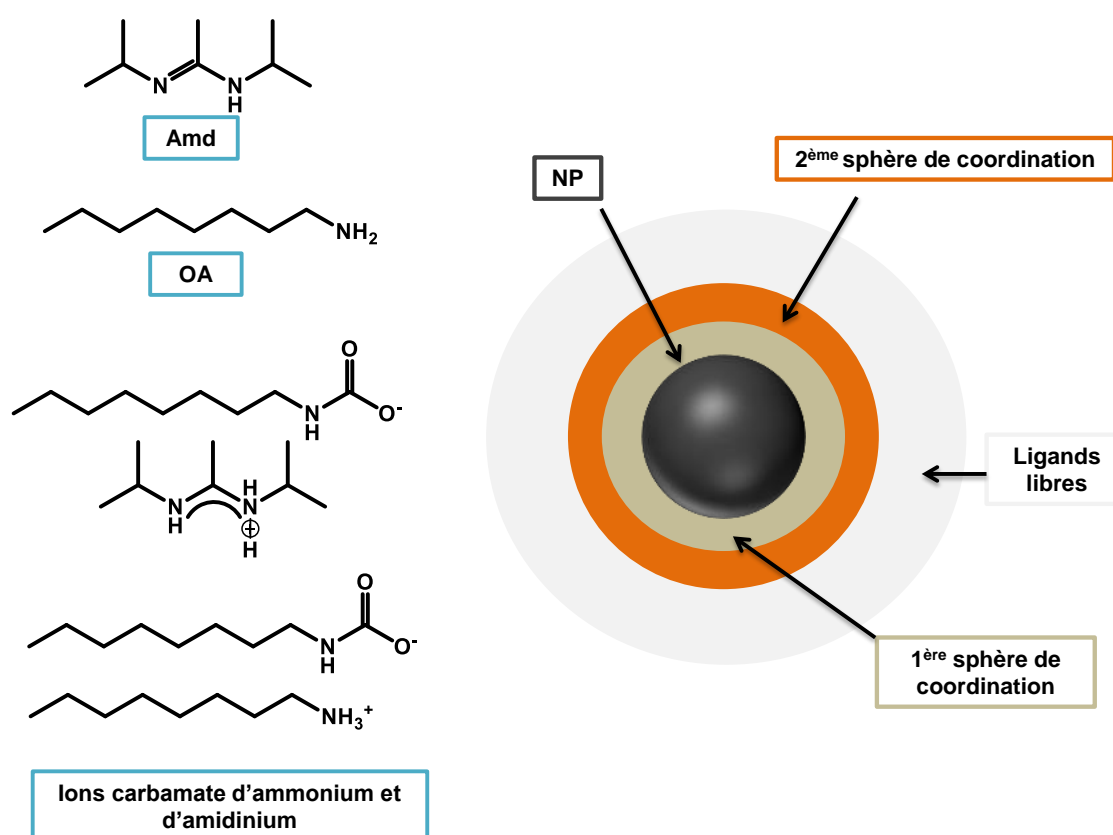


Figure III-1 : Schémas représentant les molécules organiques présentes dans les couches stabilisantes de nanoparticules de CuO et les sphères de coordination.

Les molécules de ligands contenues dans une première sphère de coordination sont en interaction forte avec la surface et ont une cinétique d'échange avec le milieu environnant très lente.¹¹⁶ Au contraire, les ligands de la seconde sphère de coordination sont impliqués dans un phénomène d'échange dynamique avec le milieu environnant, la cinétique d'échange de ces derniers est plus rapide. Enfin les ligands libres participent également à cet échange rapide avec les ligands de la première et de la deuxième sphère. En se basant sur ce modèle de stabilisation des nanoparticules, et sur les molécules présentes dans le système, les spectroscopies RMN et FT-IR ont été mises à profit pour proposer un état de surface des nanoparticules de CuO.

Nous avons évoqué dans le chapitre II la formation des ions carbamates d'ammonium par réaction de l'OA avec le CO₂. Dans ce chapitre, nous allons voir que leur présence à la surface des nanoparticules de CuO_{air} est en cohérence avec les résultats des techniques de spectroscopie utilisées ici.

1.1 Spectroscopie RMN ¹H et ¹³C

La spectroscopie RMN à l'état solide ou liquide est une technique puissante pour suivre la dynamique des ligands. Pour notre étude, nous nous intéresserons aux noyaux atomiques de l'hydrogène ¹H et du carbone ¹³C à l'état solide en utilisant la rotation à l'angle magique appelée *Magic-Angle Spinning* (MAS). La technique MAS permet d'obtenir des signaux fins en éliminant les interactions magnétiques dipolaires et d'anisotropie de déplacement chimique. Dans notre cas, les signaux ¹³C ont été obtenus par des séquences de transfert de polarisation tel que la polarisation croisée, CP, pour *Cross Polarisation*, par INEPT pour *Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer* ou par excitation direct des carbones ¹³C MAS. Les détails techniques et expérimentaux sont décrits dans la Partie Expérimentale.

1.1.1. Influence de la maturation du milieu réactionnel

Dans le chapitre 2, nous avons vu par MET que la durée de maturation du milieu réactionnel avant exposition à l'air n'influence pas la morphologie finale des nanoparticules de CuO_{air}. Une analyse plus approfondie par RMN est représentée en Figure III-2.

¹³C INEPT-MAS

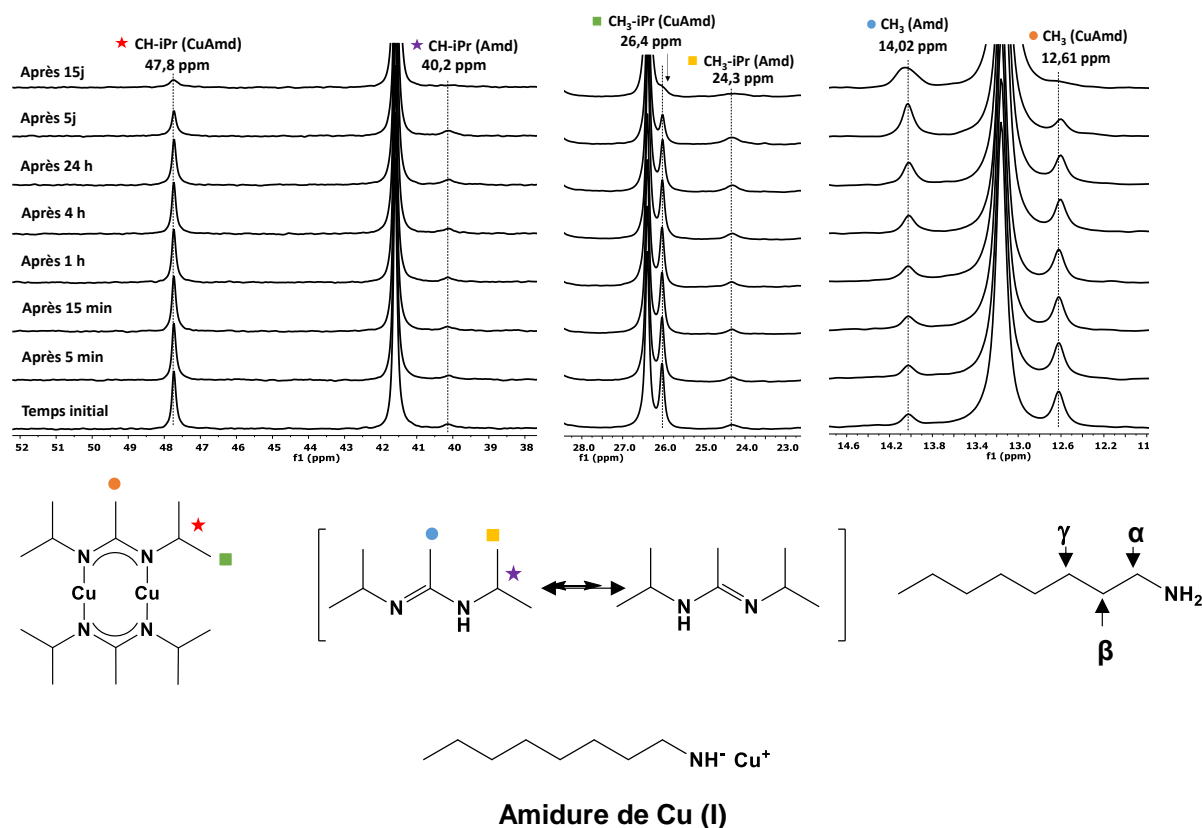


Figure III-2 : Spectres RMN ¹³C INEPT-MAS du mélange CuAmd et OA à différents temps de maturation. Schéma de la décomposition de CuAmd en Amd, qui est représenté par ses deux formes mésomères et d'une molécule d'OA et des positions α , β et γ .

Les spectres ¹³C INEPT mesurés à différents intervalles de temps montrent des signaux caractéristiques des carbones du précurseur CuAmd et de l'Amd. Nous observons que les signaux des carbones du CuAmd décroissent en intensité alors que ceux de Amd augmentent légèrement (CH₃) ou restent sensiblement à durée équivalente (CH₃-iPr et CH-iPr). L'intégration des aires des signaux caractéristiques des protons des groupes CH₃ du CuAmd et de l'Amd se trouve en annexe. Il reste environ 30 % de CuAmd et 70 % d'Amd après 15 jours. Ces inversions de tendances montrent la libération de l'Amd, par une protonation, au cours du temps. La seule source disponible de protons dans le milieu réactionnel est l'OA, ce qui suggère la formation d'amidure de cuivre (Figure III-2). Or l'identification d'une telle espèce n'est pas observée sur le spectre RMN. Une cause possible pourrait être un échange rapide de protons entre l'amine et l'amidure.

Les signaux après 15 jours de maturation du milieu réactionnel sont plus larges qu'aux autres temps en raison des échanges de protons des NH entre les deux formes mésomères de l'Amd. L'élargissement pourrait aussi être causé par la formation de sous-population ou

nanoparticules de Cu, ou de CuO si une contamination à l'oxygène a eu lieu au cours de la mesure.

1.1.2. Nanoparticules de CuO_air

L'hydrolyse et l'oxydation du précurseur pour la formation des nanoparticules de CuO_{air} a été suivie au cours du temps. Cette étude a été menée pour deux durées de maturation du milieu réactionnel : l'une d'1 jour et l'autre de 5 jours.

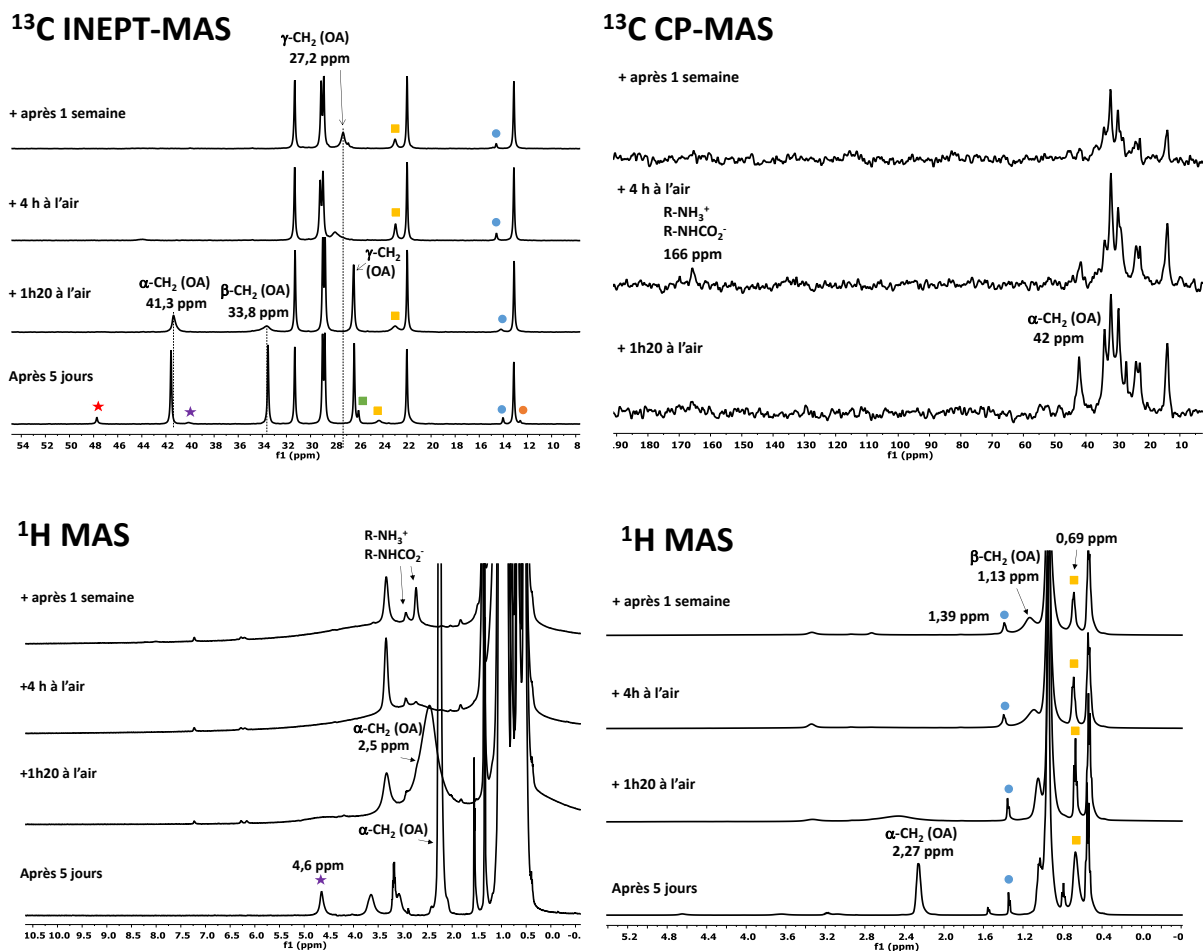


Figure III-3 : Spectres RMN ¹³C INEPT-MAS, ¹³C CP-MAS et ¹H MAS du mélange CuAmd et OA laissé 5 jours avant exposition à l'air à différents temps.

Sur le spectre ¹³C INEPT-MAS, nous observons les signaux de l'Amd, représentés par le rond bleu et le carré jaune, suite à la décomposition de CuAmd. Les signaux ont une position légèrement décalée après 1h20 pour CH₃-iPr et après 4 h pour CH₃ de l'Amd. Ces informations suggèrent que **l'Amd se coordonnerait à la surface du CuO**. Sur les spectres ¹H MAS, les groupes CH₃-iPr et CH₃ de l'Amd deviennent plus larges après 4 heures à l'air, leurs signaux diminuent en intensité et le signal de CH-iPr, illustré par l'étoile violette, disparaît dès l'exposition à l'air. La raison de ces observations est que le CuO est un composé

paramagnétique. Les spins nucléaires interagissent dipolairement (à travers l'espace) avec les spins électroniques du composé paramagnétique. Cette interaction conduit généralement à une relaxation rapide de l'aimantation du spin nucléaire qui se traduit par un élargissement des signaux voir une disparition complète de ceux-ci si la relaxation est très rapide.

Sur le spectre ^{13}C INEPT-MAS, avant l'ouverture à l'air, les signaux des positions α - et β - CH_2 de l'OA sont intenses alors qu'après 1h20 d'ouverture, leurs intensités ont fortement diminué. A titre de comparaison, l'intensité de la position α - CH_2 de l'OA dans le spectre ^{13}C CP-MAS à cette même durée, est bien plus haute. Les séquences INEPT et CP permettent de mettre en évidence les segments moléculaires respectivement mobiles et rigides. Ainsi, ces informations indiquent que les premières positions de la chaîne aliphatique de l'OA se rigidifient après l'exposition à l'air. Nous observons des décalages des signaux de l'OA (α , β et γ) comparé au spectre initial avant l'ouverture. Comme l'Amd, le décalage indique que **l'OA s'est coordonné à la surface du CuO**. Ces mêmes signaux s'élargissent une fois l'échantillon exposé à l'air, lors de la formation du CuO, causé par le paramagnétisme. Une autre raison est que l'OA coordonné à la surface s'échangerait avec les OA mobiles de la deuxième couche.

Sur le spectre ^1H MAS, la position α - CH_2 de l'OA diminue fortement en intensité, s'élargit et se décale de quelques ppm après 1h20 à l'air. Après 4 heures, le signal n'est plus présent. Or deux signaux autour de 2,7 ppm commencent à apparaître après 4 heures à l'air et deviennent plus intenses après 1 semaine. L'hypothèse est que ce signal correspond aux **molécules de carbamates et ammonium**. Bien que les signaux du spectre ^{13}C CP-MAS diminuent en intensité au cours du temps, dû au paramagnétisme plus fort avec la formation du CuO, un signal apparaît à 166 ppm après 4 heures à l'air. Cette position correspondrait au carbone du carbamate.

Les effets du paramagnétisme du CuO rendent difficile l'interprétation des spectres. L'élargissement des pics en est la cause principale, mais cet effet est peut-être aussi associé à des échanges de protons entre les NH de l'Amd. Ainsi l'Amd qui se forme après décomposition de CuAmd, s'accrocherait à la surface des nanoparticules après seulement quelques heures à l'air. D'un autre côté, les premières positions de l'OA se rigidifient et la molécule se coordonne à la surface de CuO. L'OA est également impliquée dans la formation des carbamates/ammonium après quelques heures à l'air.

Une deuxième analyse suivant la formation des nanoparticules de CuO et de l'organisation des ligands autour est présentée dans la Figure III-4.

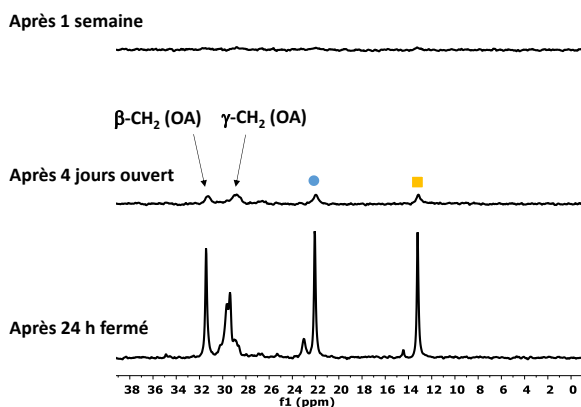
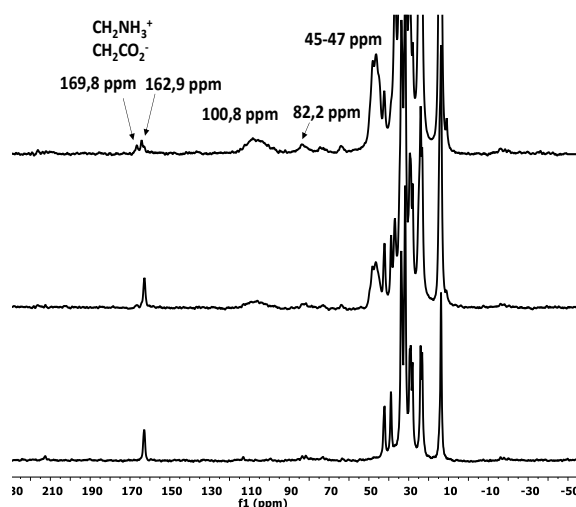
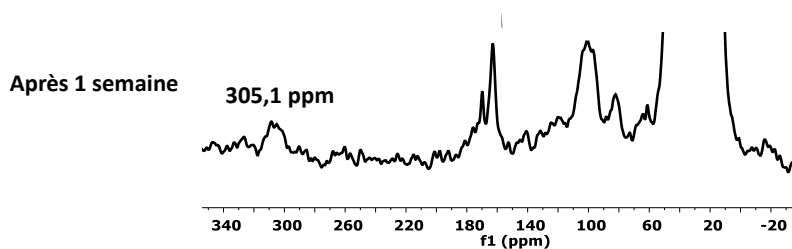
^{13}C INEPT-MAS ^{13}C CP-MAS ^{13}C CP-MAS

Figure III-4 : Spectres RMN ^{13}C INEPT-MAS et ^{13}C CP-MAS du mélange CuAmd et OA laissé 1 jour avant exposition à l'air à différents temps.

Comme pour la Figure III-3, les signaux de l'OA et de l'Amd sont très faibles en intensité et s'élargissent après 4 jours à l'air sur le spectre ^{13}C INEPT-MAS, signifiant que les premières positions de ces espèces se rigidifient et se coordinent à la surface des nanoparticules. Concernant le spectre ^{13}C CP-MAS, nous retrouvons les positions des carbamates et ammonium autour de 160 et 170 ppm à 4 jours et 1 semaine. Sur le spectre après 1 semaine à l'air, nous observons qu'un signal à 305,1 ppm apparaît. Cette position est inhabituelle pour une molécule organique diamagnétique. Il pourrait s'agir d'un **complexe paramagnétique résultant d'une complexation de Cu(II)** par des ligands présents dans le mélange. La formation de ce type de complexe paramagnétique a déjà été observée avec des NPs de Cu exposées à des acides phosphoniques.⁷⁹ Des signaux sont également observés entre 100 et 60 ppm mais ils sont difficilement identifiables. Ils pourraient s'agir également de signaux provenant soit du complexe paramagnétique, soit de la formation de molécules issues de l'OA ou de l'Amd autres que les carbamates et ammoniums.

1.1.3. Nanoparticules de CuO₂

Les spectres RMN des nanoparticules de CuO₂ sont représentés dans la Figure III-5.

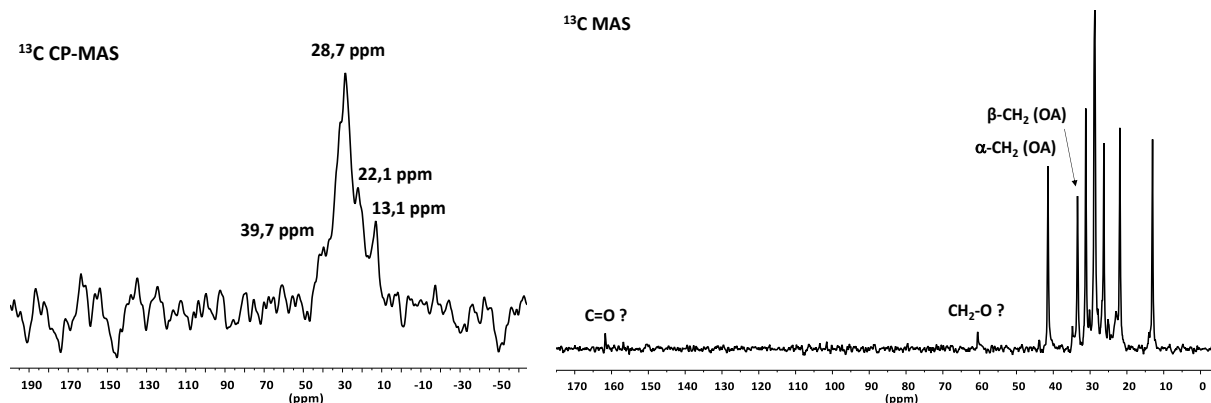


Figure III-5 : Spectres RMN ^{13}C CP-MAS et ^{13}C MAS des nanoparticules de CuO₂ synthétisées avec une durée de maturation de 30 minutes et une durée de 4 jours sous atmosphère d'oxygène.

Sur le spectre ^{13}C CP-MAS, le signal principal est centré à 28,7 ppm. Il est entouré de signaux de plus faible intensité. La seule présence de ce pic large montre l'effet paramagnétique du CuO mais aussi une chimie moins complexe que pour les nanoparticules de CuO_{air}. Aucun signal, attendu autour de 160 et 300 ppm, n'est observé traduisant l'absence de carbamates. En RMN du liquide, ^{13}C MAS, nous retrouvons les signaux des carbones entre 40 et 10 ppm, plus fins et plus intenses. Ces deux analyses RMN sont en accord. Par ailleurs, nous observons sur l'expérience ^{13}C de très faibles signaux à 60 et 160 ppm correspondant à des groupements CH₂-O ou CH₂-N, et C=O respectivement. Ces signaux sont relativement fins indiquant qu'ils ne se coordinent pas au CuO. Ils pourraient être reliés à la formation d'esters ou d'amides à cause d'une éventuelle fuite du système, laissant réagir les amines avec le CO₂.

Ces premiers résultats sur les nanoparticules de CuO₂ mettent en évidence la différence d'état de surface avec les nanoparticules de CuO_{air}. La principale différence serait liée à la présence des carbamates d'ammonium et du complexe paramagnétique Cu (II) qui se forment après l'exposition à l'air.

1.2. Spectroscopie IR à Transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie FTIR permet d'accéder qualitativement à la nature des liaisons chimiques dans une molécule grâce à l'absorption des rayons IR qui entraîne leurs mises en vibration. Les détails sur les méthodes expérimentales et les appareils utilisés sont fournis dans la partie expérimentale. Plusieurs informations peuvent être obtenues : l'intensité des bandes d'absorption nous indique la concentration du vibreur, terme qui correspond à la

liaison chimique dans la molécule analysée ; la largeur des raies nous informe, quant à elle, sur l'environnement chimique du vibreur. Cela signifie qu'une bande d'absorption large peut être assimilée à des groupements chimiques proches, au contraire d'une bande plus fine.

Afin d'interpréter le spectre IR des nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂}, les réactifs de départ, CuAmd et OA, ont été analysés séparément. Les spectres IR de l'OA ont été enregistrés au cours du temps afin de suivre la transformation en carbamates d'ammonium. En plus de déterminer quelles sont les liaisons chimiques affectées par la réaction de l'OA avec l'air, cette étude permet d'attribuer les liaisons qui correspondent aux carbamates dans le spectre des nanoparticules de CuO_{air}.

1.2.1. Spectres de CuAmd et OA

Le spectre IR de l'Amd n'a pu être mesuré en raison de son instabilité et de la difficulté à l'isoler. Ainsi l'analyse spectroscopique de la molécule se base sur le précurseur initial, CuAmd.

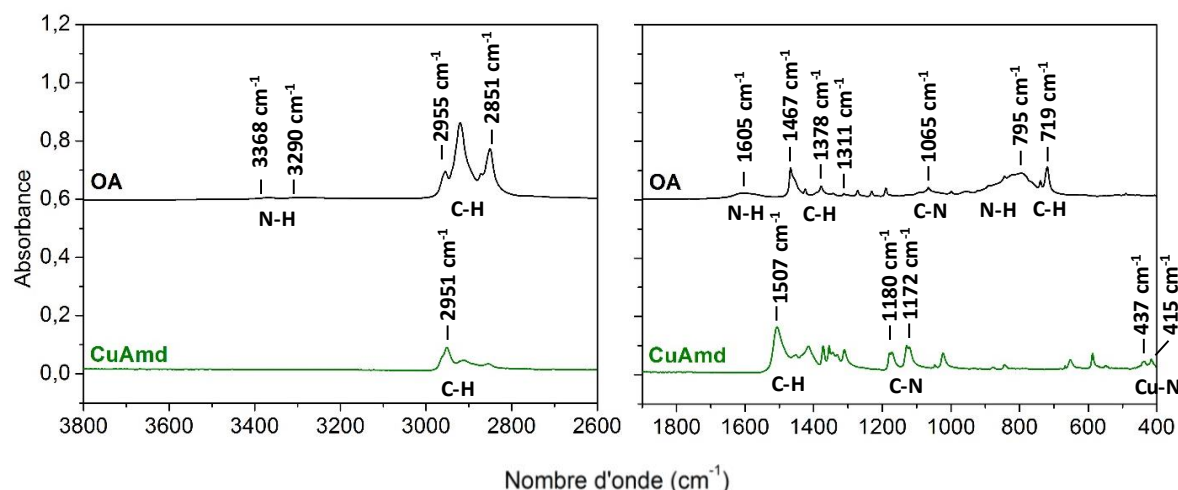


Figure III-6 : Spectres d'absorbance IR de CuAmd et de l'OA séparés en deux fenêtres (3800- 2600 et 1900-400 cm⁻¹).

Les spectres d'absorbance IR de CuAmd et de l'OA sont présentés dans la Figure III-6. Le spectre du complexe CuAmd montre des pics autour de 2900 cm⁻¹ avec un maximum situé à 2951 cm⁻¹. Ces bandes sont associées aux vibrations en élongation des liaisons C-H. Dans la zone de 1500 cm⁻¹, les vibrations en déformation sont assimilées aux liaisons C-H avec une bande à 1507 cm⁻¹. Les deux bandes à 1180 et 1172 cm⁻¹ sont caractéristiques de vibrations en élongation des liaisons C-N. Enfin deux bandes en dessous de 400 cm⁻¹ sont observées et sembleraient correspondre pour l'une d'entre elle à la liaison Cu-N.¹¹⁷ Le spectre de l'OA montre quatre bandes distinctes de différentes intensités entre 2955 et 2851 cm⁻¹ associés aux liaisons C-H de la chaîne aliphatique. Par ailleurs, le groupement fonctionnel de l'amine,

NH₂, est visible à 3368 et 3290 cm⁻¹ avec deux pics de faible intensité ayant pour chacun une vibration en élongation asymétrique et symétrique. Cette liaison N-H vibre également en déformation à 1605 et 795 cm⁻¹. Nous retrouvons entre 1300 et 1500 cm⁻¹, ainsi qu'autour de 700 cm⁻¹, les régions où les liaisons C-H de la chaîne aliphatique vibrent en déformation, avec des pics à 1465, 1378, 1311 et 719 cm⁻¹. Enfin, la bande observée à 1065 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration en élongation de la liaison C-N. Ces résultats sont en accord avec ceux de Calandra *et al.* qui retrouvent les deux bandes en élongation asymétrique et symétrique de la liaison N-H à 3496 et 3401 cm⁻¹, respectivement.¹¹⁸ De plus, la position et la largeur de la bande de vibration de la liaison N-H reportées par ces auteurs sont similaires à ce que nous obtenons, avec une position à 1610 cm⁻¹.

1.2.2. Suivi de la transformation de l'OA en carbamate

Nous savons qu'à l'air, l'OA réagit pour former les ions carbamates d'ammonium. Dans le but d'assigner les bandes de vibration caractéristiques de ces espèces chimiques, les spectres IR de l'OA ont été enregistrés à l'air pour suivre cette transformation au cours du temps. Les Figure III-7, III-8 et III-9 contiennent les spectres IR de l'OA (à t₀) évoluant dans le temps jusqu'à 4 jours d'exposition à l'air (t_{4jours}).

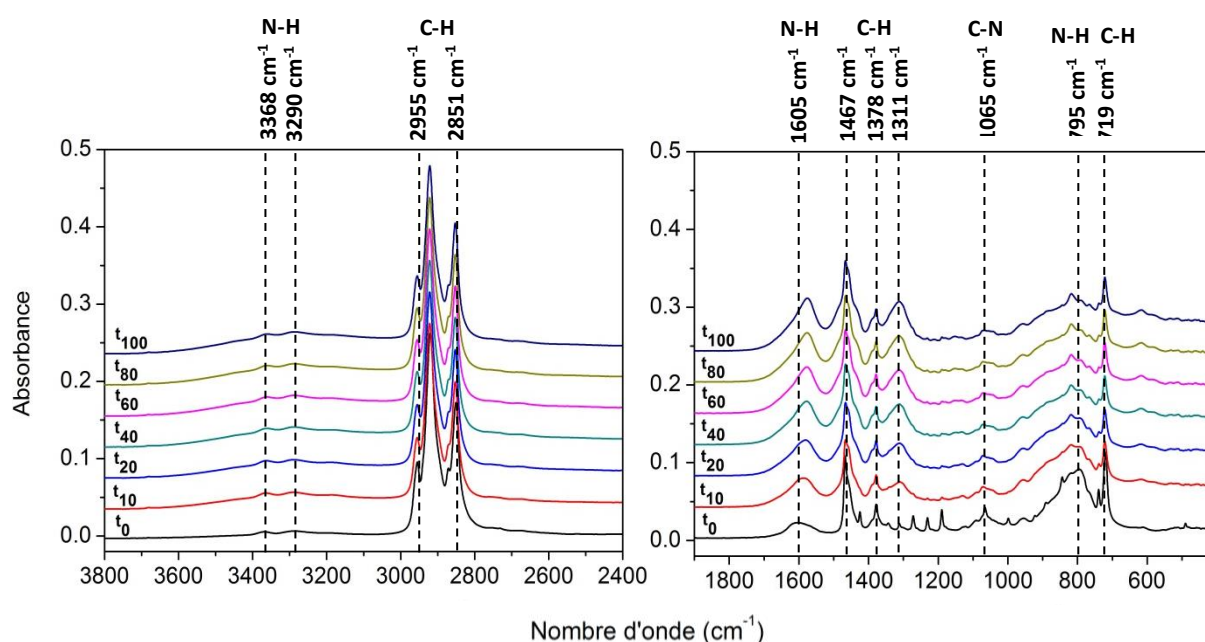


Figure III-7: Spectres d'absorbance IR de l'OA à l'air au cours du temps, séparés en deux fenêtres (3800-2400 et 1900-400 cm⁻¹). Les temps sont écrits en minutes et t₀ est le spectre initial de l'OA. Les valeurs des bandes assignées par les lignes en pointillés sont alignées sur le spectre t₀.

Les bandes assignées identifiées par les lignes en pointillés de la Figure III-7 correspondent aux bandes du spectre initial (t₀). Nous pouvons observer dans la première fenêtre entre 3800 et 2400 cm⁻¹ que les valeurs des vibrations N-H et C-H ne changent pas. Par ailleurs, les aires sous les pics augmentent légèrement avec le temps. L'évolution des

aires en fonction du temps est analysée et commentée en Figure III-12. Concernant la deuxième fenêtre de 1900 à 400 cm^{-1} , des évolutions significatives sont à noter. Tout d'abord, la vibration N-H à 1605 cm^{-1} est décalée vers de plus basses longueurs d'onde dès t_{10} jusqu'à t_{100} (1575 cm^{-1}). De même, l'aire sous le pic s'accroît et la bande s'affine avec le temps. Les vibrations C-H ne se comportent pas de la même manière : à 1467 et 1311 cm^{-1} les bandes s'élargissent, alors qu'à 1378 cm^{-1} la forme du pic n'évolue pas. Pour la liaison C-N, le pic s'affaiblit jusqu'à s'atténuer dans la ligne de base. Le pic à 795 cm^{-1} voit son aire se réduire au cours du temps et son maximum se déplacer légèrement vers de plus hautes longueurs d'onde. Enfin pour la vibration C-H à 719 cm^{-1} , l'aire des pics décroît également avec le temps, sans modifier la position de la bande. A noter que les trois pics entre 1300 et 1200 cm^{-1} disparaissent dès t_{10} .

La région des spectres entre 1700 et 700 cm^{-1} est la plus impactée par la réaction de l'OA dans l'air. Les bandes n'évoluent pas de manière égale au cours du temps avec d'une part, un affaissement (de 1065 à 719 cm^{-1}), un élargissement des bandes (de 1467 à 1311 cm^{-1}) et d'autre part, un décalage ainsi qu'un affinement à 1605 cm^{-1} , après 100 minutes d'exposition à l'air.

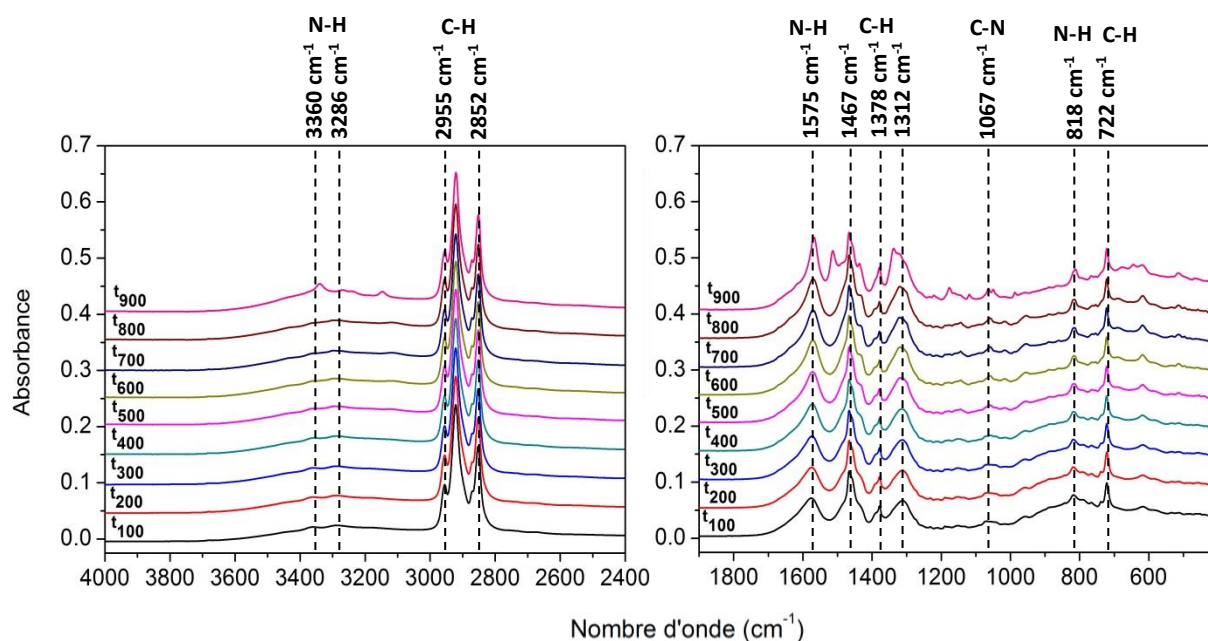


Figure III-8 : Spectres d'absorbance IR de l'OA à l'air au cours du temps, séparés en deux fenêtres (4000-2400 et 1900-400 cm^{-1}). Les temps sont écrits en minutes et t_{100} est le spectre de l'OA après 100 minutes à l'air. Les valeurs des bandes assignées sont alignées sur le spectre t_{100} .

Poursuivons notre analyse avec des durées allant de 100 (t_{100}) à 900 (t_{900}) minutes (Figure III-8). Les vibrations N-H de la première fenêtre montrent peu d'évolution jusqu'à t_{500} mais, à partir de t_{600} , les deux bandes caractéristiques de cette liaison (3360 et 3286 cm^{-1}) sont peu visibles laissant place à une seule bande élargie. Mais, à t_{900} , de nouveaux pics apparaissent entre 3100 et 3400 cm^{-1} . A côté, les valeurs ainsi que les aires des bandes C-H,

ne varient pas jusqu'à t_{900} . Dans la deuxième fenêtre de longueurs d'onde, les tendances observées précédemment se poursuivent : le pic à 1575 cm^{-1} s'affine et se déplace vers une longueur d'onde plus faible alors qu'à 1467 cm^{-1} la bande s'élargie avec une augmentation très forte de son aire à t_{900} . La bande C-H à 1312 cm^{-1} n'évolue pas jusqu'à t_{800} pour ensuite s'élargir et changer de maximum à 1338 cm^{-1} . De même, la vibration C-N présente un nouveau maximum de très faible intensité à partir de t_{500} . Enfin, les deux pics en dessous de 1000 cm^{-1} s'atténuent pour faire ressortir, dès t_{500} , deux bandes plus fines et de faible intensité. Celles-ci sont clairement observables pour à t_{900} .

En général, entre 100 et 800 minutes après exposition à l'air, les spectres de l'OA évoluent très peu à l'air. A 900 minutes, de nouveaux pics apparaissent ($3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, autour de 1500 cm^{-1} et $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) et certaines bandes s'affinent (1575 , 1467 , 818 et 722 cm^{-1}).

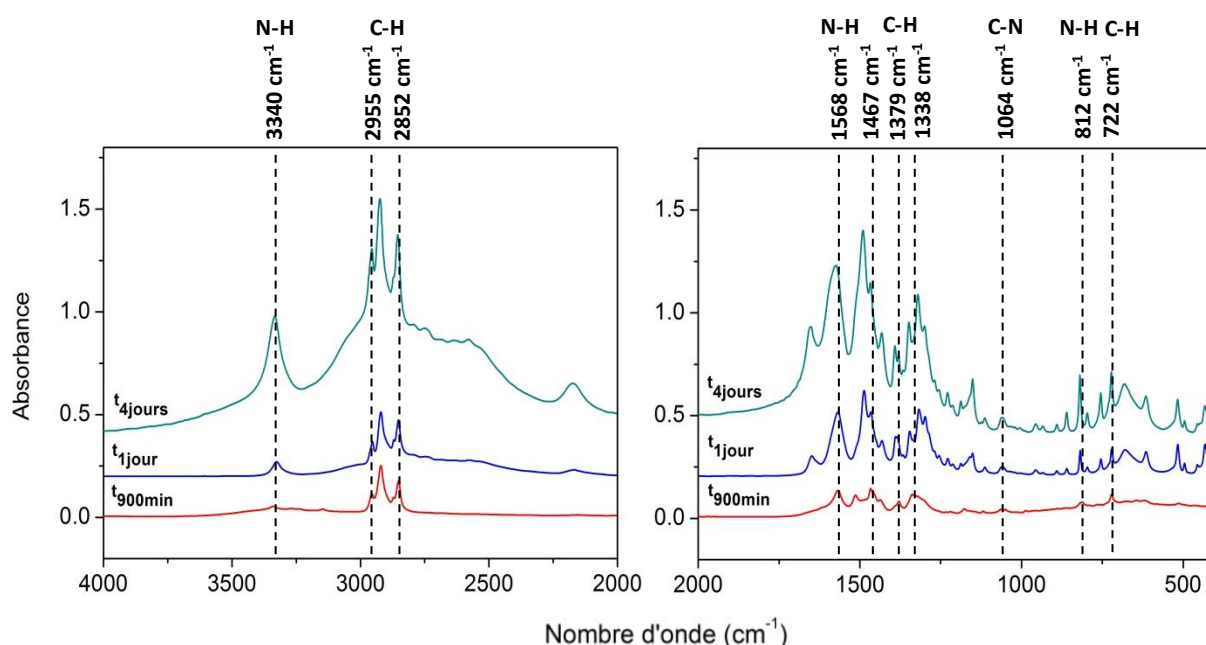


Figure III-9 : Spectres d'absorbance IR de l'OA à l'air au cours du temps, séparés en deux fenêtres ($4000\text{-}2400$ et $1900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Les valeurs des bandes assignées sont alignées sur le spectre t_{900} .

Les spectres de la Figure III-9 montrent l'évolution de l'OA après 900 minutes (t_{900}), 1 ($t_{1\text{jour}}$) et 4 ($t_{4\text{jours}}$) jours. Les bandes sont, cette fois, discutée en prenant le spectre t_{900} comme référence. Entre 4000 et 2000 cm^{-1} , la bande N-H à 3340 cm^{-1} évolue vers la formation d'une bande intense et fine à $t_{4\text{jours}}$. De même, les vibrations C-H entre 2800 et 3000 cm^{-1} sont plus intenses avec un élargissement à mi-hauteur des bandes entre 2400 et 3300 cm^{-1} . Nous pouvons noter également l'apparition d'une nouvelle vibration autour de 2200 cm^{-1} à partir de $t_{1\text{jour}}$. Elle est parfaitement visible à $t_{4\text{jours}}$. De nombreuses bandes apparaissent à partir de $t_{1\text{jour}}$ (autour de 1600 , 1200 et 600 cm^{-1}). Comme observé pour les bandes déjà présentes à t_{900} , celles-ci deviennent plus intenses et plus larges. Une

comparaison des spectres t_0 et $t_{4\text{jours}}$ se trouvent sur la Figure III-10. Les valeurs, les intensités ainsi que les modes de vibration des bandes sont répertoriés dans le Tableau III-1.

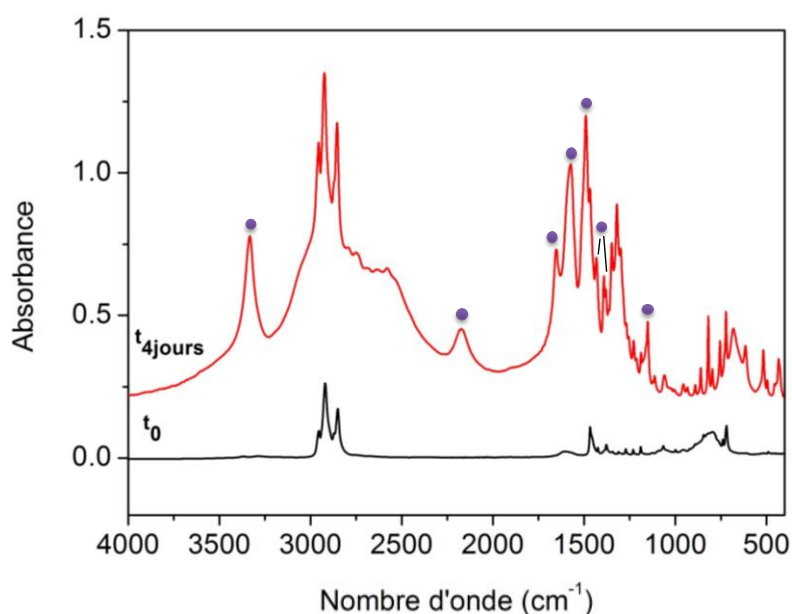


Figure III-10 : Spectres d'absorbance IR de l'OA à t_0 et après 4 jours à l'air ($t_{4\text{jours}}$). Les ronds violets représentent les vibrations créées à $t_{4\text{jours}}$ et répertoriées dans le Tableau III-1.

En se basant sur les travaux antérieurs, les bandes caractéristiques des carbamates d'ammonium ont pu être attribuées.^{119,120,110,121,122} Par exemple, Bacsik et al. ont travaillé sur l'adsorption du CO_2 sur des surfaces de silicium fonctionnalisées par des chaînes aliphatiques d'amines.¹²¹ Ils ont relevé que dans de nombreuses études publiées, les auteurs ne prennent pas en compte la formation des carbamates lorsque des surfaces recouvertes d'amines sont disposées à l'air ambiant. En plus de changer les propriétés de ces supports, les spectres IR des surfaces ne sont pas correctement interprétés.

A (t_0)			Carbamate d'ammonium ($t_{4\text{jours}}$)		
Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité	Assignment aux modes vibrationnels	Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité	Assignment aux modes vibrationnels
3368-3290	Faible	N-H (ν_{as} et ν_{sy})	3333 ●	Moyenne	N-H (ν)
2955-2851	Moyenne et Forte	C-H (ν_{as} et ν_{sy})	2956-2854	Forte	C-H (ν_{as} et ν_{sy})
			2174 ●	Faible	NH ₃ ⁺ (ν)
1605	Moyenne et large	N-H (δ)	1654 ●	Moyenne	NH ₃ ⁺ (β)
			1573 ●	Forte	COO ⁻ (ν_{as})
			1490 ●	Forte	NH ₃ ⁺ (δ)
1467	Moyenne	C-H (δ)	1467	Moyenne	C-H (δ)
			1432 } ●	Moyenne	COO ⁻ (ν_{sy})
			1392 } ●	Moyenne	COO ⁻ (ν_{sy}) ?
1378	Faible	C-H (δ)	1381 } ●	Moyenne	COO ⁻ (ν_{sy}) ?
			1348	Moyenne	C-H (δ)
1311	Moyenne	C-H (δ)	1321	Moyenne	C-H (δ)
			1151 ●	Moyenne	C-O (ν) ?
1065	Faible	C-N (ν)	1059	Faible	C-N (ν)
795	Moyenne et large	N-H (τ)	819	Faible	N-H (τ)
719	Moyenne	C-H (ω)	722	Faible	C-H (ω)

Tableau III-1 : Assignment des fréquences IR du spectre initial de l'OA (t_0) et après 4 jours à l'air ($t_{4\text{jours}}$). Les modes de vibration sont notés ainsi: élongation (ν), rotation (β), cisaillement (δ), torsion (τ), balancement (ω), asymétrique (as) et symétrique (sy).

Dans notre cas, une nouvelle bande de vibration est observable à 3333 cm⁻¹. Celle-ci peut être attribuée à la liaison N-H du carbamate. En plus d'être fortement intenses, les vibrations en élongation C-H de la chaîne aliphatique s'élargissent entre 2200 et 3300 cm⁻¹, juste avant la présence d'un nouveau pic à 2174 cm⁻¹. Celui-ci est référencé comme étant la vibration en élongation des liaisons NH₃⁺ de l'ammonium. Ces liaisons NH₃⁺ vibrent en déformation dans le plan en rotation (β) et en cisaillement (δ) à 1654 cm⁻¹ et 1490 cm⁻¹, respectivement. A t_0 , la liaison N-H de la fonction amine a sa vibration en déformation en cisaillement qui apparait à 1605 cm⁻¹. L'adsorption du CO₂ est visible à travers les vibrations en élongation, asymétrique à 1573 cm⁻¹ d'une part, et symétrique à 1432 et 1392 ou 1381 cm⁻¹ d'autre part. Entre ces bandes intenses, nous pouvons retrouver les liaisons C-H à

1467, 1348 et 1321 cm^{-1} vibrant en cisaillement. De plus faible intensité, les liaisons C-N, N-H et C-H sont retrouvés à basses fréquences. La longueur d'onde 1151 cm^{-1} est éventuellement associée à la vibration en élongation de la liaison C-O. Afin de suivre les intensités et les élargissements au cours du temps, les aires de cinq régions autour de $\nu_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{C-H}}$, $\delta_{\text{N-H}}$, $\delta_{\text{C-H}}$ et $\tau_{\text{N-H}}$, de sept spectres (t_0 , t_{40} , t_{100} , t_{500} , t_{900} , $t_{1\text{jour}}$ et $t_{4\text{jours}}$) ont été mesurées. Les valeurs sont présentées sur les Figure III-11 et III-12.

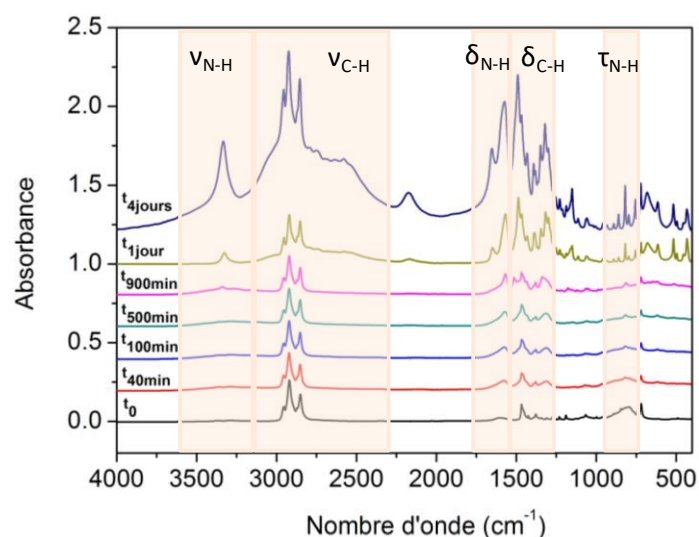


Figure III-11 : Spectres d'absorbance IR de l'OA à t_0 , t_{40} , t_{100} , t_{500} , t_{900} , $t_{1\text{jour}}$ et $t_{4\text{jours}}$. Les zones orangées correspondent à différents modes de vibration des liaisons N-H et C-H.

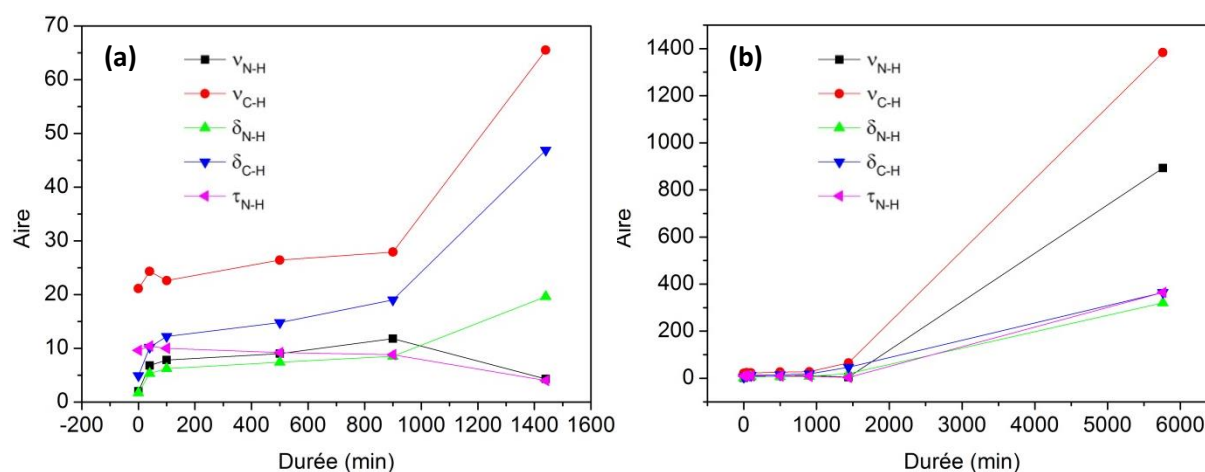


Figure III-12 : Graphiques des aires des zones de vibrations en fonction du temps jusqu'à $t_{1\text{jour}}$ (a) et jusqu'à $t_{4\text{jours}}$ (b).

Sur le graphe (a) de la Figure III-12, l'aire de la zone autour de $\nu_{\text{N-H}}$ augmente significativement de t_0 à t_{100} puis plus légèrement jusqu'à t_{900} pour diminuer à $t_{1\text{jour}}$. La même tendance est observée pour $\delta_{\text{N-H}}$ et $\delta_{\text{C-H}}$ mais l'aire continue à s'accroître jusqu'à $t_{1\text{jour}}$. Par ailleurs, l'aire de la région autour de $\nu_{\text{C-H}}$ augmente doucement puis plus fortement entre t_{900} et $t_{1\text{jour}}$. Cependant, la zone correspondant à la vibration $\tau_{\text{N-H}}$ évolue différemment. Celle-ci

diminue légèrement de t_0 à $t_{1\text{jour}}$. De plus, nous pouvons observer que les bandes des liaisons C-H ont des valeurs d'aires supérieures à celle des liaisons N-H, suivie par la vibration $\delta_{\text{N-H}}$ et les autres vibrations N-H. Ce résultat indique qu'à partir de 900 minutes, le CO_2 en contact avec l'OA commence à s'accumuler, ce qui conduit à la formation des ions carbamates d'ammonium. Ainsi les aires des fonctions d'amine, $\nu_{\text{N-H}}$ et $\tau_{\text{N-H}}$, décroissent en faveur de la fonction ammonium.

Si nous regardons le graphe (b) de la Figure III-12, les aires de toutes les bandes N-H et C-H augmentent drastiquement de $t_{1\text{jour}}$ à $t_{4\text{jours}}$. Dans ce cas, les valeurs des aires les plus élevées correspondent aux vibrations en élongation N-H et C-H. Bien que les liaisons N-H de l'amine évoluent vers l'ammonium, l'agrandissement en largeur de ces régions montre l'accumulation de molécules de carbamates d'ammonium formées, et donc un environnement chimique encombré. Ainsi, la réaction de l'OA avec le CO_2 intervient à des temps supérieurs à 900 minutes et pour une réaction complète, entre 1 et 4 jours. L'air ambiant contient environ 400 ppm de CO_2 . Peu de molécules réagissent avec l'OA. La cinétique de réaction est donc lente.

1.2.3. Spectres de CuO_{air} et CuO_{O₂}

Sur la base des études des spectres d'absorbance IR des éléments intervenant dans la réaction de formation des nanoparticules de CuO précédemment présentées, une interprétation des spectres IR de CuO_{air} et CuO_{O₂} peut être proposée. La Figure III-13 présente une superposition des spectres pour les deux types de nanoparticules de CuO. Le Tableau III-2 répertorie les valeurs des bandes assignées, ainsi que les intensités des pics.

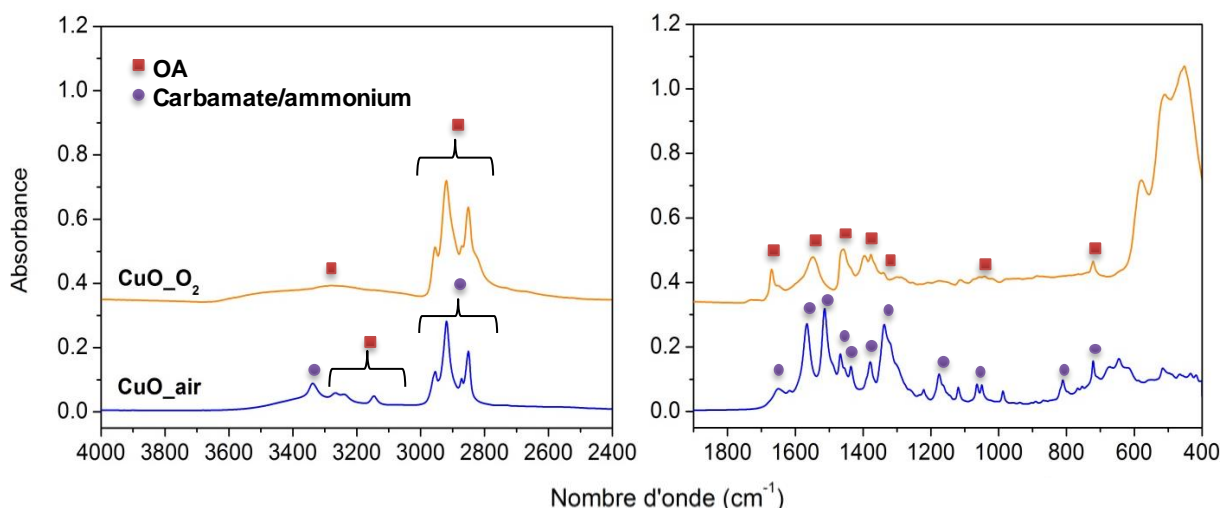


Figure III-13 : Spectres d'absorbance IR de CuO_{air} et de CuO_{O₂}, séparés en deux fenêtres (4000-2400 et 1900-400 cm^{-1}). Les ronds violets sont associés aux ions carbamates d'ammonium et les carrés rouges à l'OA.

CuO _{air}			CuO _{O₂}		
Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité	Assignment	Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité	Assignment
3334		N-H (ν) : NH ₃ ⁺			
3267-3240	Faible et large	N-H (ν _{as} et ν _{sy}) : NH ₂ ?	3264	Faible et large	N-H (ν _{as} ou ν _{sy} ?) : NH ₂
3146					
2954-2850	Forte	C-H (ν _{as} et ν _{sy}) : chaîne aliphatique	2955-2851	Forte	C-H (ν _{as} et ν _{sy}) : chaîne aliphatique
1652	Faible	N-H (β) : NH ₃ ⁺	1670	Faible et large	C=O : amide ?
1565	Forte	COO ⁻ (ν _{as}) : CO ₂	1548	Moyenne et large	N-H (δ) : NH ₂
1513	Forte	N-H (δ) : NH ₃ ⁺			
1468-1456	Moyenne	C-H (δ) : chaîne aliphatique	1464-1456	Moyenne	C-H (δ) : chaîne aliphatique
1435	Moyenne	COO ⁻ (ν _{sy}) : CO ₂			
1379	Moyenne	COO ⁻ (ν _{sy}) : CO ₂	1396-1376	Moyenne	C-H (δ) : chaîne aliphatique
1337	Forte et large	C-H (δ) : chaîne aliphatique	1340	Très faible	C-H (δ) : chaîne aliphatique
1176	Moyenne	C-O (ν) : CO ₂ ?			
1063-1050	Faible	C-N (ν) : OA ou carbamate	1056-1042	Très faible	C-N (ν) : OA
811	Faible	N-H (τ) : NH ₃ ⁺ ou NH ₂			
721	Moyenne et large	C-H (ω) : chaîne aliphatique	720	Faible	C-H (ω) : chaîne aliphatique
			583		
			510	Forte	Cu-O
			451		

Tableau III-2 : Assignment des fréquences IR des spectres de CuO_{air} et CuO_{O₂}. Les modes de vibration sont notés ainsi : élongation (ν), rotation (β), cisaillement (δ), torsion (τ), balancement (ω), asymétrique (as) et symétrique (sy).

Entre 3600 et 3000 cm⁻¹, les nanoparticules de CuO_{air} présentent quatre pics dans la zone généralement associées aux vibrations N-H. En se basant sur le spectre des espèces carbamates d'ammonium, nous pouvons attribuer la première bande à 3334 cm⁻¹ aux molécules d'ammonium formées à l'air. Les autres bandes sont attribuées aux vibrations N-H de l'OA qui n'aurait pas réagi à l'air. Les bandes entre 3000 et 2800 cm⁻¹ sont directement

attribuées aux vibrations C-H des chaînes aliphatiques des carbamates. Après 1700 cm^{-1} , nous retrouvons les bandes caractéristiques des carbamates : les bandes à 1652 , 1513 ainsi qu'à 811 cm^{-1} sont associées aux NH_3^+ . Les bandes à 1565 , 1435 et 1379 cm^{-1} correspondent, quant à elles, aux vibrations du CO_2 . Enfin, les vibrations C-H à 1468 - 1456 , à 1337 et à 721 cm^{-1} sont attribuables aux chaînes aliphatiques. Entre 1000 et 1200 cm^{-1} , les bandes peuvent correspondre aux liaisons C-O et C-N des carbamates. Cependant nous ne retrouvons pas les modes de phonons attribués à la structure du CuO entre 400 et 600 cm^{-1} . Une hypothèse est que la présence des carbamates dans la 2^{ème} sphère de coordination, empêcherait la détection des phonons du système cristallin.

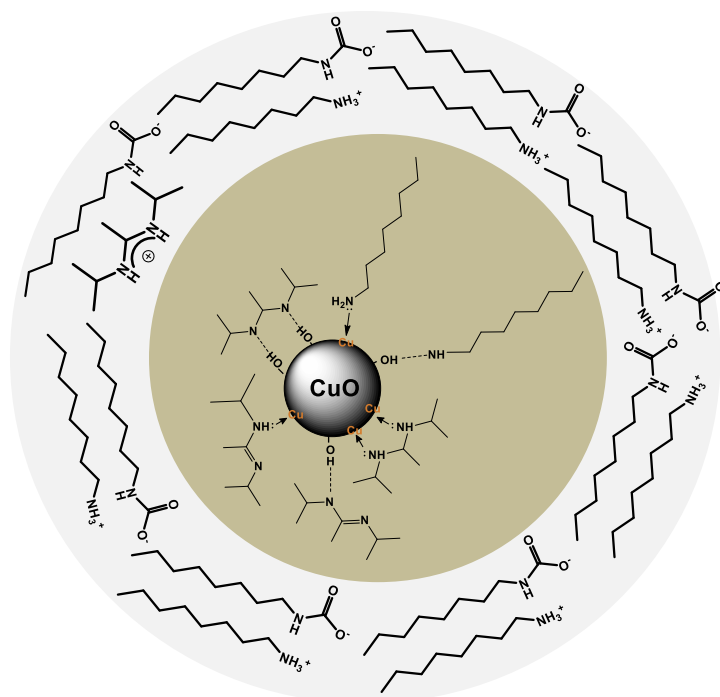
Pour les nanoparticules de CuO_2 , l'interprétation se base sur la présence de l'OA et de l'Amd. La bande large et faible en intensité présente un maximum à 3264 cm^{-1} . Bien qu'habituellement deux bandes (élongation asymétrique et symétrique) sont observées dans le cas des liaisons N-H, ce pic est associé à la fonction NH_2 de l'OA. Il est suivi des pics des vibrations des liaisons C-H de la chaîne aliphatique de l'OA. Nous supposons qu'à 1548 cm^{-1} la bande correspond à la vibration en cisaillement de la liaison N-H de l'OA. Les bandes suivantes sont associées aux liaisons C-H de la chaîne aliphatique de l'OA (1464 - 1456 , 1396 - 1376 , 1340 et 720 cm^{-1}) et à la liaison C-N (1056 - 1042 cm^{-1} de faible intensité). Les vibrations des liaisons Cu-O sont également observées à 583 , 510 et 451 cm^{-1} . Une bande enregistrée à la fréquence de 1670 cm^{-1} est potentiellement attribuée à la liaison C=O d'une fonction amide. Son origine pourrait venir d'une réaction impliquant l'OA.

Dans cette étude, nous observons clairement que des bandes des spectres de références (OA, CuAmd et carbamate) ne sont pas identiques à celles des spectres des nanoparticules. En effet, les modes vibrationnels associés aux groupements fonctionnels tels que la liaison N-H de la fonction NH_2 ou NH_3^+ , ainsi que la liaison C=O du CO_2 , changent en amplitude et en position de fréquence quand le ligand est lié à la surface des nanoparticules.¹²³⁻¹²⁵ Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, Holt *et al.* ont suivi par spectroscopie IR des échanges de ligands des nanoparticules de CdSe.¹²³ Ils ont analysé le spectre IR de l'OA avant d'être coordonné aux nanoparticules : la bande initiale associée à la liaison N-H observée classiquement à 3380 cm^{-1} est décalé à 3230 cm^{-1} une fois que le ligand est lié aux nanoparticules de CdSe. Nous retrouvons des déplacements similaires dans le spectre initial de l'OA (3368 cm^{-1}) et après coordination avec les nanoparticules de CuO_2 (3264 cm^{-1}). Notons également que les hydroxydes OH, vibrant à partir de 3600 cm^{-1} , ne sont pas observés sur les spectres IR.

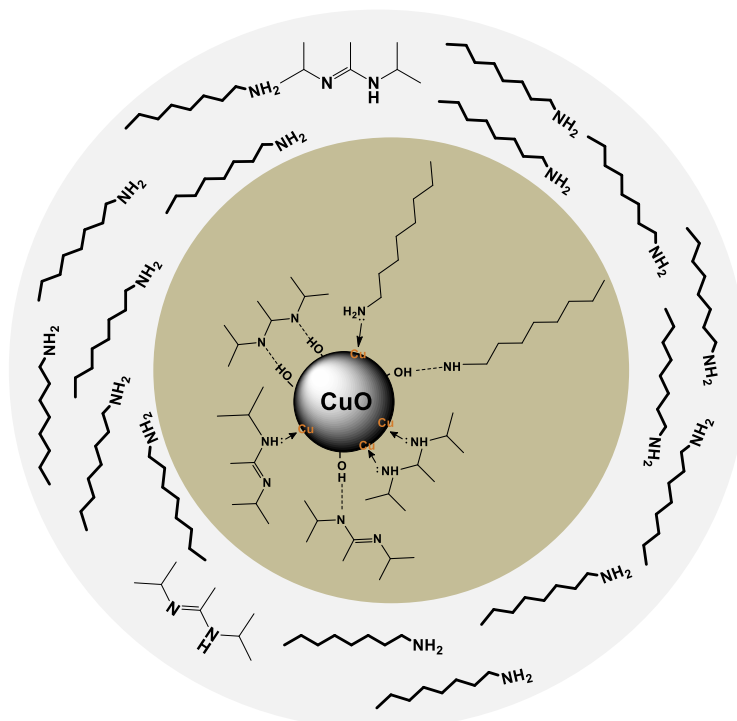
1.3. Proposition des états de surface des nanoparticules de CuO

Les nanoparticules de CuO ont été analysées à l'aide des techniques de spectroscopies RMN et FT-IR afin d'identifier les ligands intervenant dans la stabilisation des nanoparticules.

Une représentation des états de surface des deux types de CuO est proposée en Figure III-14.



CuO_{air}



CuO_{O₂}

Figure III-14 : Proposition d'état de surface des nanoparticules de CuO.

La RMN a permis de montrer les ligands intervenant dans la stabilisation des nanoparticules. Ainsi, sur les schémas, l'OA et l'Amd se coordinent à la surface des nanoparticules selon deux modes de coordination : par des liaisons covalentes de coordination, appelées liaisons datives, ou bien par des liaisons hydrogènes. L'atome d'azote des fonctions amines, qui possède une paire d'électrons non appariés, se lie par liaison dative à un atome de Cu, d'une part, et un atome d'hydrogène des fonctions amines se lie par liaison hydrogène à un atome d'O, d'autre part. **Ces modes de liaison sont identiques pour les deux nanoparticules de CuO.**

Une fois que toutes les faces des nanoparticules de CuO₂ sont occupées par les ligands, l'excès de ligands est réparti en deuxième sphère de coordination et dans la phase des ligands libres, identiques dans les états de surface que nous proposons. **La différence revient à la formation des carbamates d'ammonium dans le cas des nanoparticules de CuO_{air}.** Pouvant être créées à partir de l'OA ou de l'Amd, nous faisons l'hypothèse que la forme carbamate avec la chaîne aliphatique de l'OA est majoritairement formée car la quantité d'OA dans le milieu réactionnel initial est bien supérieure à celle de l'Amd. Egalement, les ions carbamates et ammoniums interagissent via des forces électrostatiques, mais les forces de Van der Waals entre les chaînes aliphatiques de l'OA stabilisent davantage. Nous avons appris deux principales informations à l'aide des analyses de spectroscopies. D'abord, ces espèces ne sont pas impliquées dans la 1^{ère} sphère de coordination des nanoparticules et leur cinétique de formation est lente (environ 4 jours à l'air.) Ainsi, le système CuO_{air} évolue sur plusieurs jours avec la coordination de l'OA et de l'Amd en 1^{ère} sphère de coordination, puis avec la formation des carbamates d'ammonium.

Seulement, après quelques heures d'exposition à l'air, les premiers effets du paramagnétisme, liés à la formation du CuO, ne permettent pas de donner une interprétation détaillée des interactions à la surface. Lorsque les carbamates d'ammonium sont formés, leur positionnement ne semble pas indiquer de coordination en 1^{ère} sphère, mais il est difficile de savoir si les molécules d'OA et d'Amd initialement coordonnés à la surface du CuO, ne se sont pas transformées en carbamates d'ammonium. Les analyses IR montrent principalement les vibrations des liaisons des carbamates, suggérant une forte quantité présente dans la 2^{ème} sphère de coordination. Il n'est donc pas possible de quantifier les transformations des molécules d'OA et d'Amd en carbamates d'ammonium. De même qu'après 1 semaine, des signaux caractéristiques d'un complexe paramagnétique résultant d'une complexation de Cu(II) par des ligands présents dans le mélange sont observés. A nouveau, il est difficile d'apporter une composition chimique à ce complexe mais il est probable qu'il s'agisse d'un carbamate de cuivre. Ainsi la taille des nanoparticules est influencée par la nature des ligands.

Un moyen utile pour étudier plus en détail les espèces impliquées dans la stabilisation des nanoparticules de CuO est de réaliser un échange de ligand. Les ligands récupérés dans

le surnagent pourraient être analysées en s'affranchissant du paramagnétisme du CuO. Également des analyses en RMN du liquide permettraient de connaître les coefficients de diffusion de l'OA ou de l'Amd et d'établir des constantes d'équilibre.

2. Echange de ligands des nanoparticules de CuO exploré par spectroscopie FTIR

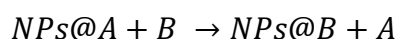
L'étude par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C ainsi que par IR a permis d'identifier les interactions entre les ligands et la surface des nanoparticules de CuO en mettant en évidence l'état de surface des nanoparticules.

Nous avons vu, dans le chapitre 2, que la variation des quantités molaires de l'OA induit une forme et une distribution en taille des nanoparticules de CuO variable. Certains ligands ne permettent pas d'obtenir la morphologie désirée mais ont un intérêt pour la fonctionnalisation de surface. Dans cette optique, l'utilisation d'un ligand contenant deux groupements chimiques spécifiques permettrait d'avoir un assemblage contrôlé des nanoparticules d'Al et de CuO. Un de ces groupes interagirait exclusivement avec l'Al alors que l'autre groupe impliquerait uniquement le CuO.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux interactions entre le CuO et un nouveau ligand, l'octanethiol, composé d'un groupement fonctionnel thiol, -SH. L'échange de ligands, de l'OA vers l'octanethiol, est suivi par spectroscopie IR pour les deux types de nanoparticules de CuO : CuO_{air} et CuO_{O₂} décrits jusqu'à présent.

2.1. Stratégie d'étude

Une des méthodes couramment employée pour apporter un habillage spécifique à des nanoparticules formées ultérieurement est l'échange de ligand.¹²⁶⁻¹²⁸ Il s'agit d'introduire un ligand B qui présente une affinité suffisante pour se lier à la surface des nanoparticules et remplacer le ligand A déjà présent, à l'issue de la synthèse des nanoparticules (Equation III-1).



Equation III-1 : Equation bilan d'un échange d'un ligand A par un ligand B sur des nanoparticules (NPs)

Un cas classique est l'échange de ligand de groupes thiol ou disulfure sur des nanoparticules d'or (Au).^{127,129-131} Ces composés ont une grande affinité avec les métaux et forment des monocouches auto-assemblées sur les surfaces métalliques.^{132,133} En outre, les ligands à base de thiols sont aussi utilisés comme monocouche sur les surfaces de cuivre

pour éviter l'oxydation et la corrosion.^{134,135} Dans le cas de CuO, Wang *et al.* ont montré que l'adsorption des thiols sur la surface se fait par le biais de la liaison Cu-S.¹³⁶ L'octanethiol, nommé OT, a donc été choisi pour l'échange de ligands avec les nanoparticules de CuO.

Une fois le ligand choisi, le procédé expérimental doit être mis en place. Pour réaliser l'échange de ligands, il est nécessaire de connaître la quantité molaire du nouveau ligand à ajouter lors de la manipulation. Cette dernière est déterminée par une approche théorique détaillée ci-après :

Suite aux observations microscopiques du Chapitre 2, nous considérons que le diamètre moyen d'une nanoparticule sphérique de CuO est de **5 nm**. L'aire de la nanoparticule doit être connue pour déterminer le nombre de ligands optimal pour recouvrir la surface de CuO :

$$A = \pi R^2$$

Equation III-2 : Formule déterminant l'aire d'une nanoparticule sphérique.

L'aire de la nanoparticule notée A est égale à **78,54 nm²**. Or, l'aire occupée par une fonction amine lorsque cette dernière est coordonnée sur une surface métallique est de **0,18 nm²**.¹³⁷ Nous nous baserons sur cette donnée pour quantifier le nombre de ligands nécessaires pour recouvrir la totalité d'une surface d'une nanoparticule de CuO, égal à **436**.

Afin de connaître le nombre d'atomes de Cu et d'O dans une particule de CuO de 5 nm, l'Equation III-3 donnée ci-dessous est utilisée :

$$N_{CuO} = \frac{4}{3}\pi R^3 d * N_A \frac{1}{M_{CuO}}$$

Equation III-3 : Formule du nombre d'atomes de Cu et d'O dans une nanoparticule sphérique de CuO, avec **R**, le rayon d'une nanoparticule de CuO, **d** la densité d'une particule de CuO et **M_{CuO}** la masse molaire d'un atome de Cu et d'O.

Le nombre d'atomes de Cu et d'O dans une particule de CuO de 5 nm est de **3128**. La masse molaire des atomes de ce nombre d'atomes est donc calculée par l'Equation III-4:

$$M_{CuO \text{ atomes}} = N_{CuO} * M_{CuO}$$

Equation III-4 : Formule de la masse molaire du nombre d'atomes de Cu et d'O contenus dans une nanoparticule de CuO, avec **M_{CuO}**, la masse molaire de CuO.

La masse molaire du nombre d'atomes de Cu et d'O contenus dans une particule de CuO est de **248 702 g.mol⁻¹**.

Avec le nombre de ligands optimal pour recouvrir la totalité d'une nanoparticule de CuO, la masse molaire du nombre d'atomes présents dans une nanoparticule de CuO et la masse d'échantillon prélevée, la quantité molaire du nouveau ligand à ajouter pour couvrir théoriquement la surface des nanoparticules de CuO est calculée à l'aide de l'Equation III-5 :

$$n_{ligands} = \frac{m_{CuO}}{248\,702} * 436$$

Equation III-5 : Formule déterminant la quantité molaire du nouveau ligand à ajouter, avec m_{CuO} , la masse d'échantillon pesée et connue.

Cette quantité molaire théorique que nous appelons n , sert de premier étalon pour les échanges de ligands. Ici, nous considérons que l'aire occupée par un thiol est la même que celle d'une amine. La masse prélevée des nanoparticules de CuO, prend en compte les ligands. Or, les ligands libres présents dans la couche stabilisante pourraient empêcher la dynamique d'échange. La première étape consiste donc à laver les nanoparticules afin d'éliminer les ligands qui ne sont pas accrochés à la surface des nanoparticules. Cette étape est suivie par l'échange de ligand avec OT en solution dans le toluène (Figure III-15). Les procédures expérimentales sont détaillées dans la partie expérimentale.

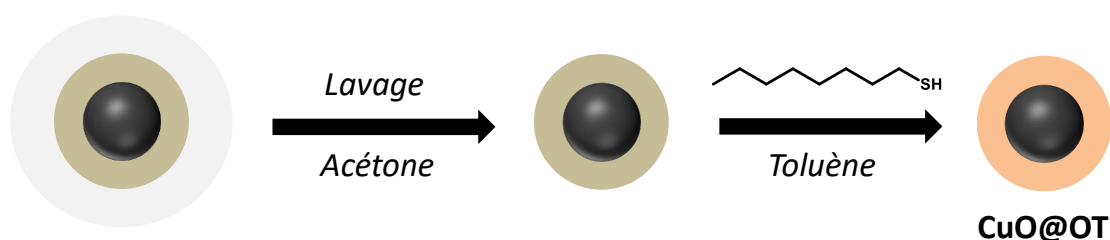


Figure III-15 : Schéma expérimental de l'échange de ligands des nanoparticules de CuO.

2.2. Principe du lavage

Les résultats de la spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C montre que les ligands stabilisant les nanoparticules interviennent en deux sphères de coordination autour de la surface de ces dernières (Figure III-15). En présence d'un solvant polaire tel que l'acétone, l'éthanol ou bien le THF, les ligands de la seconde sphère de coordination ainsi que les ligands libres vont être solvatés. Maintenus par des liaisons faibles, c'est la force centrifuge apportée par la vitesse de centrifugation, qui va permettre de séparer les ligands solvatés des nanoparticules entourées de leur première sphère de coordination de ligands. La phase solvatée contenant les ligands libres est simple à retirer puisque les nanoparticules de CuO ont précipité à l'issue de la centrifugation (Figure III-15).

2.2.1. Par spectroscopie IR

Le lavage d'un échantillon de nanoparticules de CuO est suivi par spectroscopie IR sur la Figure III-16.

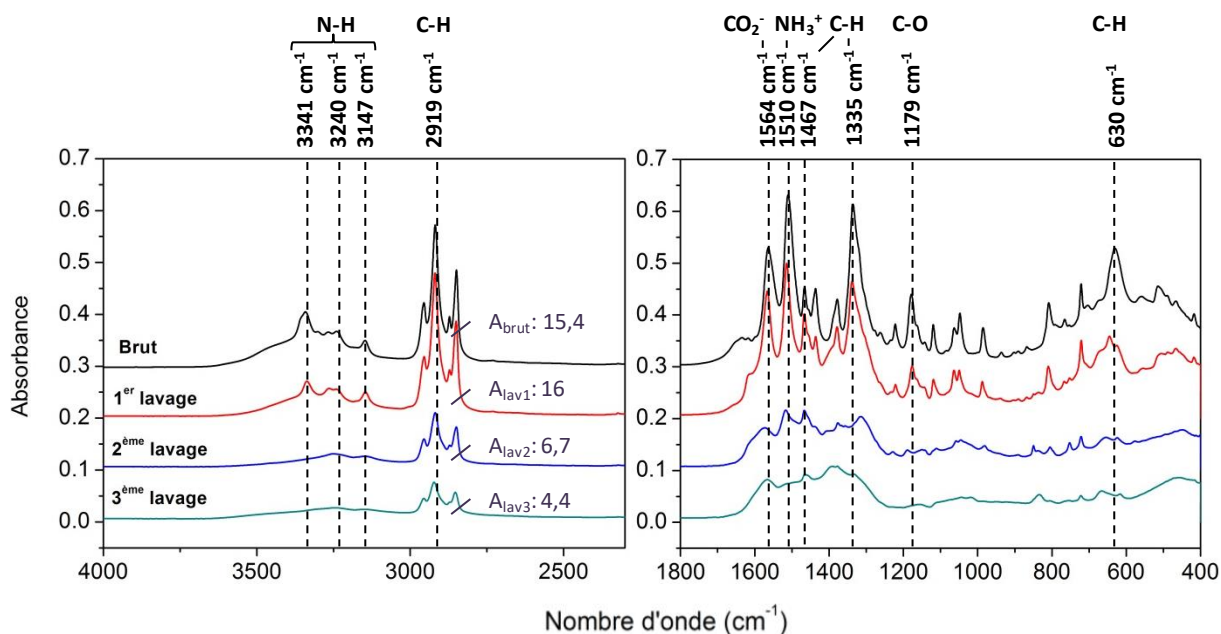


Figure III-16 : Spectres d'absorbance IR de nanoparticules de CuO_{air} brut, après un 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} lavage. Les valeurs des bandes assignées sont alignées sur le spectre brut. Les valeurs des aires (A) correspondent aux aires des bandes C-H.

Dans la gamme de fréquence (4000-2300 cm^{-1}), certaines bandes (3240 et 3147 cm^{-1}) correspondant aux liaisons N-H, diminuent en intensité voire même disparaissent (e.g. 3341 cm^{-1}). Cette tendance est particulièrement observable à partir du 2^{ème} lavage. Concernant les bandes associées aux vibrations en élongation des liaisons C-H, l'absorbance diminue également à partir du 2^{ème} lavage avec un léger décalage de la bande située à 2919 cm^{-1} après le 3^{ème} lavage. Ce phénomène est confirmé par les aires mesurées de la zone entourant ces bandes. En considérant que les valeurs sont les mêmes pour les nanoparticules avant et après le 1^{er} lavage (15,4 et 16), l'aire décroît fortement au 2^{ème} lavage (6,7) et au 3^{ème} lavage (4,4).

Concernant la deuxième fenêtre de fréquence (1800 - 400 cm^{-1}), toutes les intensités des bandes diminuent aussi à partir du 2^{ème} lavage. Un décalage des positions est également observé pour les bandes localisées à 1564, 1510 et 1335 cm^{-1} . Les bandes associées aux liaisons C-O et C-H respectivement à 1179 et 630 cm^{-1} disparaissent. A l'issue du 3^{ème} lavage, la zone entre 1650 et 1200 cm^{-1} présente des bandes particulièrement larges. Il faut noter également que cette zone est aussi intense en absorbance au 3^{ème} lavage, que la région des bandes associées aux liaisons Cu-O entre 600 et 400 cm^{-1} . Ce résultat signifie que les vibrations des nanoparticules de CuO ne sont pas modifiées par la présence des ligands.

De toutes ces observations, nous pouvons conclure que **les ligands solvatés commencent à s'extraire** des nanoparticules **après deux lavages successifs** des nanoparticules.

2.2.2. Par spectroscopie RMN

Deux échantillons de nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂} sont analysés par RMN avant et après lavage. Les spectres RMN ¹H et ¹³C sont représentés en Figure III-17.

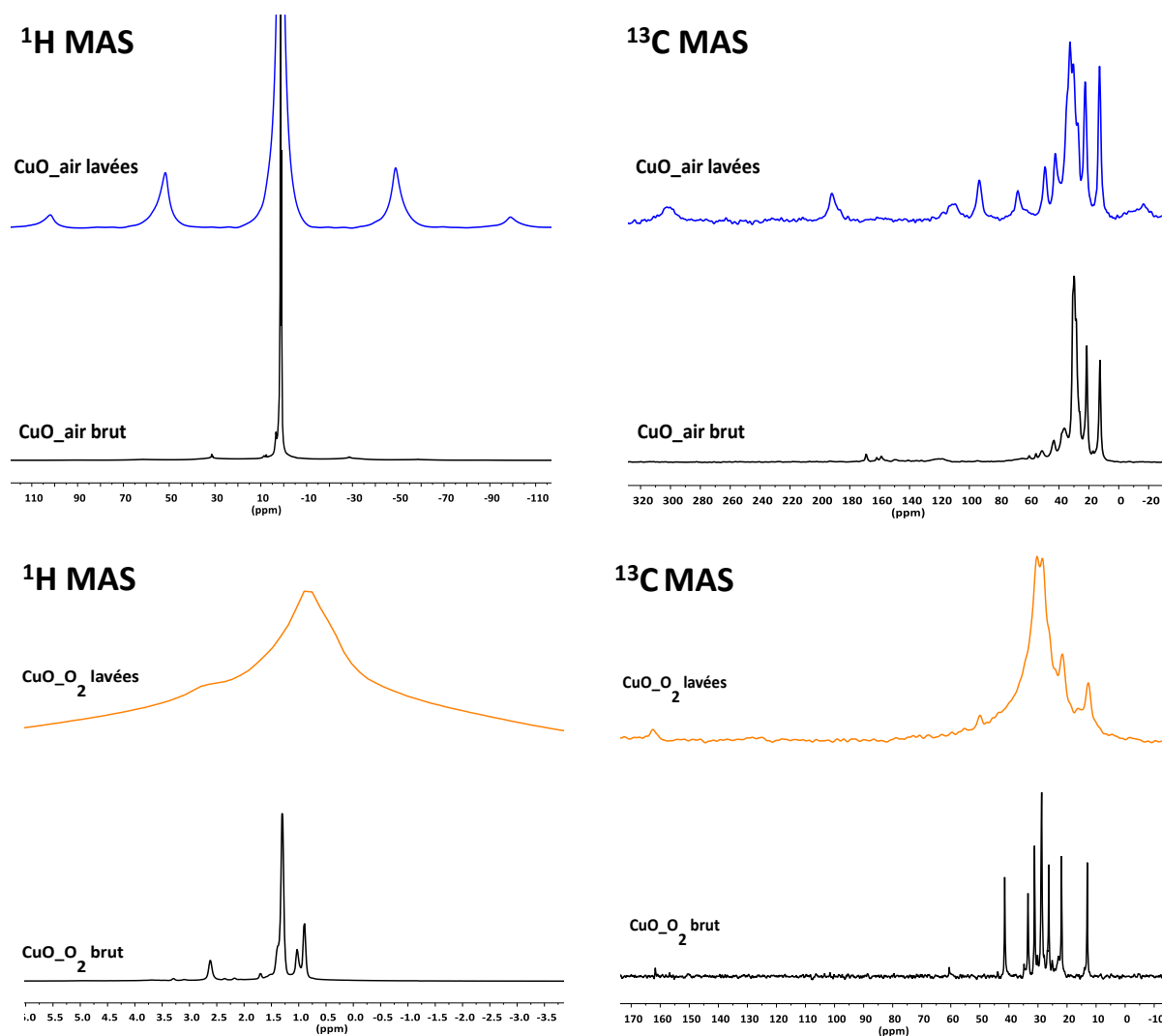


Figure III-17 : Spectres RMN ¹H MAS et ¹³C MAS des nanoparticules de CuO_{air} et CuO_{O₂} avant et après lavage.

Les pics fins de tous les spectres des nanoparticules brutes s'élargissent après le lavage. Cette observation suggère que la phase mobile, constituée des ligands qui se situent en deuxième sphère de coordination et les ligands libres, est éliminée après lavage. De plus, il est intéressant de noter que les lavages permettent de mettre en évidence les différences d'état de surface entre les nanoparticules de CuO_{air} et CuO_{O₂}. Après lavage, pour les

nanoparticules de CuO_{air}, nous observons nettement le signal du complexe paramagnétique à 300 ppm ainsi que des signaux dans la zone 120-80 ppm qui pourraient être aussi associés à celui-ci. Nous observons également un signal à -20 ppm renforçant l'hypothèse de la présence d'une espèce paramagnétique. Nous ne retrouvons pas le signal du carbamate d'ammonium entre 160 et 170 ppm indiquant que celui-ci a été éliminé par le lavage. Par contre des **nouveaux signaux intenses sont observés** à 190 ppm (**groupement carbonyle**) et à 68 ppm (**carbone lié à un atome d'oxygène**). Nous pouvons penser que l'acétone utilisée pour le lavage a pu réagir avec les ligands, les ions Cu²⁺ et le complexe paramagnétique Cu(II) pour former de nouvelles espèces et complexes de cuivre. Enfin, de nombreux signaux sont présents dans la zone 42-15 ppm correspondant aux chaînes aliphatiques. Il est difficile de les identifier, notamment en raison du paramagnétisme du CuO.

Le lavage permet donc **d'éliminer la phase mobile des ligands et d'éliminer les carbamates d'ammonium** qui se situeraient dans la deuxième sphère de coordination dans le cas des nanoparticules de CuO_{air}. Les ligands de surface présentent une chimie complexe rendant leur identification difficile. Cependant, nos données semblent indiquer que les nanoparticules de **CuO_{air} sont stabilisées par des espèces chimiques liées à l'acétone et à la formation du complexe paramagnétique moléculaire Cu (II), le carbamate de cuivre**, capables de se coordonner à des atomes de Cu de la nanoparticule. Pour CuO_{O₂}, nous observons principalement des signaux de chaînes aliphatiques dans la zone 50-10 ppm. Dans ce cas, **CuO_{O₂} semble uniquement stabilisé par des molécules d'OA et d'Amd**.

2.3. Variation de la quantité d'octanethiol

Nous avons vu que le lavage impacte l'état de surface des nanoparticules de CuO_{air} avec la coordination d'un groupement carbonyle à la surface.

La deuxième étape consiste maintenant à déterminer la quantité d'OT nécessaire pour échanger les ligands, à partir des nanoparticules lavées de CuO. La valeur théorique calculée, **n**, correspond à la quantité molaire d'un ligand pour recouvrir la totalité de la surface d'une nanoparticule sphérique de CuO de 5 nm, à partir d'une masse connue de nanoparticules lavées de CuO. La quantité d'OT correspondante est diluée dans le toluène et ajoutée aux nanoparticules de CuO lavées et mise en solution, dans du toluène également. Après agitation, la solution est centrifugée et les nanoparticules de CuO récupérées. Un premier essai d'échange de ligands est représenté en Figure III-18 montrant les spectres IR des nanoparticules de CuO en présence de **n** ligands. Ces spectres sont comparés à ceux de l'OT seul.

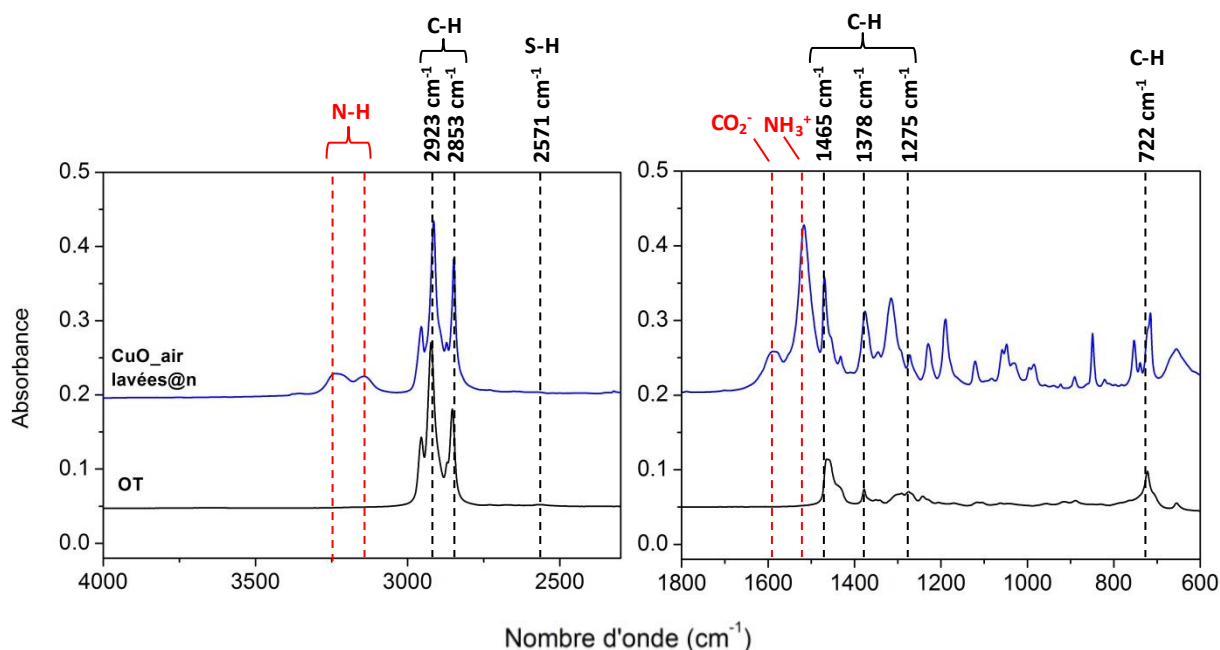


Figure III-18 : Spectres d'absorbance IR de l'OT et des nanoparticules de CuO_{air} lavées avec une quantité n d'OT. Les traits pointillés noirs sont alignés sur le spectre d'OT et les rouges sur le spectre CuO_{air} lavées@n.

Tout d'abord, la Figure III-18 montre clairement que la bande caractéristique de l'OT se situe à 2571 cm^{-1} . Elle correspond à la vibration de très faible intensité de la liaison S-H. Ce résultat est en accord avec les valeurs reportées dans la bibliographie.¹²³ Les autres bandes du spectre IR de l'OT correspondent aux vibrations des liaisons C-H de la chaîne aliphatique avec, pour les bandes les plus intenses, des signatures à 1465, 1378, 1275 et 722 cm^{-1} .

Le spectre du mélange des nanoparticules avec la quantité molaire n d'OT (Figure III-18) présente toujours des bandes associées à des liaisons N-H, NH₃⁺ et CO₂⁻. Ce résultat montre que la quantité molaire n d'OT n'est pas suffisante pour permettre d'échanger la totalité des ligands des nanoparticules lavées de CuO, par l'OT. En se basant sur la différence d'électronégativité des éléments chimiques, la liaison de coordination Cu²⁺-S (1,094) est forte par rapport à une liaison Cu²⁺-N (1,554). Nous nous attendions donc à remplacer les amines plus facilement.¹³⁸ Néanmoins, la liaison Cu²⁺-carbonyl (1,084) est plus forte que la liaison Cu²⁺-S.¹³⁹ Une quantité plus importante d'OT a donc été introduite. Ces quantités correspondent à un multiple de n dont les valeurs sont indiquées dans le Tableau III-3 (colonne droite pour chaque type de CuO). Pour cette série d'expériences, une solution mère de nanoparticules lavées de CuO est préparée et est séparée en plusieurs aliquots. Dans chacun d'eux, une quantité molaire x.n est ajoutée (Tableau III-3). Un suivi par spectroscopie IR est alors réalisé. Les résultats sont présentés dans les Figure III-19, III-20 et III-24.

CuO _{air}		CuO _{O₂}	
n (mmol)	0,031	n (mmol)	0,047
2,2n	0,067	2n	0,094
2,7n	0,082	2,5n	0,118
3,2n	0,098	3n	0,141
3,7n	0,113	3,5n	0,165
4,2n	0,128	4n	0,188
4,7n	0,143	4,5n	0,212
5,2n	0,159	5n	0,235
5,7n	0,174		
10n	0,305		

Tableau III-3 : Valeurs de différentes quantités molaires du ligand OT pour l'échange de ligands. La quantité molaire *n* est calculée en fonction de la masse prélevée de nanoparticules de CuO lavées.

2.3.1. Nanoparticules de CuO_{air}

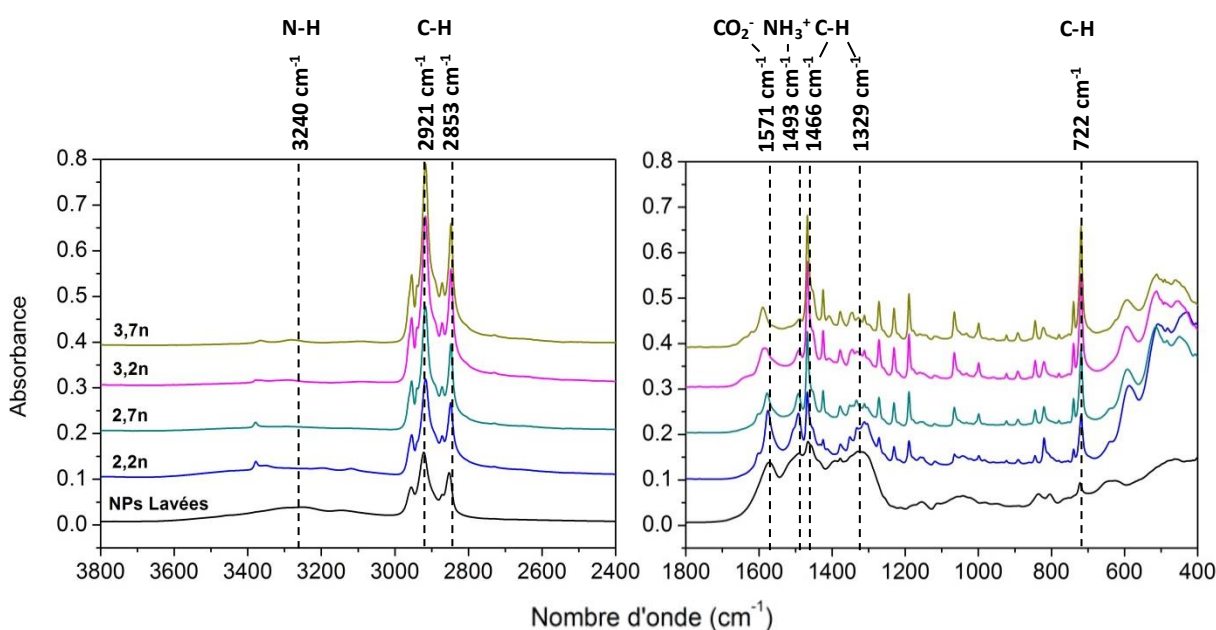


Figure III-19 : Spectres d'absorbance IR des nanoparticules de CuO_{air} lavées et des nanoparticules avec les quantités molaires *x.n* d'OT ajoutées. Les valeurs des bandes attribuées sont alignées sur le spectre des NPs lavées.

Commençons par observer les bandes caractéristiques des nanoparticules de CuO_{air}. La vibration associée à la liaison N-H à 3240 cm⁻¹ décroît fortement en intensité dès l'ajout d'une quantité molaire de 2,2n d'OT. Nous constatons aussi que la bande se décale fortement. Les bandes à 1571 et 1493 cm⁻¹, correspondant aux espèces CO₂⁻ et NH₃⁺, s'affinent à 2,2n mmol et diminuent en intensité à partir de 2,7n mmol de ligands ajoutés. A

3,7n mmol, la bande de CO_2^- a légèrement changé de position. Elle se décale vers les hautes fréquences alors que celle de NH_3^+ est de très faible intensité et peu visible. Quant aux liaisons C-H, elles ont des comportements différents. Dans les zones entre 3000 et 2800 cm^{-1} ainsi qu'entre 1466 et 722 cm^{-1} , l'aire et l'absorbance augmentent fortement avec l'augmentation du facteur multiplicatif de n sauf pour la bande à 1329 cm^{-1} particulièrement large et intense sans OT. Elle devient de plus en plus faible en intensité quand la quantité n augmente. Les liaisons Cu-O sont clairement observables en présence d'OT.

La présence des vibrations caractéristiques des liaisons et groupes N-H, CO_2^- et NH_3^+ montrent que les échanges de ligands ne sont pas complets jusqu'à 3,7 fois la quantité n d'OT. Cependant la forte augmentation de l'aire correspondant aux modes de phonons du CuO dès l'ajout de 2,2n mmol d'OT indique que les liaisons entre les ligands initiaux et CuO sont rompues en raison de l'introduction de l'OT, ce qui permet aux phonons une plus forte absorbance.

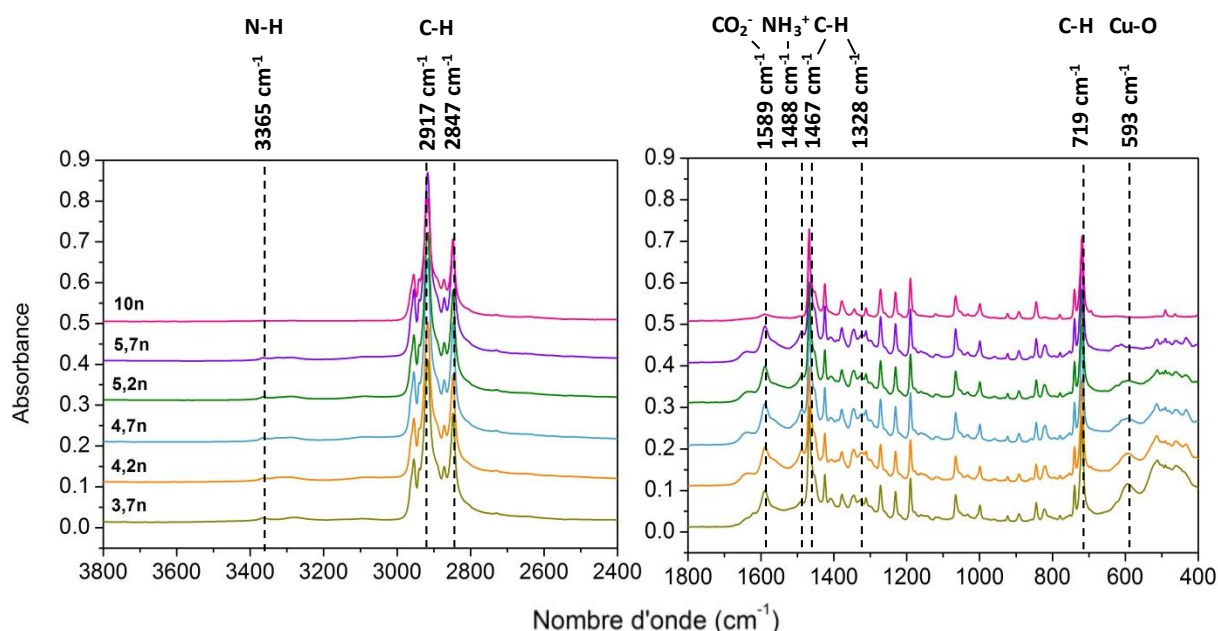


Figure III-20 : Spectres d'absorbance IR des nanoparticules de CuO_{air} lavées et des nanoparticules avec les quantités molaires n d'OT ajoutées. Les valeurs des bandes assignées sont alignées sur le spectre 3,7n.

Les bandes attribuées aux liaisons N-H et NH_3^+ à 3365 et 1488 cm^{-1} , respectivement, perdent légèrement en intensité avec l'augmentation de l'OT dans le milieu, pour ne plus être visible à 10n mmol. Il en est de même pour la liaison CO_2^- à 1589 cm^{-1} qui, même si elle est toujours observable à 10n mmol, présente une faible intensité. Les bandes des liaisons C-H ont subi un léger décalage à 3,7n mmol mais leur intensité n'est pas modifiée avec l'augmentation de la quantité molaire d'OT. Concernant la zone des modes de phonons de Cu-O, l'aire diminue fortement dès 3,7n mmol pour ne plus être apparente autour de 5,2n mmol d'OT dans le milieu.

Une comparaison entre les spectres IR de l'OT et des nanoparticules de CuO_{air} lavées en présence de 10n mmol d'OT est illustrée sur les Figure III-21 et Figure III-23 pour déterminer le greffage ou non des OT sur la surface des nanoparticules.

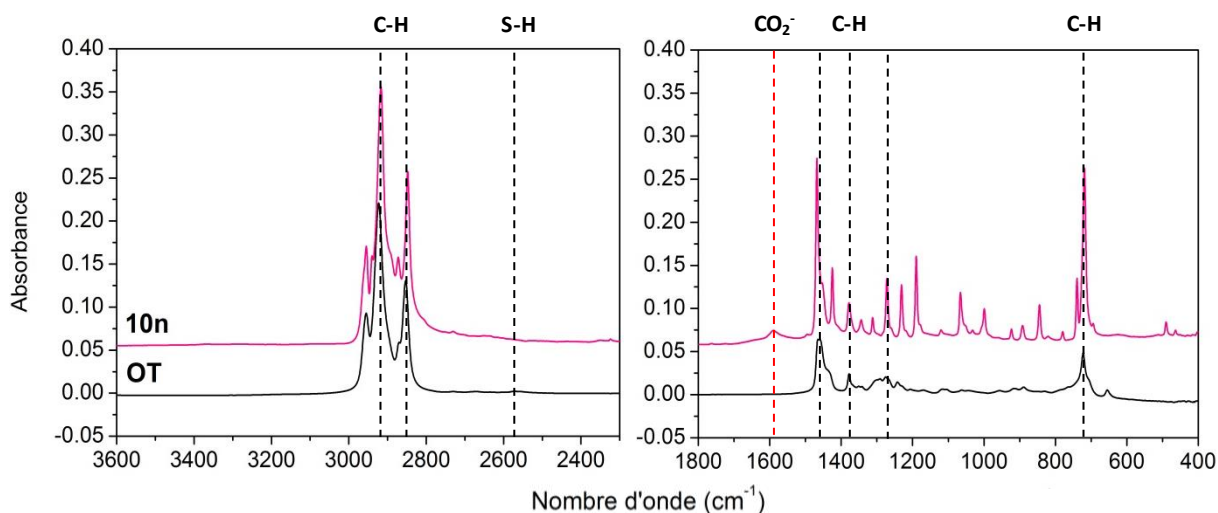


Figure III-21 : Spectres d'absorbance IR de l'OT et des nanoparticules de CuO_{air} lavées avec une quantité de 10n mmol d'OT. Les valeurs des bandes assignées sont alignées sur le spectre d'OT.

Nous retrouvons sur les deux spectres IR de la Figure III-21 les bandes les plus intenses, associées aux liaisons C-H, avec un décalage de quelques unités vers les basses fréquences. Les bandes de la zone 1500-600 cm⁻¹ du spectre correspondant à l'ajout de 10n d'OT sont particulièrement fines et intenses comparées à celles du spectre de l'OT seul. De plus, la liaison S-H très faible en intensité et située à 2571 cm⁻¹ (Figure III-18), n'est pas observée sur le spectre 10n. Ces informations montrent que les ligands OT sont bien coordonnés à la surface des nanoparticules de CuO. En effet, Von Holt *et al.* ont remarqué que lorsque la molécule d'OT est liée chimiquement à la surface d'une nanoparticule, l'amplitude de la vibration S-H est davantage réduite.¹²³ Une analyse supplémentaire par spectroscopie Raman des nanoparticules de CuO contenant 10n mol d'OT est présentée sur la Figure III-22.

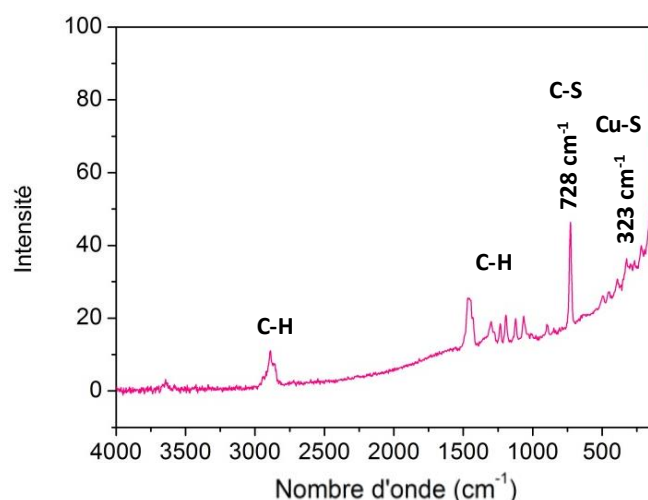


Figure III-22 : Spectre Raman des nanoparticules de CuO_{air} lavées avec la quantité de 10n mmol d'OT.

Les vibrations des liaisons C-S et Cu-S sont de très faibles intensités en infra-rouge mais plus fortes en spectroscopie Raman.¹⁴⁰ Cependant, les modes de phonons du CuO ne sont pas observés sur le spectre 10n. Pour compléter l'analyse sur les évolutions des vibrations avec les quantités molaires n , les aires des régions ont été reportées en fonction de la quantité molaire n : pour des vibrations en élongation des liaisons C-H, du groupement CO_2^- , de la déformation dans le plan des liaisons C-H et des modes de phonons du CuO (Figure III-23).

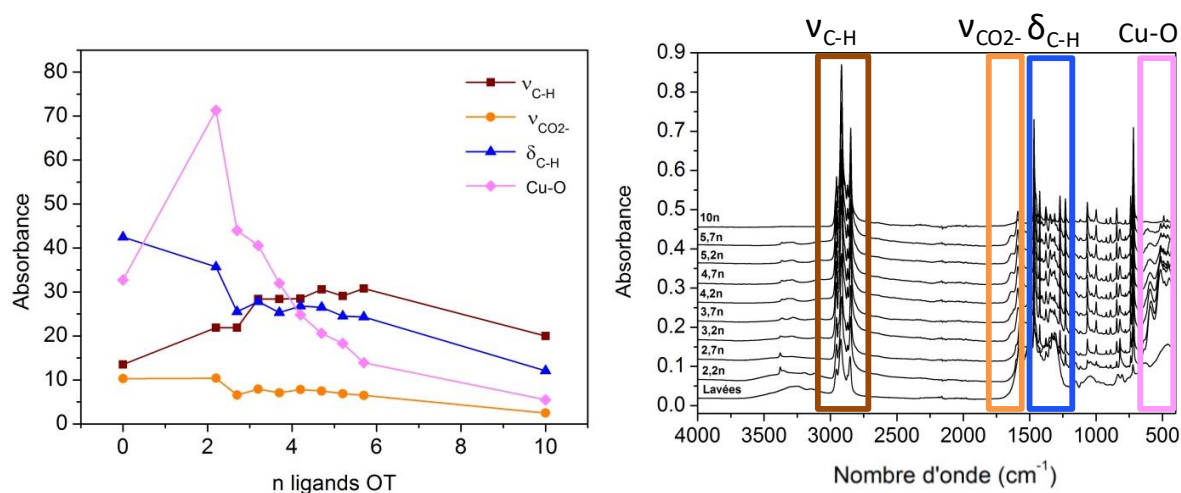


Figure III-23 : Aires des zones de vibrations en fonction du facteur multipliant la quantité molaire n et spectre d'absorbance IR représentant les zones analysées.

Plusieurs tendances sont obtenues : l'aire de la zone correspondant à $\nu_{\text{C-H}}$ augmente doucement jusqu'à environ 5 fois la quantité molaire n d'OT, pour légèrement décroître à 10n mmol. L'aire des régions entourant $\nu_{\text{CO}_2^-}$ et $\delta_{\text{C-H}}$ diminue aussi avec l'augmentation de la quantité molaire n et ce jusqu'à 10n mmol. L'évolution la plus surprenante concerne l'aire

sous les modes de phonons de CuO. L'aire maximale est atteinte à 2,2n mmol d'OT puis décroît fortement pour se stabiliser autour de 5n mmol.

Nous comprenons que l'aire sous ν_{CO_2} diminue en raison de l'échange de ligands des carbamates avec l'OT. De même que nous pouvons associer $\delta_{\text{C-H}}$ aux chaînes aliphatiques des carbamates d'ammonium et $\nu_{\text{C-H}}$ à l'absorption des chaînes aliphatiques de l'OT. Dès l'ajout de 2,2n mmol d'OT, l'échange de ligands survient, ce qui rend possible la vibration des phonons de CuO. La diminution successive de l'aire des phonons de CuO suggère que les vibrations ne sont plus détectées dû à la présence d'une grande quantité d'OT, ou bien que la structure cristalline n'est plus assimilée au CuO.

2.3.2. Nanoparticules de CuO₂

En reprenant le même mode opératoire que précédemment mais dans des conditions inertes, une seconde étude sur l'échange de ligands a été réalisée avec les nanoparticules de CuO₂. Les nanoparticules ont été lavées avec un solvant anhydre avant de procéder à l'échange de ligand avec l'OT.

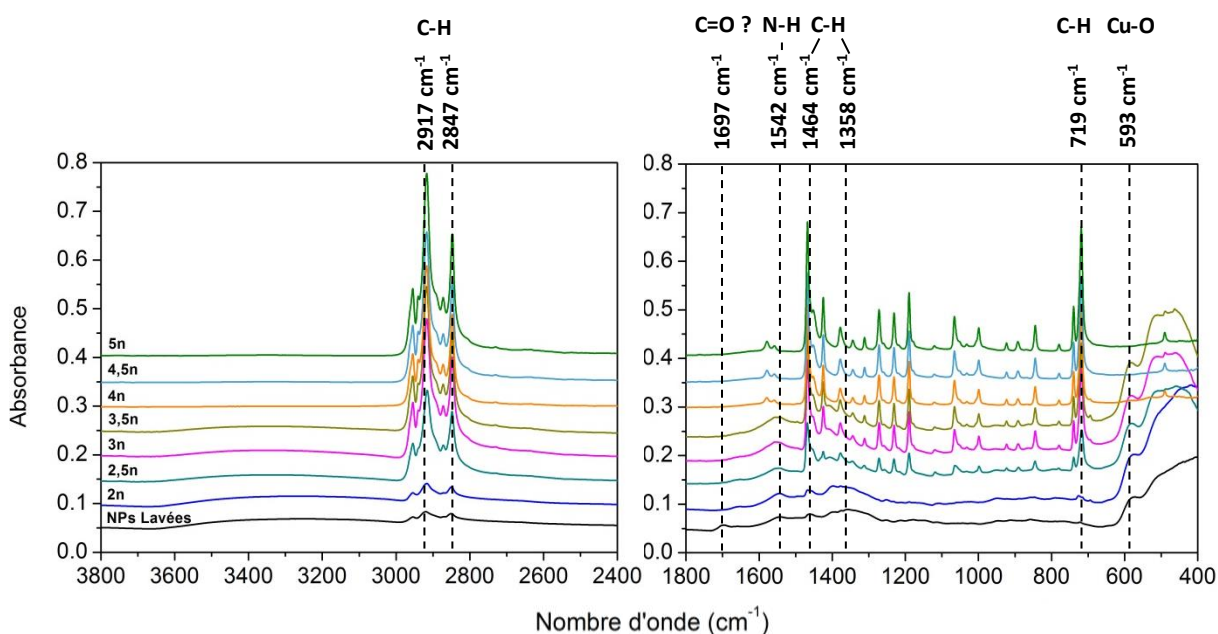


Figure III-24 : Spectres d'absorbance IR des nanoparticules de CuO₂ lavées et des nanoparticules avec les quantités n d'OT ajoutées. Les valeurs des bandes assignées sont alignées sur le spectre NPs lavées.

Les bandes des vibrations en élongation (2917 et 2847 cm^{-1}) et en déformation (1464, 1358 et 719 cm^{-1}) des liaisons C-H augmentent en intensité avec l'addition des quantités molaires n. Les bandes fines sur les spectres entre 1500 et 700 cm^{-1} correspondant aux liaisons C-H apparaissent à partir de 2,5n mmol d'OT. Nous observons également que la bande associée à la liaison N-H à 1542 cm^{-1} se décale vers les hautes fréquences en formant

deux bandes. Vers les basses fréquences, les phonons du CuO disparaissent à $4n$ mmol d'OT. A noter que la présence de la bande à 1697 cm^{-1} , correspondant à une vibration C=O, est probablement liée au lavage à l'acétone.

Les aires des principales bandes ont été quantifiées en fonction des quantités molaires d'OT. Les valeurs obtenues sont présentées sur la Figure III-25.

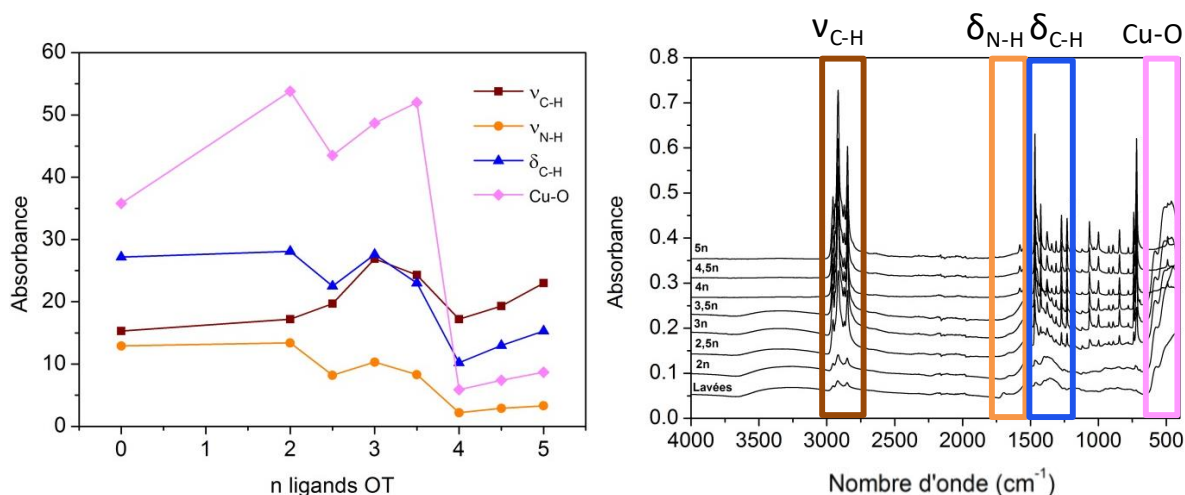


Figure III-25 : Aires des zones de vibrations en fonction du facteur multipliant la quantité molaire n et spectre d'absorbance IR représentant les zones analysées.

Les aires des bandes v_{C-H} , v_{N-H} et δ_{C-H} ne sont pas modifiées jusqu'à l'ajout dans le milieu de $2n$ mmol d'OT. Ensuite, l'aire de v_{C-H} augmente doucement jusqu'à environ $3n$ mmol, pour légèrement décroître à partir de $10n$ mmol d'OT. Les aires des bandes v_{N-H} et δ_{C-H} diminuent, légèrement pour l'un et plus fortement pour l'autre. Pour les phonons de CuO, l'aire de la bande de vibration est la plus intense à $2n$ mmol d'OT, reste relativement stable jusqu'à $3,5n$ mmol et chute drastiquement à partir de $4n$ mmol d'OT.

Cette quantification des aires est à mettre en regard avec les spectres IR de la Figure III-24. A partir de $2,5n$ mmol d'OT dans le milieu, les molécules d'OA à la surface des nanoparticules de CuO sont échangées avec les molécules d'OT. Mais à $4n$ mmol, les molécules d'OT sont trop nombreuses pour se greffer sur la surface des nanoparticules de CuO (observation d'une diminution de toutes les aires).

2.3.3. Comparaison des échanges de ligands

Nous avons vu qu'à partir d'une certaine quantité molaire d'OT, les vibrations des phonons du CuO ne sont plus observables sur les spectres IR des deux types de nanoparticules de CuO : CuO_{air} et CuO_{O₂}. La Figure III-26 présente les valeurs des aires de bande dans la région entourant les vibrations des CuO en fonction des quantités molaires d'OT.

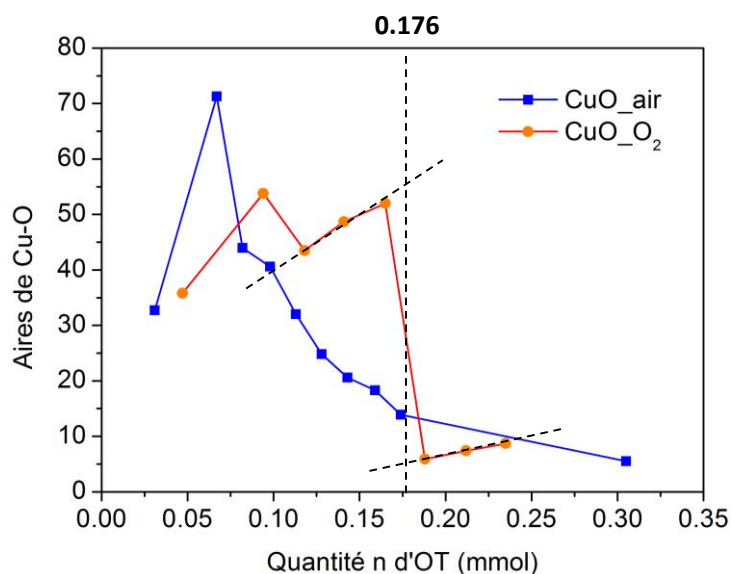


Figure III-26 : Comparaison des aires des vibrations des phonons de CuO (CuO_{air} et CuO_{O_2}) en fonction des quantités molaires d'OT dans le milieu.

Les deux courbes évoluent différemment en fonction de la quantité molaire. Pour CuO_{air} , l'aire intégrant les modes vibrationnels des liaisons Cu-O diminue de façon régulière alors que pour CuO_{O_2} , deux régimes se distinguent. De 0,047 à 0,165 mmol les valeurs des aires se situent entre 35 et 50 unités, puis elles diminuent drastiquement, pour se stabiliser jusqu'à 0,235 mmol. Le point de chute est estimé à 0,176 mmol, soit une valeur proche de celle estimée pour CuO_{air} . Ces résultats montrent qu'à partir d'une certaine quantité d'OT ajoutée dans le milieu, les vibrations du CuO ne sont plus visibles. Cela peut nous indiquer deux informations : soit les nanoparticules de CuO sont recouvertes dans leur totalité d'OT, ce qui empêche la détection des phonons du CuO ou bien la structure CuO est altérée.

Des travaux ont décrits les interactions entre les surfaces d'oxydes de cuivre avec des alcanethiols.^{136,141-143} Les alcanethiols s'adsorbent sur les surfaces par les liaisons Cu-S mais réduisent la couche d'oxyde en formant un groupe disulfide (R-S-S-R'). En continue, cette réaction réduit toute la couche de CuO, ainsi la monocouche d'alcanethiols se forme sur la surface réduite, du cuivre métallique. Récemment Bergsman *et al.* ont démontré que le dépôt de dodécane-thiol sur du CuO forme des multicouches de quelques nanomètres d'épaisseur à base de Cu et d'alcanethiols.¹⁴³ La création de multicouches provient de la réduction du CuO par les thiols. Le mécanisme proposé est que les thiols se coordinent aux ions Cu^+ issus de la réduction.

Ainsi en se basant sur ces études, nous pouvons interpréter la disparition des vibrations caractéristiques du CuO par la dissolution des ions Cu^{2+} en solution, à une certaine quantité de thiols. Les ions sont possiblement réduits en Cu^+ et forment des complexes en solution avec l'OT. **Néanmoins la différence de comportement entre les deux types de**

nanoparticules de CuO montre que la chimie de surface impacte l'échange de ligands. Ces expériences montrent que la surface des nanoparticules peut être modifiée et contrôlée pour s'adapter à de nouvelles fonctionnalités chimiques. Des incertitudes liées aux valeurs des aires sont néanmoins à prendre en compte dans l'interprétation de ces résultats.

En référence aux précédentes analyses de spectroscopie RMN et IR, les expériences d'échanges de ligands pourraient apporter des informations sur l'état de surface initial des nanoparticules mais aussi sur le nouveau. Nous pourrions savoir si la structure CuO est conservée ou non en observant les effets du paramagnétisme en spectroscopie RMN. De même que des analyses supplémentaires par XPS et Raman seraient nécessaires pour confirmer les interactions entre la surface de CuO et l'OT, notamment par la création d'une liaison Cu-S.

3. Dépôts des nanoparticules sur surface : investigation par spectroscopie FTIR

Nous proposons dans cette section d'évaluer les interactions entre les nanoparticules et les surfaces planes oxydées. Cette étude a un double intérêt : en effet, notre but final est le dépôt de nanoparticules sur des substrats par la technique d'impression jet d'encre. Il est donc important d'étudier les interactions des ligands avec des surfaces telles que SiO₂ et Al₂O₃. Par ailleurs la fonctionnalisation de la surface Al₂O₃, suivi du dépôt des nanoparticules, est une étape de notre approche d'assemblage entre l'Al et CuO, les nanoparticules d'Al utilisées ayant une couche native d'Al₂O₃ à leur surface.

3.1. Influence du mode d'analyse

Les analyses du spectre d'absorbance IR des nanoparticules sont effectuées en réflectance totale atténuée (ATR), car ce mode d'analyse est plus adapté pour les échantillons liquides ou sous forme de poudre. Le mode en transmission est le plus approprié pour la mesure d'échantillons surfaciques plans, dont le substrat est transparent aux IR. Les méthodes de dépôts par goutte (*drop-casting*) et de dépôt par enduction centrifuge (*spin-coating*) sont utilisées pour déposer les nanoparticules sur les substrats. L'influence de la méthode de dépôt est illustrée sur la Figure III-28 et sera discuté. Mais d'abord, commençons par comparer les spectres d'absorbance IR des nanoparticules CuO_{air} mesurés en mode ATR et en transmission présentés en Figure III-27.

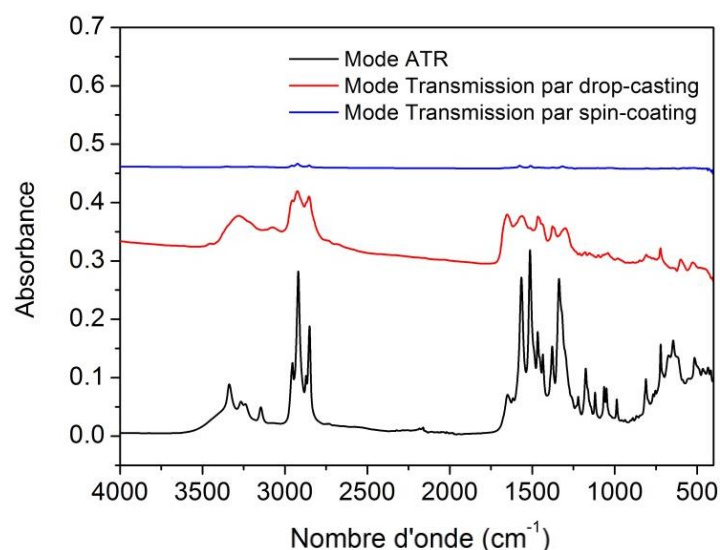


Figure III-27 : Spectres d'absorbance IR de CuO_{air} effectués par ATR et en transmission. Les nanoparticules de CuO_{air} en solution ont été déposées sur des surfaces de SiO₂ par les techniques de dépôts « drop-casting » et « spin-coating ».

Nous observons que les spectres enregistrés par les modes ATR et transmission ne montrent pas les mêmes bandes d'absorbance. En effet, le spectre obtenu en mode ATR montre des bandes bien définies et distinctes, identiques à celles observées précédemment pour des nanoparticules CuO_{air}, tandis que les spectres obtenus en transmission présentent des bandes moins résolues et plus faibles en intensité. Le spectre IR du drop-casting ne présente pas de bandes clairement visibles comparées aux deux autres spectres. Le spectre IR du dépôt par spin-coating présente des bandes larges et très faiblement intenses ce qui ne permet pas de distinguer convenablement leur fréquence. **Ces résultats montrent les différences spectrales en fonction de la nature de l'échantillon et du mode d'analyse.**

3.2. Influence de la méthode de dépôt

Le dépôt par spin-coating ou appelé enduction centrifuge, est une technique de formation d'un film mince par le dépôt d'une solution sur une surface plane, tel qu'un substrat de SiO₂, qui tourne à forte vitesse selon la force centrifuge. Le volume déposé, la vitesse ainsi que la durée de rotation sont les paramètres qui contrôlent l'épaisseur du film sur la surface. Le dépôt par drop-casting n'utilise pas de centrifugation pour étaler la couche, mais seulement l'évaporation du solvant. Le volume de la solution à déposer ainsi que le choix du solvant sont les paramètres de cette méthode qui modulent l'épaisseur du film. Contrairement au spin-coating, cette technique ne permet que rarement l'obtention d'un film homogène sur la surface.

Les spectres IR des deux méthodes de dépôts sont comparés sur la Figure III-28. En raison de la faible intensité des bandes d'absorption du spectre spin-coating, les valeurs ont été normalisés en intensité par rapport à la bande à 2922 cm^{-1} du spectre drop-casting.

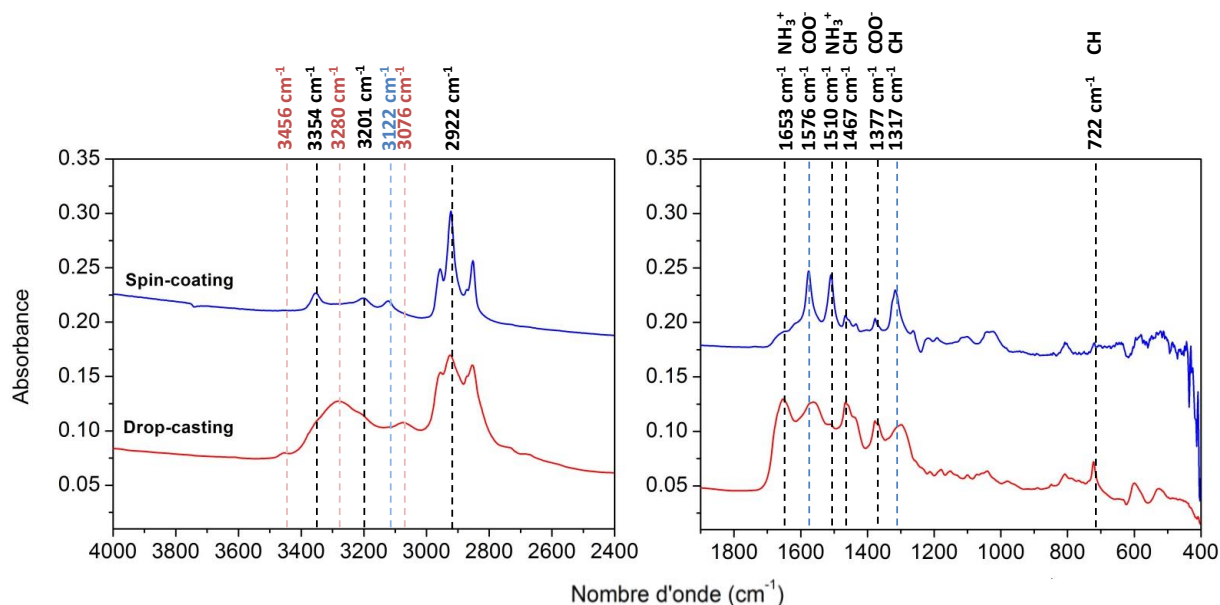


Figure III-28 : Spectres d'absorbance IR de CuO_{air} effectués en transmission. Les nanoparticules de CuO_{air} ont été déposées sur des surfaces de SiO_2 par des techniques de dépôts drop-casting et spin-coating. Les valeurs d'absorbance du spectre du dépôt spin-coating ont été normalisées en intensité par rapport à la bande à 2922 cm^{-1} du spectre du dépôt drop-casting. Les traits pointillés roses sont basés sur les bandes du spectre de l'échantillon drop-casting, les bleus sur les bandes du spectre de l'échantillon du spin-coating et les noirs sur les deux.

Les deux méthodes de dépôts sont marquées par les différences dans les spectres IR enregistrés en transmission, dans les mêmes conditions. En laissant évaporer le solvant par drop-casting, nous nous attendons à l'obtention d'un film hétérogène. L'analyse en transmission est dans ce cas impactée par la discontinuité de la couche sur la surface : les ligands libres sont déposés et leurs bandes s'ajoutent à celles des ligands en interaction avec les nanoparticules. Ceci donne lieu à des bandes larges. La faible intensité en absorbance du spectre de l'échantillon spin-coating peut provenir de l'élimination des ligands libres lors de la centrifugation sur la surface SiO_2 . L'analyse montrerait seulement les nanoparticules de CuO_{air} avec les ligands attachés à la surface qui sont en très faible quantité. Cependant, comme les épaisseurs des couches de nanoparticules déposées selon les deux méthodes n'ont pas été mesurées, il est possible que les différences dans les intensités des spectres soient dues à une différence en quantité de matière analysée.

Ce résultat montre l'importance du choix de la méthode de dépôt pour l'analyse IR des nanoparticules sur substrat. Pour la suite des analyses, **la méthode de spin-coating a été choisie en raison de la netteté des spectres IR obtenus et des informations en découlant.**

La Figure III-29 présente les spectres IR des nanoparticules CuO_{air} et CuO_{O₂}, déposées par spin-coating sur des substrats de SiO₂.

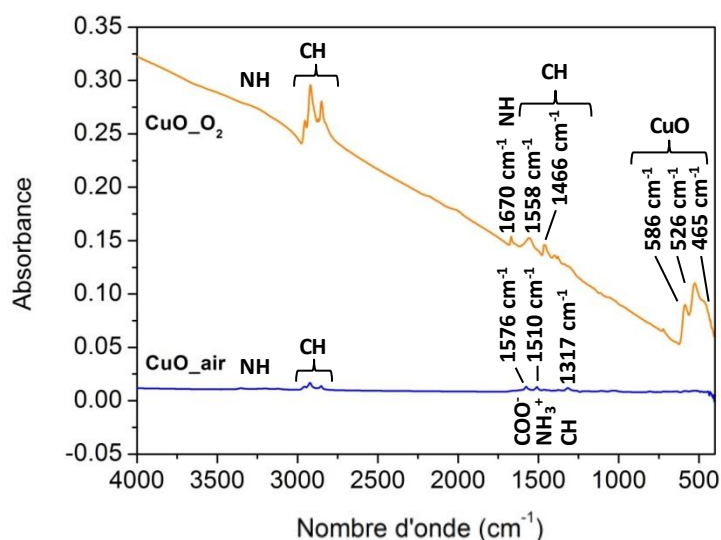


Figure III-29 : Spectres d'absorbance IR de CuO_{O₂} et CuO_{air} effectués en transmission. Les nanoparticules ont été déposées sur des surfaces de SiO₂ par la technique de dépôts spin-coating.

La première chose à noter est que la ligne de base du spectre IR de CuO_{O₂} n'est pas constante. Les propriétés d'absorption d'un échantillon par spectroscopie IR devraient être mesurées par rapport à un fond d'absorption nulle, tel que l'air. Expérimentalement, il est impossible de réaliser une telle mesure par spectroscopie IR en raison de la nature de l'interaction entre le champ électromagnétique et l'échantillon. En effet, dans une mesure idéale, la lumière qui n'atteint pas le détecteur est absorbée par l'échantillon, notamment pour les surfaces planes. Les échantillons plats entraînent toujours une perte de lumière due aux réflexions aux interfaces, comme l'interface air-échantillon, mais son ampleur est généralement négligeable par rapport à l'absorbance de la lumière par l'échantillon. C'est le cas des échantillons biologiques,¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ qui diffusent : le trajet des photons est alors dévié et moins de lumière arrive au détecteur. En cas de diffusion, la lumière qui n'atteint pas le détecteur est toujours interprétée comme une absorbance, même si elle n'a pas été absorbée par l'échantillon. Ce phénomène peut entraîner des modifications spectrales (superposition et décalage des bandes) qui ne sont pas liées à la nature chimique de l'échantillon mais plutôt à la morphologie.

En outre, nous pouvons attribuer ces effets à **la disposition des nanoparticules CuO_{O₂} sur la surface SiO₂, créant un film hétérogène comparé à celui des nanoparticules CuO_{air}**. La position des bandes d'absorption est donc à considérer avec précaution dans l'interprétation des données. Cependant, nous retrouvons les bandes caractéristiques des nanoparticules de CuO_{O₂} : les vibrations N-H apparaissent sous la forme d'une bande large et peu intense, autour de 3400 cm⁻¹ ainsi qu'à 1670 cm⁻¹. Les vibrations des liaisons C-H sont également présentes entre 3100 et 2800 cm⁻¹, à 1558 et 1466 cm⁻¹ pour les bandes les plus

intenses. Notons aussi la signature des liaisons Cu-O clairement observable pour l'échantillon CuO₂ mais que nous ne voyons pas dans le cas des nanoparticules CuO_{air}. Ce constat nécessite des analyses supplémentaires en MEB pour observer la disposition des nanoparticules sur le substrat.

L'absorbance des bandes de CuO₂ est plus intense que celles de CuO_{air}. **La nature des ligands peut intervenir dans l'absorbance de l'échantillon.** En effet, les ligands de CuO_{air} sont principalement composés de molécules chimiques hydrophiles (carbamates d'ammonium) alors que ceux de CuO₂ sont composés d'espèces chimiques hydrophobes (octylamine). La différence d'absorbance de ces molécules pourrait modifier l'intensité du spectre. La différence d'absorbance peut être aussi causée par la méthode d'analyse des échantillons.

3.3. Influence du lavage des nanoparticules

Nous avons vu dans la section précédente le rôle des lavages sur l'état de surface des nanoparticules. La Figure III-30 présente les spectres IR d'un même échantillon de nanoparticules CuO_{air}, bruts et lavées, déposées par spin-coating sur SiO₂.

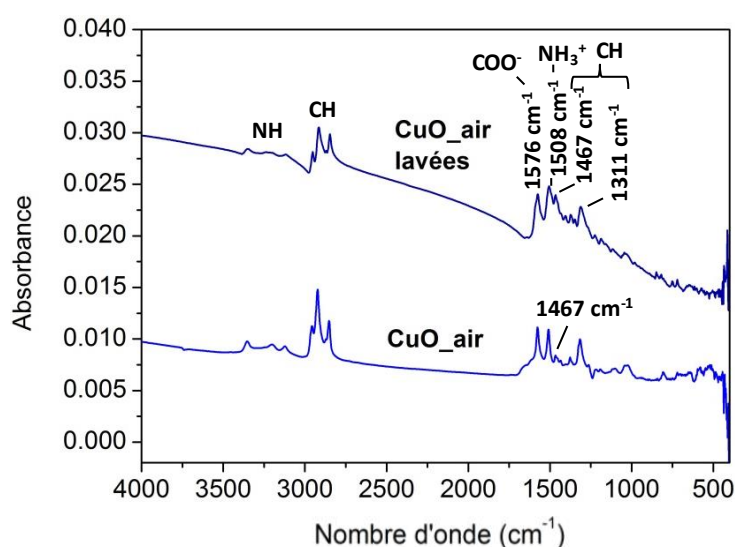


Figure III-30 : Spectres d'absorbance IR de CuO_{air} brut et CuO_{air} lavées effectués en transmission. Les nanoparticules ont été déposées sur des surfaces de SiO₂ par la technique de dépôts spin-coating.

Toutes les bandes caractéristiques sont observées sur les deux spectres mais nous observons aussi que la bande CH à 1467 cm⁻¹ est plus intense pour les nanoparticules lavées que pour les bruts. En effet, des effets de diffusion sont observés sur le spectre d'absorbance IR des nanoparticules CuO_{air} lavées, ce qui modifie légèrement les positions et l'intensité des bandes. La bande correspondant à la vibration de la liaison NH₃⁺ est située à 1510 cm⁻¹ pour CuO_{air} brut et à 1508 cm⁻¹ pour les nanoparticules lavées. **Le film formé à**

base de nanoparticules lavées sur la surface de SiO_2 serait plus hétérogène que le film formé à partir des nanoparticules brutes.

3.4. Influence de la nature du substrat

Le dépôt des nanoparticules de CuO sur des substrats Al_2O_3 offre un système bien défini qui permet l'analyse des interactions entre CuO et l'Al, telles qu'elles peuvent se produire lors de l'assemblage. En effet, la couche Al_2O_3 naturellement présente autour des nanoparticules d'Al est à prendre en compte lors de la préparation des nanothermites. Les ligands à la surface de CuO sont en contact, en premier lieu, avec cette couche d' Al_2O_3 . Les nanoparticules de CuO lavées ont donc été déposées sur des surfaces d' Al_2O_3 obtenues par Dépôt par Couche Atomique (ALD) sur des substrats de SiO_2 . L'épaisseur finale de la couche, mesurée par ellipsométrie, est d'environ 6 nm. La Figure III-31 montre les spectres IR des nanoparticules lavées de CuO_{air} déposées sur des substrats SiO_2 et Al_2O_3 .

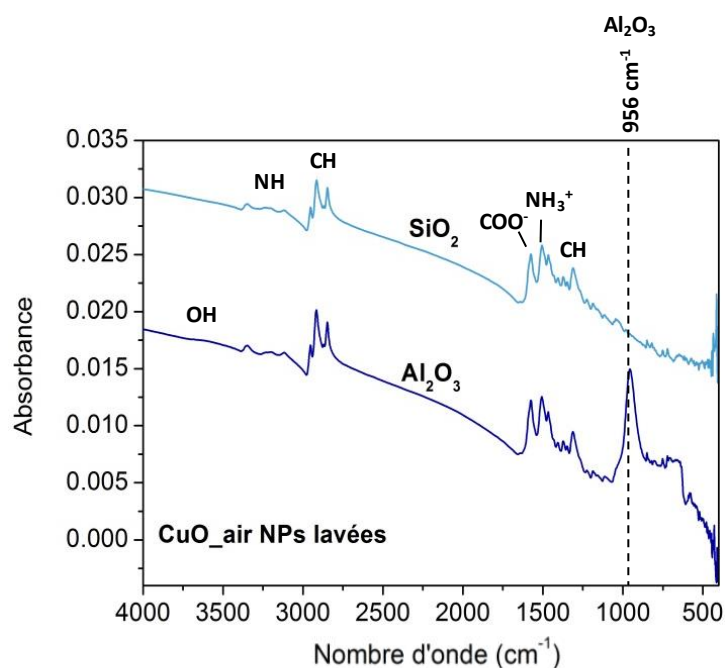


Figure III-31 : Spectres d'absorbance IR de CuO_{air} effectués en transmission. Les nanoparticules ont été déposées sur des surfaces de SiO_2 et Al_2O_3 par la technique de dépôts spin-coating.

La bande caractéristique d' Al_2O_3 est observable à 956 cm^{-1} dans les deux spectres IR où les nanoparticules sont déposées sur le substrat d' Al_2O_3 . Egalement, une bande très peu intense et large s'étend à partir de 3500 cm^{-1} vers 3700 cm^{-1} dans les spectres IR du substrat d' Al_2O_3 . Elle correspond aux hydroxydes OH formés sur la surface. Notons que les effets de diffusion et l'intensité des bandes sont les mêmes entre les deux types de substrats. **Les nanoparticules sont physisorbées sur les surfaces de SiO_2 et Al_2O_3 . Les résultats ne permettent pas de dégager de spécificités chimiques entre Al_2O_3 et SiO_2 .**

3.5. Analyse des interactions entre la surface Al_2O_3 fonctionnalisée et les nanoparticules de CuO

Dans cette section, nous voulons voir maintenant l'effet d'une fonctionnalisation de l' Al_2O_3 sur le greffage des nanoparticules de CuO , afin de définir des stratégies d'assemblages auto-organisées où les liaisons $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ seraient favorisées.

3.5.1. Choix du ligand bi-fonctionnel

Dans la 2^{ème} partie de ce chapitre, nous avons vu que le CuO a une bonne affinité chimique avec la fonction SH , en dessous d'une quantité molaire limite. Suivant la même approche, la nouvelle étude consiste à étudier les interactions entre la surface d' Al_2O_3 et un ligand au groupement fonctionnel ayant une bonne affinité chimique avec l' Al_2O_3 .

Des travaux antérieurs ont montré que le groupement phosphate, $\text{PO}(\text{OH})_2$, interagit avec le groupement d' Al_2O_3 par le biais d'interactions électrostatiques¹⁴⁷ ou de liaisons hydrogènes¹⁴⁸. Calais *et al.* ont démontré que la Thymine 5'-monophosphate disodium salin hydratée, appelée dTMP, se dissocie sur la surface d' Al_2O_3 par chimisorption à température ambiante.^{11,149} Deux modes de greffages sont mis en évidence par des analyses IR et XPS, ainsi que par des calculs provenant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, nommé DFT pour *Density Functional Theory* : un par le groupe thymine et l'autre par le groupe phosphate de la molécule.

Le choix de la molécule bi-fonctionnelle s'est porté sur un **ligand contenant un groupe $\text{PO}(\text{OH})_2$ pour les interactions avec l' Al_2O_3** , ainsi qu'un **groupe SH pour les interactions avec le CuO** . L'acide 12-mercaptododécylphosphonique, appelé MDPA, a été choisi. Cette molécule a été utilisée dans la formation de monocouche : sur du titane et de l'acier inoxydable pour des revêtements antibactériens,¹⁵⁰ sur l' Al_2O_3 pour l'amélioration des performances dans les transistors à effet de champ,¹⁵¹ et sur l'auto-assemblage de graphène oxydé.¹⁵²

Le ligand MDPA est représenté dans le schéma expérimental (Figure III-32). Dans un premier temps, la surface d' Al_2O_3 est fonctionnalisée par la MDPA en solution. Ensuite, les nanoparticules lavées de CuO sont déposées sur la surface greffée.

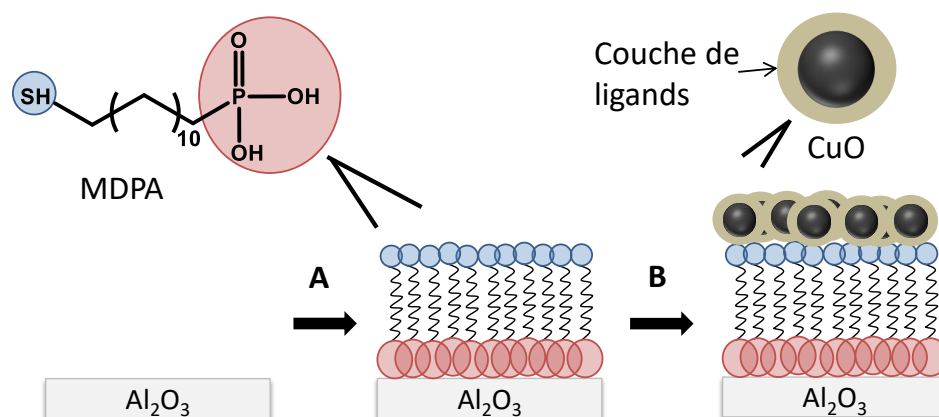


Figure III-32 : Schéma expérimental de la fonctionnalisation de la surface d'Al₂O₃ par la MDPA, suivie du dépôt des nanoparticules de CuO lavées. L'étape A correspond au greffage de la MDPA en solution organique sur la surface d'Al₂O₃ et l'étape B au dépôt des nanoparticules par « spin-coating ». Toutes les préparations sont détaillées dans la partie expérimentale.

3.5.2. Fonctionnalisation de la surface d'Al₂O₃

Avant d'étudier les interactions entre l'Al₂O₃ et la MDPA, une analyse de l'absorbance IR de la MDPA réalisée par ATR est représentée sur la Figure III-33.

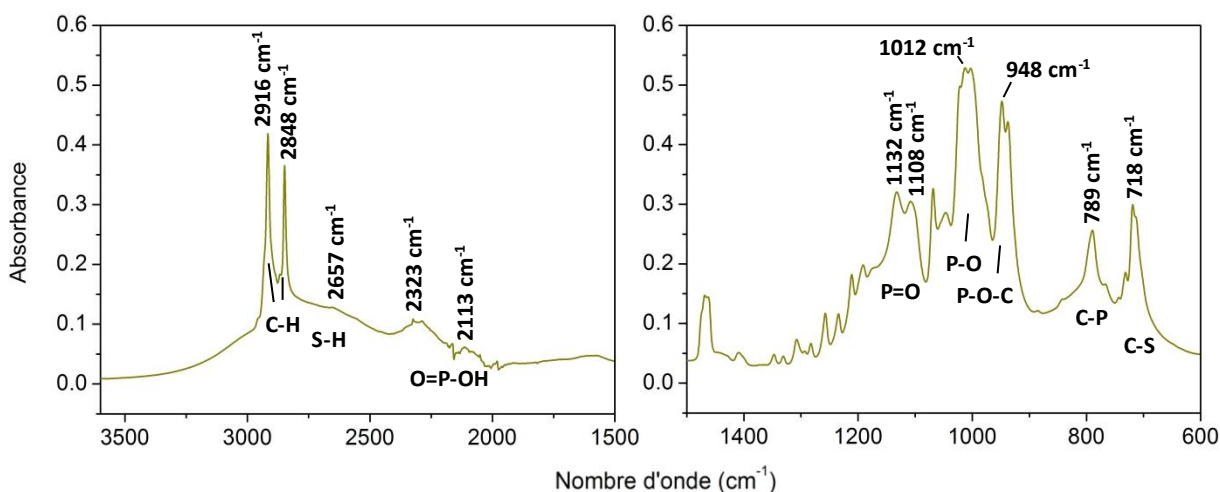


Figure III-33 : Spectres d'absorbance IR de la molécule MDPA effectués en ATR.

Dans la première fenêtre d'absorbance, nous observons principalement les deux vibrations en élongation des liaisons C-H à 2916 et 2848 cm⁻¹ avec une base très élargie. De très faible intensité, la bande à 2657 cm⁻¹ est associée à la liaison S-H du groupement thiol, également responsable de l'élargissement de la ligne de base. L'origine de ce comportement provient des deux bandes à 2323 et 2113 cm⁻¹ correspondant aux vibrations des liaisons

O=P-OH. En effet, la présence de deux groupes OH dans la molécule conduit à un élargissement des bandes.

Concernant la seconde zone, de nombreuses bandes sont observées à basse fréquence. Elles sont difficilement attribuables. Par exemple, les liaisons C-H de la chaîne aliphatique ont des vibrations en déformation de 1500 à 600 cm^{-1} . Une interprétation des bandes les plus intenses peut être proposée : le groupement phosphate est caractérisé par les bandes à 1132 et 1108 cm^{-1} , correspondant à la liaison P=O ; la bande à 1012 cm^{-1} peut être attribuée aux liaisons P-O et la bande à 948 cm^{-1} peut correspondre aux vibrations du groupement P-O-C ; enfin la position à 789 cm^{-1} peut être associée à la liaison C-P. Le groupement thiol, quant à lui, est caractérisé par la liaison C-S dont la bande est située à 718 cm^{-1} .

Le greffage de la MDPA sur le substrat d' Al_2O_3 est analysé sur la base du spectre présenté en Figure III-34. Le spectre IR est obtenu par soustraction entre le spectre de l' Al_2O_3 fonctionnalisé par la MDPA et le spectre de référence (Al_2O_3). Cette méthode permet de déterminer quelles sont les bandes affectées par le greffage de la molécule.

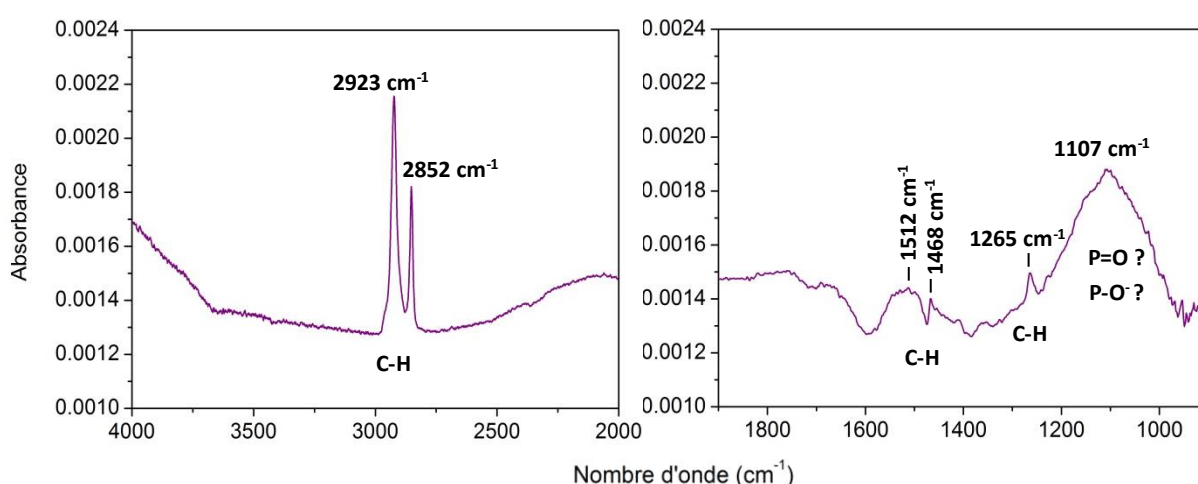


Figure III-34 : Spectres d'absorbance IR obtenu par soustraction du spectre de l' Al_2O_3 fonctionnalisé par la MDPA et du spectre de référence (Al_2O_3).

Premièrement, le greffage de la MDPA sur le substrat est mis en évidence par la présence des deux vibrations en élongation des liaisons C-H à 2923 et 2852 cm^{-1} . Positionnées sur le spectre de la MDPA seule à 2916 et 2848 cm^{-1} , ce décalage montre que la molécule est bien coordonnée à la surface d' Al_2O_3 . Ensuite dans la deuxième fenêtre, nous observons les bandes en déformation associées aux liaisons C-H à 1512, 1468 et 1265 cm^{-1} . L'analyse devient plus complexe avec la bande large observée à 1107 cm^{-1} , attribuée à la liaison P=O. La largeur de cette bande peut s'expliquer ainsi : suivant l'état protoné ou non de la molécule, des décalages de fréquences importants peuvent être envisagés conduisant à l'élargissement de la bande liée à la liaison P=O. Une autre explication possible est que

l'interaction des groupements P=O avec la surface impacte la distribution des fréquences de cette liaison.

Dans la thèse de Théo Calais, l'étude spectroscopique IR de la dTMP greffée sur la surface d' Al_2O_3 a montré que la molécule est soit physisorbée ou chimisorbée sur la surface d' Al_2O_3 .¹¹ Il en résulte une interaction par des liaisons faibles de P-O avec les OH de la surface d' Al_2O_3 d'une part et le greffage covalent de la dTMP sur la surface par la formation de la liaison P-O-Al d'autre part. Les calculs DFT ont confirmé que les liaisons P=O réagissent avec les OH de la surface pour former des liaisons P-O-Al.

Dietrich *et al.* ont étudié la fonctionnalisation de la surface d' Al_2O_3 par un acide phosphonique. Un schéma explicatif du greffage de l'acide sur la surface est illustré sur la Figure III-35.

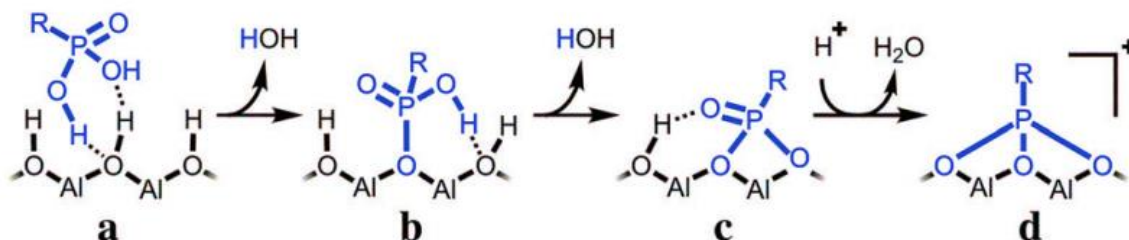


Figure III-35 : Schéma du greffage d'un groupement phosphate sur une surface d' Al_2O_3 . (a) Formation de liaisons hydrogènes avec les hydroxydes, (b et c) chimisorption par les réactions de condensation, (d) liaisons tridentées lors de la protonation du substrat par le solvant.

Dans un premier temps les auteurs observent que l'acide forme des liaisons hydrogènes avec les hydroxydes de la surface. Les deux étapes successives sont associées à des réactions de condensation induites par la déprotonation des hydrogènes des phosphates. Pour les liaisons tridentées sur la surface, la protonation par un excès d'acide phosphonique ou de solvant est nécessaire pour éliminer le dernier hydroxyde de la surface. D'après des calculs quantiques sur les liaisons d'un groupe mono-phosphate, les liaisons mono- et tridentées apparaissent comme les plus stables.¹⁵³ De plus, Lushtinetz *et al.* ont montré que le mode de liaison affecte le rangement des chaînes aliphatiques dans la monocouche formée sur la surface.¹⁵⁴

En conclusion, la MDPA se serait greffée sur la surface d' Al_2O_3 **par la formation de la liaison covalente P-O-Al**, provenant de la réaction de la liaison P=O avec les OH de la surface. Ce résultat nécessite des recherches supplémentaires, notamment avec des calculs DFT pour montrer **si les liaisons sont mono- ou tridentées sur la surface d' Al_2O_3** . Nous pourrions alors déterminer si la MDPA a formé une monocouche et si le groupement thiol à l'extrémité de la molécule interagit avec la surface.

3.5.3. Dépôt des nanoparticules de CuO

La Figure III-36 représente les spectres IR des nanoparticules lavées de CuO_{air} déposées sur Al₂O₃ (Al₂O₃@CuO_{air} lavées) et des nanoparticules lavées de CuO_{air} déposées sur Al₂O₃ greffée (Al₂O₃@MDPACuO_{air} lavées). Comparer les deux spectres permet de déterminer si le greffage de la MDPA modifie les interactions avec les nanoparticules.

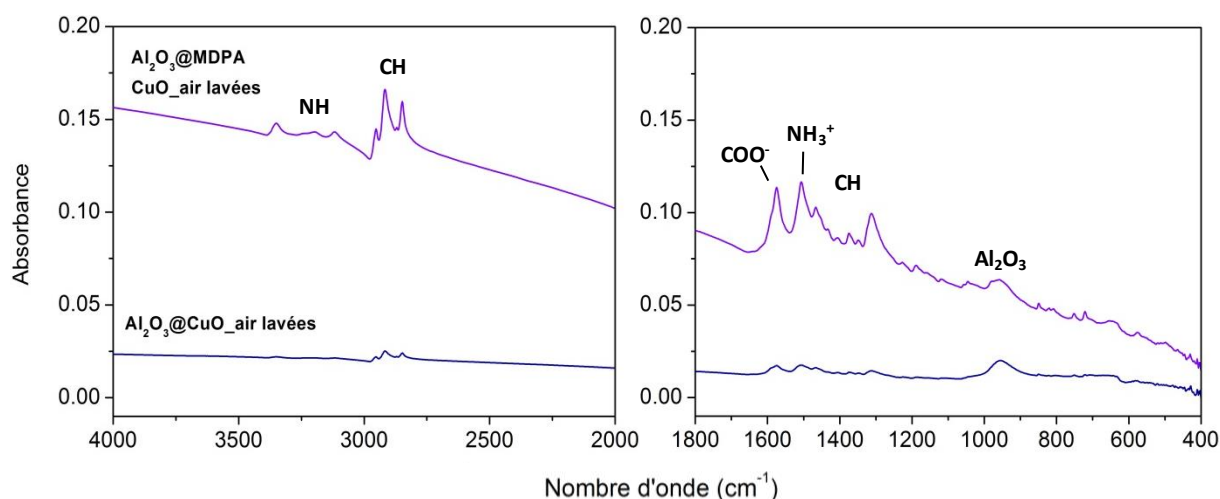


Figure III-36 : Spectres d'absorbance IR des nanoparticules CuO_{air} lavées déposées sur Al₂O₃ (Al₂O₃@CuO_{air} lavées) et des nanoparticules CuO_{air} lavées déposées sur Al₂O₃ greffée (Al₂O₃@MDPACuO_{air} lavées), effectués en transmission. Les nanoparticules ont été déposées par la technique de dépôts spin-coating.

Bien que de plus faible intensité, le spectre IR de Al₂O₃@CuO_{air} lavées montre les mêmes bandes vibrant aux mêmes positions que le spectre IR de Al₂O₃@MDPACuO_{air} lavées. Ces vibrations représentent les ligands des nanoparticules de CuO. Cependant, nous observons des différences d'intensité entre certaines bandes. En effet, la bande représentant l'Al₂O₃ à 956 cm⁻¹ est plus intense que les bandes COO⁻ et NH₃⁺ du spectre Al₂O₃@CuO_{air} lavées, alors que sur le spectre Al₂O₃@MDPACuO_{air} lavées, la bande de l'Al₂O₃ est moins intense que celles de COO⁻ et NH₃⁺. Cette observation s'explique par la moins forte interaction de l'Al₂O₃ avec les nanoparticules lorsque la surface est fonctionnalisée.

Les vibrations de la MDPA ne sont pas observées sur les spectres mais sont possiblement atténuées par l'absorption des nanoparticules, en particulier dans les zones des vibrations des liaisons C-H. De même, les liaisons avec le soufre ne sont pas influencées par les interactions avec le CuO. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas d'interaction observée entre les nanoparticules de CuO et la MDPA dans ces conditions.

Une étude plus poussée par XPS et par les calculs DFT pourrait permettre d'apporter des réponses supplémentaires sur **les interactions entre la MDPA et les nanoparticules**. Egalement, la quantité molaire de MDPA n'a pas été optimisée pour donner lieu à un échange de ligands entre ceux des nanoparticules et la MDPA. En accord avec l'étude de la deuxième partie où l'octanethiol s'accroche à la surface des nanoparticules à une certaine quantité molaire, cette approche aurait pu s'étendre jusqu'au dépôt contrôlé de la MDPA sur l' Al_2O_3 et aux interactions avec les nanoparticules de CuO.

4. Conclusion

Ce chapitre est présenté en trois parties distinctes avec comme objectifs de déterminer l'état de surface des nanoparticules synthétisées et d'en évaluer les tendances chimiques avec un choix de divers groupements fonctionnels propres à interagir avec les surfaces d'intérêt ici, c'est-à-dire CuO et Al_2O_3 .

A l'aide des techniques de spectroscopie, nous avons déterminé que l'OA et l'Amd se coordinent à la surface des deux types de CuO dans la première sphère de coordination. **La différence entre les nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂} est la formation des carbamates d'ammonium entre 1 et 4 jours après exposition à l'air ambiant.** Ces espèces participent à la stabilisation des nanoparticules qu'en 2^{ème} sphère de coordination. Un complexe paramagnétique, carbamate de cuivre, se forme et participe également à la stabilisation des nanoparticules. Cependant, le paramagnétisme du CuO limite l'interprétation des spectres RMN des surfaces des nanoparticules de CuO.

Un moyen d'étudier les affinités chimiques des ligands à la surface des nanoparticules, est d'effectuer un échange de ligands. L'étape de lavage se montre indispensable pour éliminer les ligands non coordonnés à la surface et faciliter l'échange des ligands à la surface : les carbamates d'ammonium sont éliminés mais un nouveau complexe à base d'un groupement carbonyle se forme suite au lavage. Ainsi **cette étape modifie l'état de surface des nanoparticules**. Le protocole expérimental établi pour l'échange de ligand montre que la quantité molaire **n** théorique calculée n'est pas suffisante pour déplacer l'équilibre entre les ligands des nanoparticules lavées et l'OT. Nous avons vu qu'en variant la quantité **n**, les vibrations des liaisons Cu-O ne sont plus visibles à partir d'une valeur limite en **n** car les ions Cu^{2+} sont probablement réduits. **L'état de surface des nanoparticules peut être donc contrôlé.**

Les interactions entre les nanoparticules de CuO et les surfaces ont été étudiées en fonction de paramètres expérimentaux. Ces analyses ont montré que le mode d'analyse IR et la méthode de dépôts des nanoparticules font varier les vibrations des nanoparticules

déposées sur les surfaces. Pour le spin-coating, les nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂} interagissent différemment sur une surface de SiO₂, avec la formation d'un film hétérogène pour CuO_{O₂}. **L'état de surface impacte donc le dépôt des nanoparticules sur la surface.** L'ouverture expérimentale sur la fonctionnalisation de surface que nous avons engagé nécessite des analyses plus poussées, notamment pour savoir si les nanoparticules de CuO interagissent avec la fonction thiol de la MDPA. Nous pensons que **cette étude ouvre une perspective intéressante d'assemblage entre les nanoparticules d'Al et CuO à l'aide d'un ligand bi-fonctionnel.**

Chapitre 4 :
Impact des ligands et étude des
caractérisations thermiques des
assemblages Al/CuO en vue de leur
intégration sur dispositif

Dans ce qui précède, nous avons étudié la synthèse des nanoparticules de CuO ainsi que la caractérisation de leur état de surface en fonction des conditions de synthèse. Dans ce chapitre, nous allons procéder à l'assemblage de ces dernières avec des nanoparticules d'Al, où nous détaillerons la méthode d'assemblage et son optimisation. Dans une première partie, chaque lot de nanoparticules Al et CuO est caractérisé dans le but d'analyser les mélanges Al/CuO, notamment des lots de nanoparticules commerciales qui n'ont pas été discuté jusqu'ici. Dans un deuxième temps, les mélanges Al/CuO sont analysés d'un point de vue morphologique, structural et thermique. Ces analyses nous conduisent à l'identification de réactions chimiques non identifiées à des températures modérément basses, inférieures à 500 °C. Le caractère universel des résultats, liés aux modifications de surfaces associées aux conditions de synthèse, ont conduit à la rédaction d'une publication dans le journal *Physical Chemistry Chemical Physics* en 2019.¹⁵⁵ Dans un troisième temps, nous proposons des travaux d'optimisation portant sur des traitements spécifiques apportés aux nanoparticules de CuO synthétisées, permettant d'agir sur les propriétés de réaction à basse température. A l'issue de ces travaux, de nouveaux mélanges avec les poudres d'Al commerciales sont préparés et les performances énergétiques sont analysées et comparées avec les précédentes. Enfin, une dernière partie présente les premiers résultats obtenus du dépôt de nanoparticules de CuO par la technologie jet d'encre, qui représente une ouverture pour l'intégration sur puce de nanothermites.

1. Méthode d'assemblage : mélange par ultra-sons

La méthode de préparation la plus répandue des nanothermites, à partir de nanopoudres, est le mélange physique de nanoparticules sous ultrasons. Les nanoparticules d'Al et de CuO, issues initialement d'un fournisseur externe, sont mélangées selon le mode opératoire décrit dans le chapitre I pour former un assemblage de référence. Afin d'adapter la préparation aux nanoparticules de CuO synthétisées, celles-ci sont, dans un premier temps, lavées avant d'être mélangées avec les nanoparticules d'Al. Cette partie expose les caractérisations principales des nanoparticules utilisées pour les assemblages.

1.1. Nanoparticules d'Al

Les nanoparticules d'Al se présentent sous forme sphérique avec une distribution en taille très large. L'historgramme obtenu à partir des analyses d'images MET montre que les dimensions varient de 25 à plus de 300 nm de diamètre. Selon la densité de probabilité gaussienne, la taille moyenne des nanoparticules d'Al est de 85 ± 35 nm.

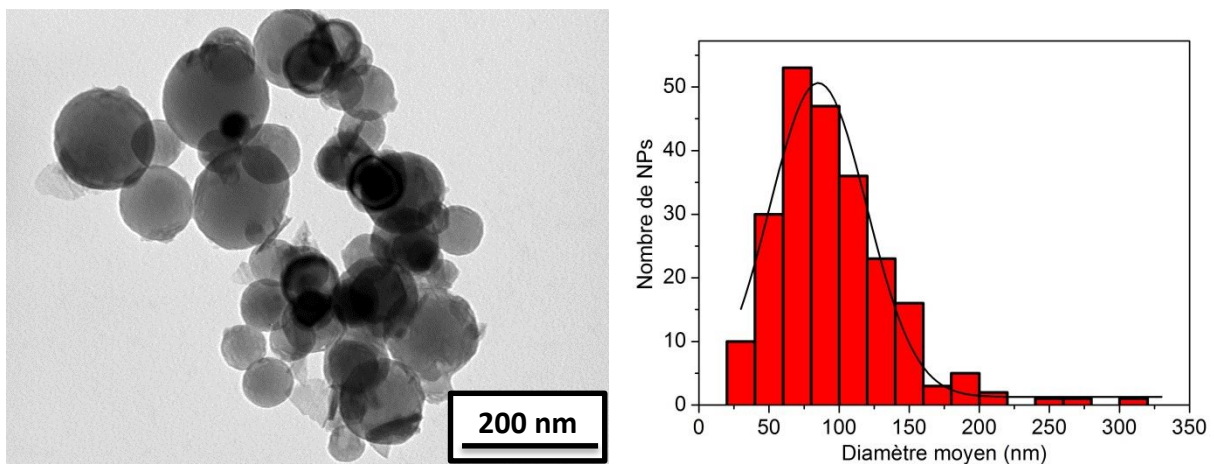


Figure IV-1 : Image MET et histogramme de la distribution en taille, selon la densité de probabilité gaussienne des nanoparticules d'Al.

A l'état naturel, l'Al présente une couche d' Al_2O_3 qui passive la surface du matériau, comme présenté dans le Chapitre I. Cette structure « cœur-coquille » est illustrée en Figure IV-2 : Les nanoparticules d'Al sont constituées d'une sphère d'Al pur, de masse volumique ρ_{Al} , de masse m_{Al} et de rayon r_{Al} , couvertes d'une coque d' Al_2O_3 , d'épaisseur $e_{Al_2O_3}$, de masse volumique $\rho_{Al_2O_3}$ et de masse $m_{Al_2O_3}$. Ainsi, il est important de connaître le pourcentage d'Al pur, nommée φ , pour calculer la masse de CuO nécessaire à l'oxydation complète de l'Al. La pureté de l'Al est déterminée par Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et calculée selon l'Equation IV-1. L'analyse consiste à mesurer la variation de masse entre une référence et un échantillon, en fonction du temps ou de la température, dans des

conditions d'atmosphères choisies (air, azote, oxygène). La prise de masse et l'énergie libérée par l'oxydation de l'Al sont alors mesurées en chauffant l'échantillon sous air, avec une rampe de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de la température ambiante jusqu'à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

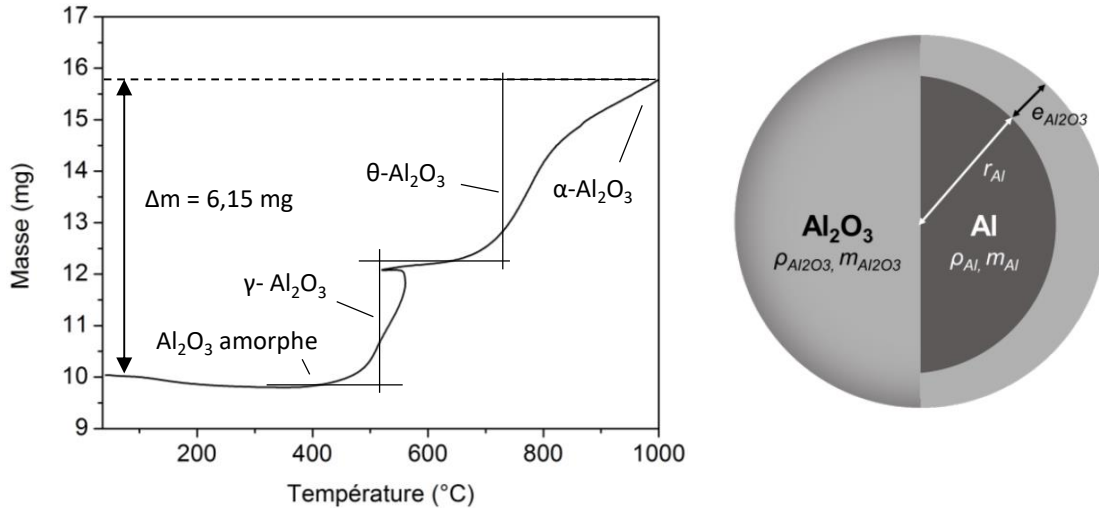


Figure IV-2: Diagramme ATG (à gauche) des nanoparticules d'Al mettant en évidence les différentes phases d'oxydation de l'Al et schéma (à droite) d'une nanoparticule d'Al et de sa couche de passivation formée d'Al₂O₃.

Selon Trunov *et al.*, l'oxydation de l'Al s'établit en deux temps :¹⁵⁶ une première prise de masse de 25 % s'opère à $539\text{ }^{\circ}\text{C}$ et correspond à la transformation de la phase de l'Al₂O₃ amorphe en cristaux γ. Ensuite, la montée en température permet à cette phase de recuire et de se réorganiser pour former la phase θ et α qui s'accompagne d'une seconde prise de masse de 44 %. Un retour thermique est observé sur le diagramme ATG à environ $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ et correspond à une réaction endothermique associée à la réorganisation de la phase γ en θ. En fin d'expérience le gain de masse, et donc la pureté de l'Al, s'élève ainsi à 69 %, valeur que l'on retrouve suivant l'Equation IV-1.

$$\varphi = \frac{m_{Al}}{m_{AlNP}} = \frac{\Delta m}{m_{initiale}} \times \frac{2}{3} \frac{M_{Al}}{M_{CuO}}$$

Equation IV-1 : Formule permettant la détermination de la proportion d'Al pour une réaction complète du mélange Al/CuO.

Connaissant le rayon des nanoparticules, r_{AlNP} , il est alors possible de déterminer l'épaisseur de la couche d'Al₂O₃ avec l'Equation IV-2.

$$e_{Al_2O_3} = r_{AlNP} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{\varphi \times \rho_{Al_2O_3}}{\rho_{Al} + \varphi \times \rho_{Al_2O_3} - \varphi \times \rho_{Al}}} \right)$$

Equation IV-2 : Formule déterminant l'épaisseur de la couche d'Al₂O₃ dans une nanoparticule d'Al.

Pour un diamètre moyen de 85 ± 35 nm et une pureté de 69 %, les nanoparticules d'Al possèdent une épaisseur d' Al_2O_3 de 4,10 nm.

1.2. Nanoparticules de CuO

1.2.1. Caractérisations des nanoparticules de CuO commerciales

Une image de nanoparticules de CuO commerciales, appelées CuO_com, est donnée en Figure IV-3 avec un histogramme de leur distribution en taille.

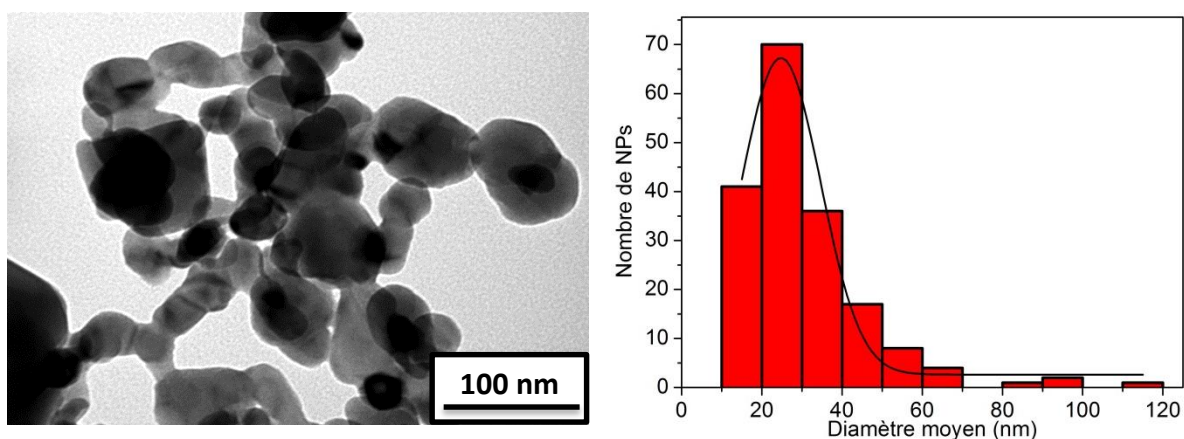


Figure IV-3 : Image MET et histogramme de la distribution en taille, selon la densité de probabilité gaussienne des nanoparticules de CuO_com.

De formes allongées, les nanoparticules CuO_com possèdent une distribution en taille relativement large, comme pour les nanoparticules d'Al. Le diamètre moyen obtenu à partir de l'histogramme en taille et de la densité de probabilité gaussienne, est de 25 ± 10 nm. Nous montrons sur la Figure IV-4 les analyses de spectroscopie FT-IR et DRX.

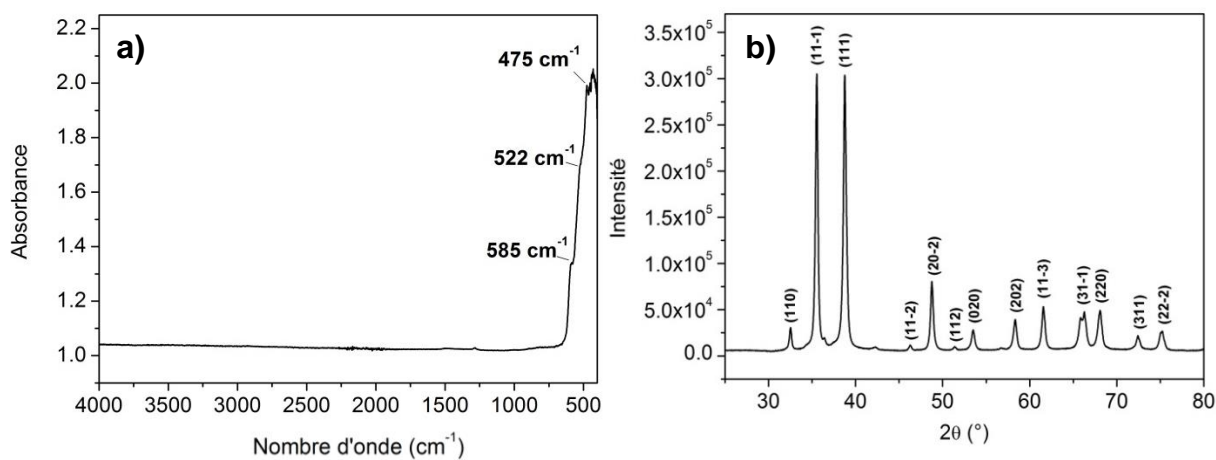


Figure IV-4 : Spectre d'absorption IR (a) et Diffractogramme (b) des nanoparticules de CuO_com.

Sur le spectre IR (a), les longueurs d'ondes spécifiques des modes de phonons du CuO sont situées à 585, 522 et 475 cm^{-1} . Aucune autre bande d'absorption n'est observée, suggérant qu'aucune espèce chimique n'interagit avec la surface des nanoparticules. Sur le diffractogramme (b), les pics correspondent aux différents plans de la phase CuO. A partir de ce diffractogramme, la taille moyenne des cristallites des nanoparticules peut être obtenue grâce à la formule de Scherrer (Equation IV-3). Cette méthode s'applique sur les poudres ou échantillons polycristallins qui contiennent un ensemble de cristallites agglomérés les uns aux autres.

$$t_{\text{cristallite}} = \frac{k \times \lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \times \cos \theta}$$

Equation IV-3 : Formule de Scherrer déterminant la taille des cristallites de nanoparticules.

k est la constante de Scherrer égale à 0,89, λ est la longueur d'onde incidente de la source utilisée pour la mesure, H et s sont les largeurs à mi-hauteur, respectivement, de l'échantillon analysé et de l'étalon de l'appareil, par rapport à la position en 2θ . Les valeurs des largeurs à mi-hauteur et des angles θ sont en radian. Cette formule montre ainsi que la taille des cristallites est dépendante de la largeur des pics : plus un pic est large plus la taille des cristallites est petite, et inversement. Cependant, il faut noter que les cristallites n'ont pas tous la même taille dans un échantillon contenant des agglomérats de nanoparticules dont la dimension va être variable. Ainsi la valeur donnée n'est qu'une estimation moyenne.

La taille des cristallites des nanoparticules de CuO_{com}, selon le diffractogramme, est égale à 38 ± 5 nm. Cette valeur montre que la taille moyenne des cristallites est proche du diamètre moyen des nanoparticules CuO_{com}.

1.2.2. Caractérisations des nanoparticules de CuO_{air} et CuO_{O₂} lavées

La quantité importante de ligands non coordonnés à la surface des nanoparticules de CuO synthétisées sous air ou sous O₂ pourraient affecter l'assemblage avec les nanoparticules d'Al par la formation d'une « barrière » organique et écranter les interactions. Ainsi, avant de procéder au mélange des nanopoudres, une étape de lavage, identique à celle présentée dans le Chapitre III, est appliquée aux nanoparticules de CuO synthétisées. Nous avons vu dans les analyses par spectroscopie RMN et IR que la phase mobile des ligands est éliminée à partir de deux lavages successifs, ce qui permet aux modes de phonons du CuO de vibrer à de plus fortes intensités. Alors que l'état de surface des nanoparticules de CuO_{O₂} n'est pas impacté par le lavage, celui des nanoparticules de CuO_{air} l'est. L'acétone, ou des espèces liées à la réaction avec les carbamates de cuivre, sembleraient se coordonner à la surface de CuO_{air}. Les nanoparticules lavées ont été également analysées par MET et DRX.

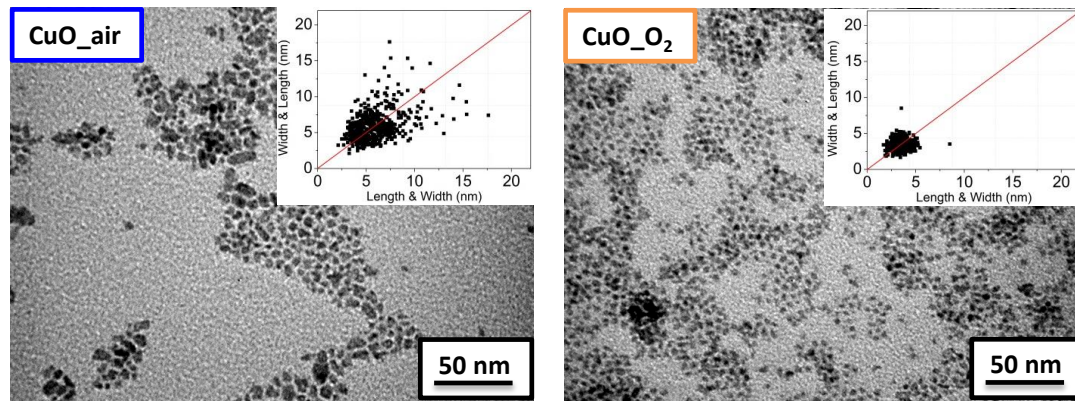


Figure IV-5 : Images MET des nanoparticules de CuO lavées, accompagnées respectivement des représentations 2D.

Les nanoparticules de CuO lavées sont représentées sur la Figure IV-5. Sur les images MET, les nanoparticules de CuO_{air} ont des tailles et des formes hétérogènes alors que pour CuO_{O₂}, les nanoparticules obtenues après lavage ont des morphologies uniformes. Les représentations 2D renforcent ces observations où nous distinguons pour CuO_{air} que les nanoparticules ont des tailles allant de 2 à 17 nm tandis que pour CuO_{O₂}, les tailles des nanoparticules se concentrent le long de la médiane entre 2 et 5 nm.

Les analyses multivariées révèlent qu’une seule population est identifiée dans chacun de ces deux échantillons. Le Tableau IV-1 répertorie les longueurs et les largeurs moyennes des nanoparticules avant et après lavage.

Nanoparticules	Longueur (nm)	Largeur (nm)
CuO _{air} brut	5,7 ± 1,2	4,0 ± 0,8
CuO _{air} lavées	6,8 ± 2,2	5,1 ± 1,5
CuO _{O₂} brut	4,9 ± 1,2	3,5 ± 0,7
CuO _{O₂} lavées	3,8 ± 0,7	3,0 ± 0,5

Tableau IV-1 : Analyse multivariée des représentations 2D des nanoparticules avant et après lavage obtenues en utilisant le programme R (package : Rmixmod). Le nombre de sous-population est fixé à 1.

Nous considérons que les dimensions des nanoparticules sont similaires avant et après lavage. Les diffractogrammes des nanoparticules lavées sont représentés en Figure IV-6.

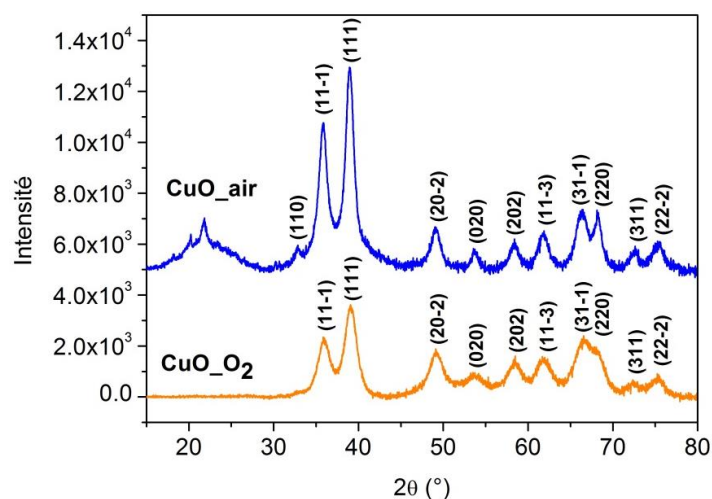


Figure IV-6 : Diffractogramme des nanoparticules de CuO lavées.

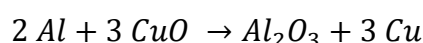
En reprenant la formule de Scherrer (Equation IV-3), la taille moyenne des cristallites des nanoparticules est de $6,7 \pm 1,0$ nm pour CuO_{air} et de $4,4 \pm 0,5$ nm pour CuO_{O₂}. Ces valeurs correspondent sensiblement aux dimensions moyennes des nanoparticules, suggérant une structure monocristalline.

Les nanoparticules de CuO synthétisées après lavage gardent sensiblement leurs morphologies bien que la partie mobile des ligands soit éliminée. Cette différence est consistante avec l'hypothèse d'une présence de carbamates dans la première sphère de coordination de CuO_{air}.

1.3. Préparation du mélange : calcul de la stœchiométrie

Pour réaliser les assemblages Al/CuO, les nanopoudres sont mélangées dans les proportions stœchiométriques choisies en tenant compte du pourcentage d'Al actif au sein des nanoparticules d'Al (69 %). Les notions de stœchiométrie \emptyset , de proportion stœchiométrique massique expérimentale Δ_{exp} et de rapport stœchiométrique théorique Δ_{th} sont évoquées dans le Chapitre 1, Equation I-2 et I-3. Nous cherchons donc à obtenir une stœchiométrie \emptyset à partir des masses prélevées de CuO et d'Al.

Prenons la réaction d'équation bilan entre l'Al et CuO :



Equation IV-4 : Equation bilan de la réaction entre Al et CuO.

Les proportions stœchiométriques massiques théoriques Δ_{th} entre Al et CuO valent donc :

$$\Delta_{th} = \frac{M_{Al}}{M_{CuO}} \times \frac{2}{3} = 0,23$$

Equation IV-5 : Formule déterminant les proportions stœchiométriques massiques entre Al et CuO, avec M_{Al} et M_{CuO} , les masses molaires respectives d'Al et de CuO.

La stœchiométrie ϕ est ainsi exprimée en remplaçant Δ_{exp} par la formule prenant en compte la pureté de l'Al actif.

$$\phi = \frac{\Delta_{exp}}{\Delta_{th}} = \frac{\phi \times \left(\frac{m_{Al}}{m_{CuO}} \right)_{exp}}{0,23}$$

Equation IV-6 : Formule déterminant la stœchiométrie du mélange en fonction des masses expérimentales et de la pureté de l'Al.

Les mélanges de nanothermites réalisés dans des proportions riches en Al montrent de plus fortes réactivités.¹⁵⁷ Aussi la référence stœchiométrique des mélanges Al/CuO sera de 1,2 pour le reste du chapitre.

Reprenant le mode opératoire du mélange des nanopoudres, une modification est apportée à l'étape de sonication. En raison de la taille et de la présence des ligands des nanoparticules de CuO synthétisées, les mélanges sont homogénéisés à l'aide d'un bain à ultra-sons au lieu d'une canne à ultra-sons. L'utilisation de la canne chauffe la solution ce qui altère l'état de surface des nanoparticules. Après quelques minutes, la sédimentation des particules facilite le prélèvement pour les analyses DSC (Figure IV-7).

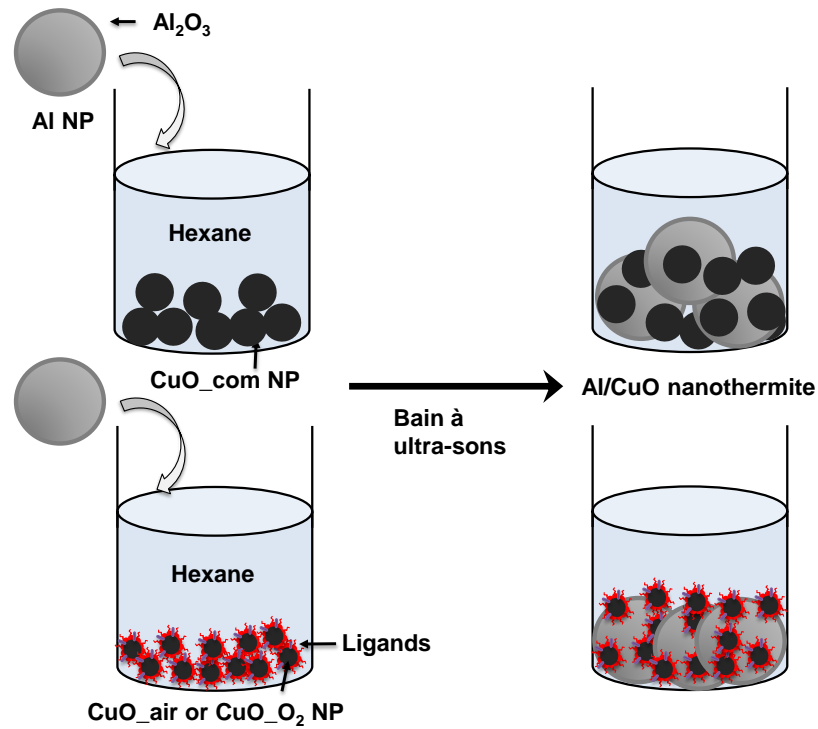


Figure IV-7 : Schéma descriptif de la préparation des nanothermites Al/CuO en fonction des nanoparticules de CuO commerciales et synthétisées.

2. Caractérisations des nanothermites Al/CuO

2.1. Analyses morphologiques

La sonication des nanoparticules d'Al et de CuO dans l'hexane génère des mélanges homogènes observés par MET (Figure IV-8) et MEB couplé à de l'analyse dispersive en énergie, appelé EDX pour *Energy Dispersive X-Ray spectrometry* (Figure IV-9).

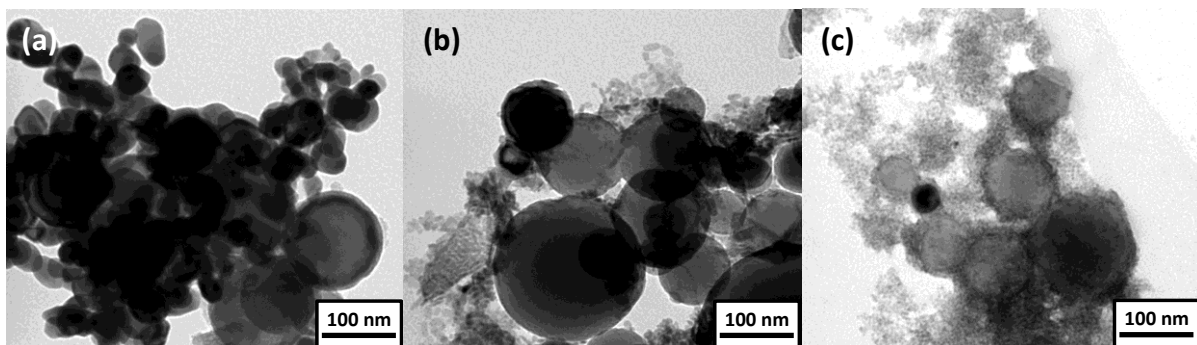


Figure IV-8 : Images MET des différents mélanges Al/CuO préparés en fonction du protocole expérimental de la Figure IV-7 : Al/CuO_{com} (a), Al/CuO_{air} (b), Al/CuO_{O₂} (c).

Sur les images MET, le mélange Al/CuO_com (a) contient des agrégats homogènes de nanoparticules d'Al et de CuO alors que la distribution des nanoparticules est plutôt hétérogène pour les mélanges Al/CuO_air (b) et Al/CuO_O₂ (c). Nous observons en particulier que les nanoparticules de CuO_O₂, reconnaissables par leurs petites tailles, sont réparties autour des nanoparticules d'Al, mettant en évidence le degré d'intimité entre les nanoparticules d'Al et CuO.

La répartition des nanoparticules est plus facilement observable par MEB complétée par les analyses EDX. Le mélange Al/CuO_com montre la formation de nombreux agrégats où les nanoparticules de CuO_com se situent au premier plan tandis que les nanoparticules d'Al sont majoritairement en arrière-plan. A noter que la distribution des atomes d'oxygène correspond aux nanoparticules de CuO et à la couche d'Al₂O₃ des nanoparticules d'Al. Pour le mélange Al/CuO_air, les analyses EDX révèlent que les nanoparticules de CuO_air se rassemblent en agrégats que l'on distingue clairement, entourés principalement des nanoparticules d'Al. Celles-ci sont aussi agglomérées mais certaines se différencient par leur taille proche du micromètre. Il en est de même pour le mélange Al/CuO_O₂ dont les agrégats de CuO sont enchevêtrés dans un tapis de nanoparticules d'Al.

Ces analyses montrent qu'à l'échelle nanométrique, les nanoparticules d'Al et de CuO sont en contact les unes avec les autres et qu'aux dimensions plus microniques, les nanoparticules de CuO_air et de CuO_O₂ forment principalement des agrégats entourés d'agrégats, eux-mêmes entourés d'agrégats de nanoparticules d'Al. L'avantage des petites nanoparticules est que le rapprochement permet une meilleure surface de contact avec les nanoparticules d'Al, ce qui nous permet d'espérer une meilleure réactivité du mélange ainsi constituée.

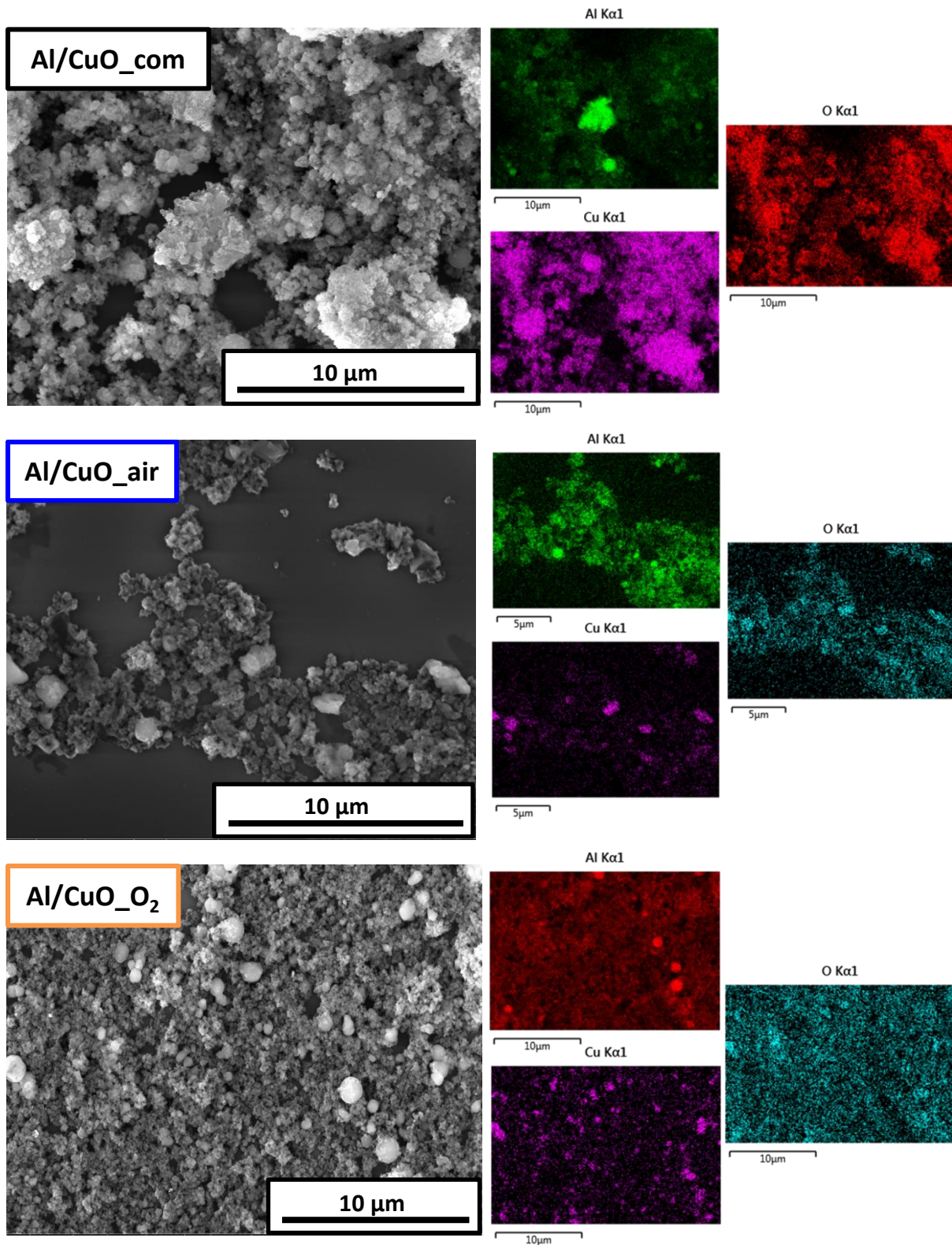


Figure IV-9 : Images MEB accompagnées des images d'analyses EDX des différents mélanges Al/CuO.

2.2. Analyses thermiques

Les résultats des mesures de DSC des différents mélanges sont présentés en Figure IV-10. Les températures de réactions et les énergies libérées sont répertoriées dans le Tableau IV-2 pour faciliter l'analyse.

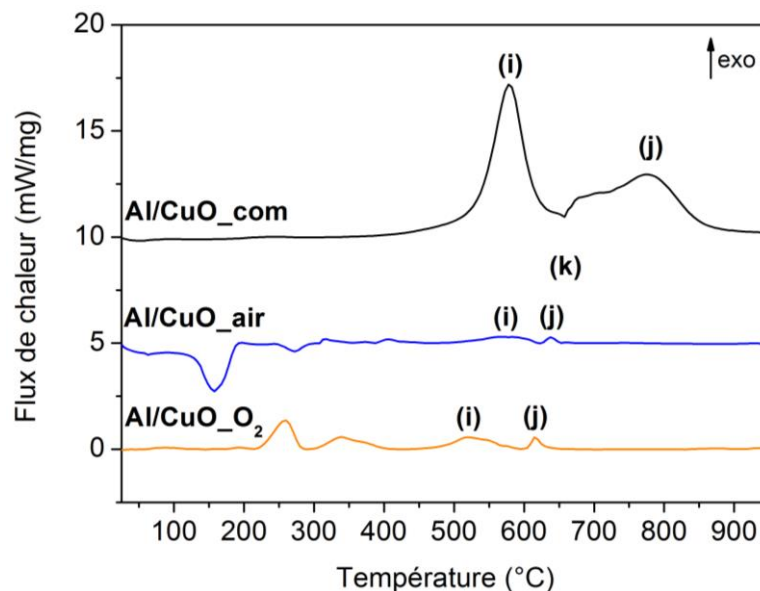


Figure IV-10 : Courbes DSC obtenues pour Al/CuO_com, Al/CuO_air et Al/CuO_O₂. Les pics indexés par les lettres sont répertoriés dans le Tableau IV-2.

Le mélange Al/CuO_com possède deux pics exothermiques ainsi qu'un pic endothermique associés respectivement aux lettres (i), (j) et (k), apparaissant après 500 °C. Par ailleurs, les mélanges Al/CuO_air et Al/CuO_O₂ montrent également les deux pics exothermiques à des températures similaires, mais de plus faible intensité. Glavier *et al.* montre que ces températures sont affiliées aux réactions thermites entre l'Al et le CuO.¹⁵⁸ Le premier pic exothermique correspond à la réaction de l'Al avec CuO, où les atomes d'oxygène du CuO diffusent à travers l'Al₂O₃, ce qui provoque la réduction du CuO en Cu₂O, pour enfin réagir (par oxydation) au niveau de l'interface entre la couche d'Al₂O₃ et d'Al. Dans cette phase de la réaction, l'Al₂O₃ amorphe se transforme en γ -Al₂O₃.^{156,159} Ensuite, lorsque la température augmente, nous observons un pic endothermique attribué à la fusion de l'Al. Ce pic est suivi d'un deuxième pic exothermique, causé par la réaction de l'Al à l'état liquide avec Cu₂O. L'Al s'oxyde durant les réactions exothermiques, avant et après la fusion.¹⁶⁰ Cependant, des réponses thermiques avant 500 °C sont observées dans le cas des mélanges Al/CuO_air et Al/CuO_O₂. Un pic endothermique affiné et situé à 189 °C dans la réaction Al/CuO_air ne se retrouve pas dans la réaction Al/CuO_O₂ tandis que deux pics exothermiques après 200 °C se distinguent facilement dans ce mélange. Finalement, le flux de chaleur généré entre 450 et 900 °C est beaucoup plus fort pour le mélange Al/CuO_com en comparaison avec les mélanges Al/CuO_air et Al/CuO_O₂.

Lettres	Température Al/CuO_com (°C)	Température Al/CuO_air (°C)	Température Al/CuO_O ₂ (°C)	Réactions associées
(i)	578	558-588	520	Al + O
(k)	658	-	-	Fusion de l'Al
(j)	783	638	615	Al + O
Flux de chaleur (450-900 °C) (kJ.g⁻¹)	0,95	0,24	0,50	

Tableau IV-2 : Températures de réactions et flux de chaleur associés aux réactions de la Figure IV-10.

2.3. Analyses structurales

Des analyses DRX ont été réalisées sur les mélanges avant et après la montée en température jusqu'à 1000 °C (Figure IV-11).

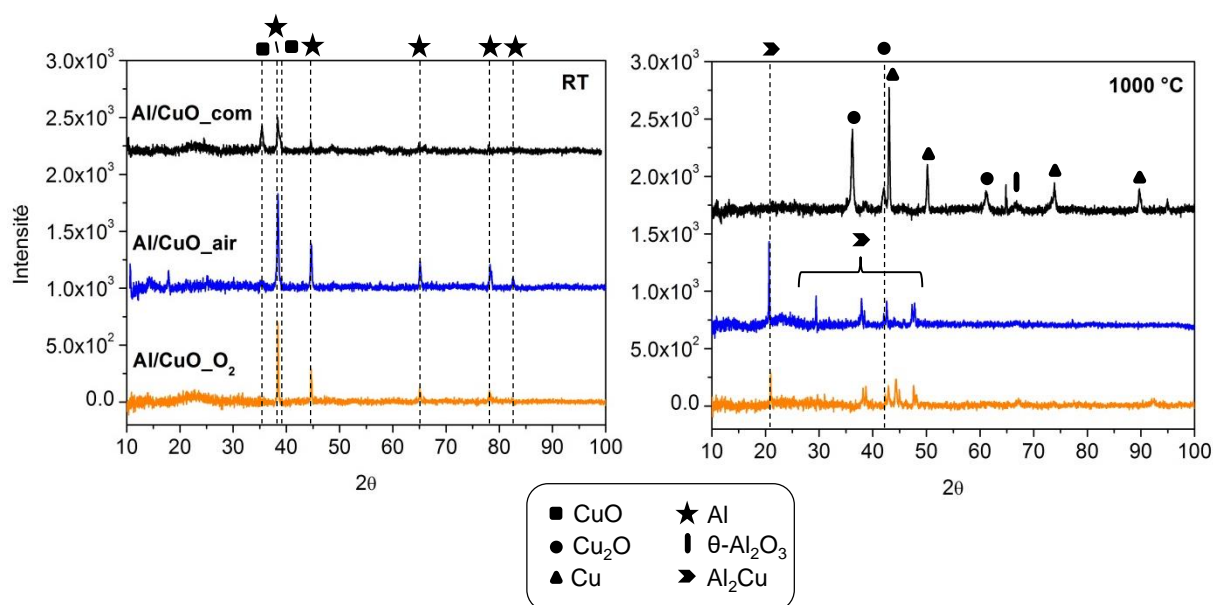


Figure IV-11 : Diffractogrammes des différents mélanges avant (RT) et après (1000 °C) chauffage.

Les mélanges sont bien constitués d'Al et de CuO dont nous retrouvons les phases sur le diffractogramme RT. Pour Al/CuO_com, nous pouvons déterminer la phase de CuO avec les positions 2θ à 35,4 et 38,8°. Ce dernier pic se situe à une position 2θ proche de la phase de l'Al, ce qui donne lieu à un pic élargi. Néanmoins, la phase d'Al est seulement observée dans les mélanges Al/CuO_air et Al/CuO_O₂, représentée par les pics fins. La différence de taille entre les nanoparticules d'Al et de CuO synthétisées interférerait dans la détection des phases lors de l'enregistrement du diffractogramme.

Les phases présentes initialement ne sont alors plus visibles à 1000 °C. Pour Al/CuO_com, les pics sont attribués aux phases de Cu₂O, de Cu et de θ -Al₂O₃. La réduction du CuO en Cu₂O et en Cu n'est donc pas totale puisque les deux phases sont observées. Egalement nous nous attendons à trouver la phase α -Al₂O₃ mais c'est le faible pic en position 2θ à 66,8° qui est assigné à θ -Al₂O₃, ce qui suggère que l'oxydation de l'Al₂O₃ n'est peut-être pas complète. Pour les mélanges Al/CuO_air et Al/CuO_O₂, l'interprétation des phases est différente. Malgré la présence à très faible intensité du pic de la phase Cu₂O, ce sont les pics attribués à la phase Al₂Cu qui sont observés en majorité. Abdallah *et al.* ont également noté la formation de cet alliage par la présence d'un pic endothermique autour de 590 °C dans la réaction de multicouches Al/CuO.^{161,162}

Ces analyses confirment que les réactions thermiques entre les nanoparticules d'Al et de CuO sont différentes en fonction du mélange. La morphologie et l'état de surface des nanoparticules de CuO semblent être liés aux réactions avant 500 °C, ce qui impacte considérablement l'énergie délivré et la composition finale des nanothermites. En conclusion, les trois mélanges sont caractérisés par différentes réactions chimiques pendant la montée en température, avant 500 °C. Après 500 °C la formation des pics exothermiques et endothermiques sont associées aux réactions bien documentées des thermites. Les réactions observées à basse température pour les mélanges Al/CuO_air et Al/CuO_O₂ sont donc de nature nouvelle, qui résulte d'une chimie complexe, et difficilement interprétable dans le détail des ligands associés aux deux méthodes de synthèse des nanoparticules de CuO. Ceci souligne l'impact des choix de synthèse sur les propriétés des nanothermites. Nous avons déjà établi certaines hypothèses sur la nature potentielle des espèces présentes à la surface des nanoparticules de CuO. Les analyses qui suivent ont pour objectif d'aller plus loin dans la compréhension de ces phénomènes, voire de les inhiber afin de conserver le potentiel de réaction naturel de la nanothermite.

3. Influence des ligands dans l'assemblage

3.1. Analyses thermique et structurales des nanoparticules de CuO synthétisées

Afin de comprendre et d'interpréter les réactions des nanoparticules de CuO synthétisées, des caractérisations thermiques par ATG, DSC et spectrométrie de masse (MS) ainsi que des analyses structurales par la DRX, sont maintenant présentées.

3.1.1. Par ATG/DSC

Les nanoparticules de CuO ont été analysées par ATG couplé à la technique DSC et les courbes obtenues sont présentées en Figure IV-12.

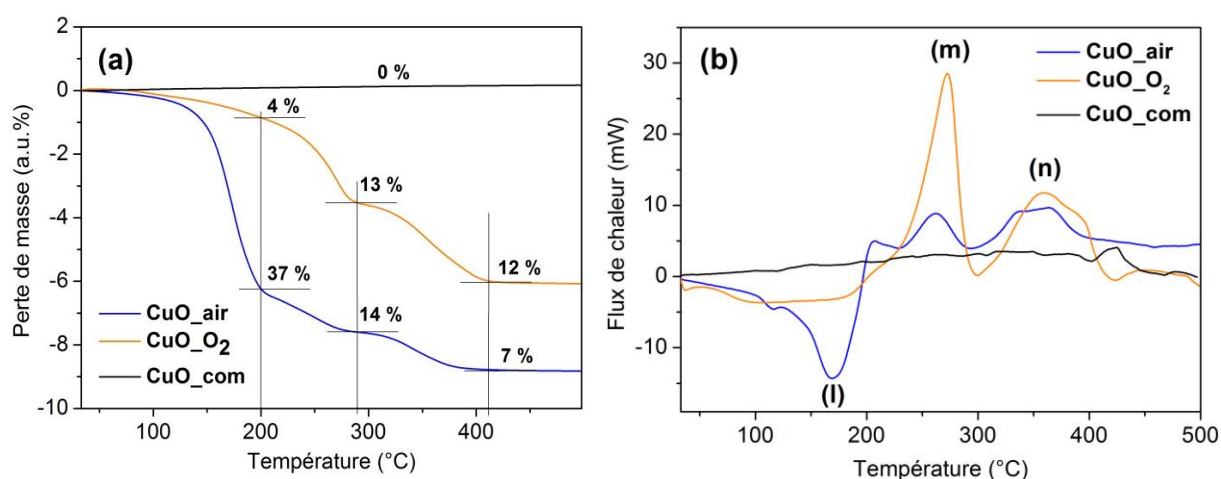


Figure IV-12 : Courbes ATG (a) et DSC (b) des nanoparticules de CuO_{com}, CuO_{air} et CuO_{O₂} obtenues en chauffant jusqu'à 500 °C sous Ar à 10 °C.min⁻¹.

Sur la courbe ATG (a), les nanoparticules de CuO_{com} ne montrent aucune perte de masse alors que CuO_{air} et CuO_{O₂} perdent un total de 58 et 29 % de leur masse initiale, respectivement. Pour les CuO synthétisées, les pertes de masse se déroulent en trois étapes successives : d'abord à 200 °C où plus de la moitié de la masse initiale est perdue pour CuO_{air} avec 37 % et de 4 % pour CuO_{O₂} avec une perte de masse minimale. A 289 °C, les masses perdues sont similaires pour les deux type de CuO (13 et 12 %), tandis qu'à 412 °C, la perte de masse est un peu plus forte pour CuO_{O₂} (12 %) comparativement à CuO_{air} (7 %). En parallèle, les courbes DSC (b) des nanoparticules ont été enregistrées. Les réactions sont notées par les lettres **(l)**, **(m)** et **(n)** répertoriées dans le Tableau IV-3. Le pic endothermique **(l)** intense observé sur la Figure IV-10 se retrouve sur la courbe de CuO_{air}. De même que les pics exothermiques **(m)** et **(n)** se révèlent être plus intenses pour CuO_{O₂} et plus fins pour le pic **(m)**.

Lettres	Température Al/CuO_air (°C)	Température Al/CuO_O ₂ (°C)
(l)	169	-
(m)	262	272
(n)	334-364	358-395

Tableau IV-3 : Températures de réactions associées aux réactions de la courbe DSC (b) de la Figure IV-12.

Les pertes de masses des nanoparticules de CuO_{air} et CuO_{O₂} sont liées aux réactions endothermiques et exothermiques. En effet, les pertes de masses se situent toujours après les maximums notés de chaque pic, ce qui suggère qu'à la fin d'une réaction, une perte de masse atteint son seuil. Quelque soient les nanoparticules de CuO synthétisées, les masses perdues et les réactions associées sont corrélées à l'état de surface, appuyant le fait que les ligands coordonnés à la surface impactent la réactivité du mélange.

3.1.2. Par spectrométrie de masse (MS)

La spectrométrie de masse, appelée MS pour « Mass Spectrometry », est une technique de mesure qui permet d'accéder aux masses moléculaires d'espèces chimiques contenues dans un échantillon. L'analyse des ions formés par fragmentation de l'échantillon se caractérise par son rapport masse/charge (m/z). Les spectres MS des nanoparticules de CuO_{air} et CuO_{O₂} ont ainsi été obtenus en chauffant les échantillons tout en mesurant les m/z . La totalité des spectres récoltés se trouve en annexe.

La Figure IV-13 illustre les réponses des m/z 18, associé à la molécule d'H₂O, m/z 30 (NO) et m/z 44 (CO₂) des nanoparticules de CuO_{air} et CuO_{O₂} à différentes températures. Pour les deux types de CuO, les principaux produits de décomposition impliquent m/z 18 (H₂O) et m/z 44 (CO₂). La libération des molécules d'H₂O commence à température ambiante (AT pour « At room Temperature ») pour CuO_{air} et en plus grande quantité comparé à CuO_{O₂}. Cette observation correspond bien à la formation du pic endothermique et à l'importante perte de masse à 169 °C pour CuO_{air}, discutés dans les mesures par ATG/DSC. Ces observations sont également en cohérence avec les conditions de synthèse des nanoparticules de CuO_{air}, exposé à l'air ambiant, où les ions carbamates d'ammoniums sont créés. Dans ce cas, nous pouvons avancer l'hypothèse que ces ions doivent augmenter la polarité de la surface, facilitant l'adsorption des molécules d'H₂O. Les molécules de CO₂ commencent à se libérer brutalement à 175 °C pour CuO_{air} et à 280 °C pour CuO_{O₂}. De plus à 235 et 280 °C, les molécules de NO sont libérées pour CuO_{air}, ce qui n'est pas observé pour CuO_{O₂}. Ces résultats montrent que sous chauffage, les ligands se décomposent en fragments organiques avec la libération de molécules d'H₂O et de CO₂. Les pics exothermiques enregistrés (m) et (n) correspondent alors à l'oxydation des ligands avec

les oxygènes de la surface. La présence des molécules de NO dans le cas des de CuO_air montrent qu'une plus grande quantité de ligands est présente à la surface comparé à CuO_O₂ ce qui est en accord avec les caractérisations des nanoparticules après lavage. Un spectre MS typique de nanoparticules de CuO commercial consiste en un large pic d'H₂O et de plus petits pics à m/z 28 (N₂) et m/z 32 (O₂) lié aux types de contamination spécifiques de surface de ces nanoparticules.¹⁶³ Les cinétiques de désorption des molécules d'H₂O et de CO₂ des deux CuO en fonction de la température sont représentées en Figure IV-14.

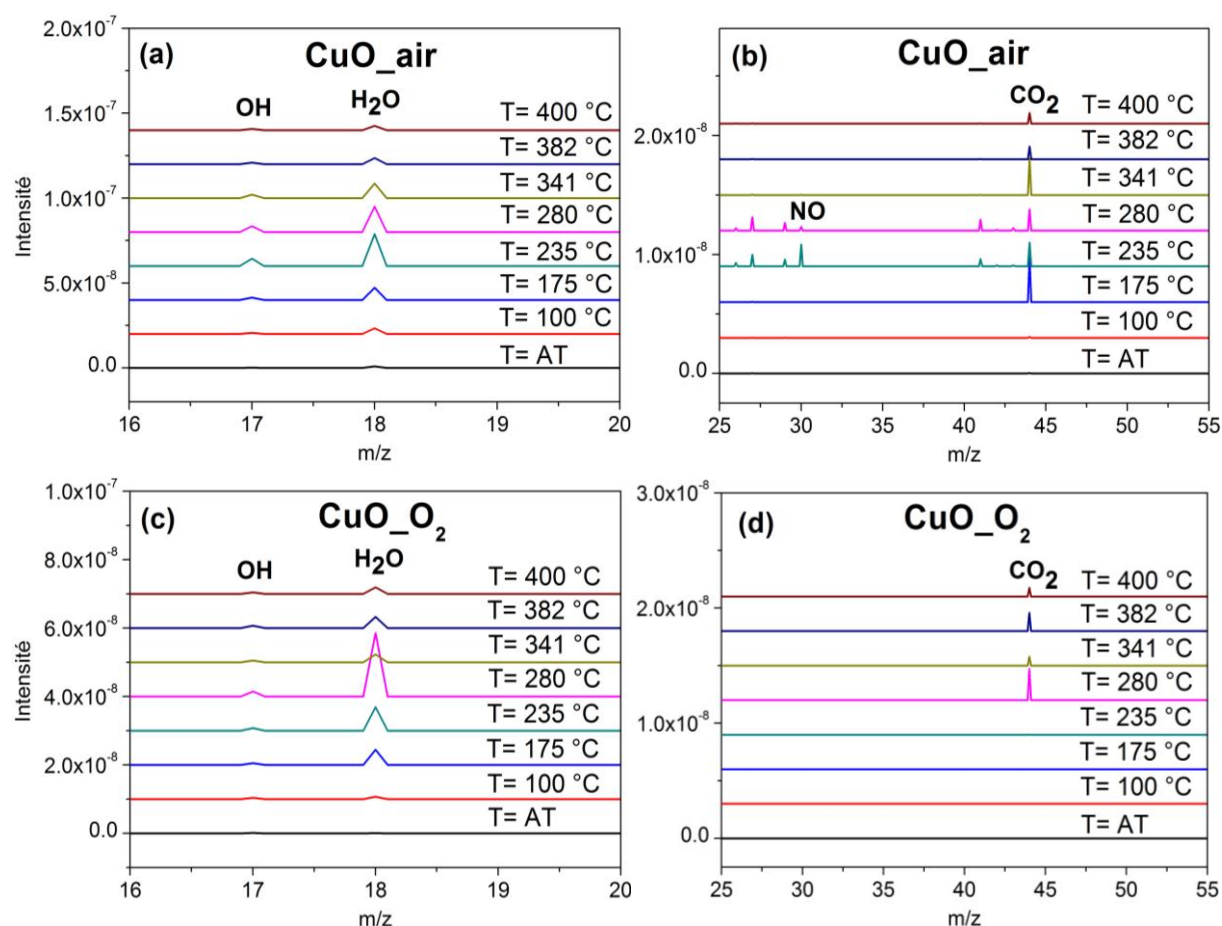


Figure IV-13 : Graphes représentant les réponses de MS à différentes températures de recuits sous Ar, des nanoparticules de CuO_air (a et b) et de CuO_O₂ (c et d). AT pour « At room Temperature » correspond à la température ambiante.

Pour H₂O, nous observons une pente équivalente avec un décalage, ce qui montre que la cinétique de désorption est la même pour les deux types de CuO. Les maximums de chaque nanoparticule, 235 °C pour CuO_air et 280 °C pour CuO_O₂, permettent de remonter aux pics exothermiques pour lesquels ceux de CuO_air sont plus bas en température que ceux de CuO_O₂. En ce qui concerne les cinétiques des molécules de CO₂, un temps de latence plus long en température, avant la libération des premières molécules, est observé. Les courbes appuient également les réactions d'oxydation des ligands, où deux maximums

sont observés à 175 et 341 °C pour CuO_air et à 280 et 382 °C pour CuO_O₂, proche des pics exothermiques de la Figure IV-12.

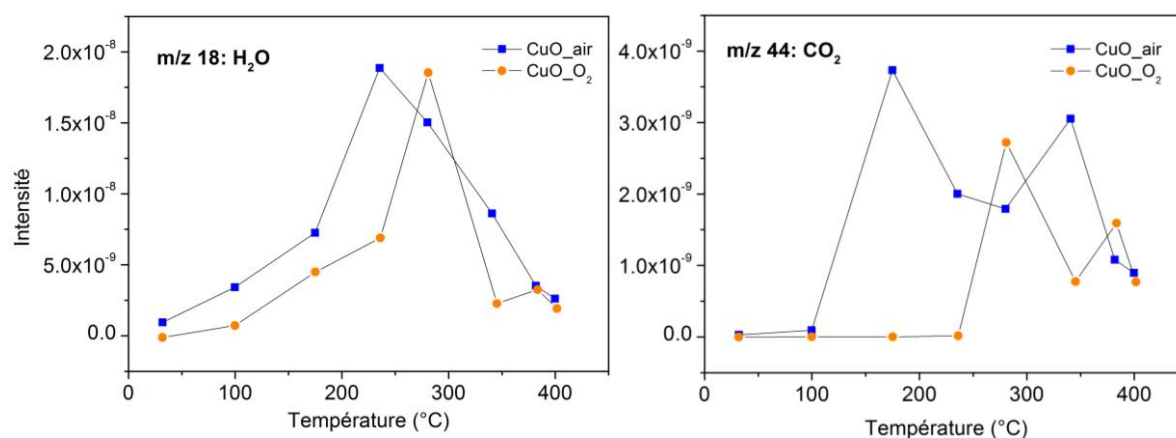


Figure IV-14 : Graphes représentant les intensités des signaux relatifs à l'H₂O et au CO₂ en fonction des différentes températures de recuit.

Ces résultats nous apportent plus de certitudes et d'expertise sur la nature des réactions chimiques associées aux pics endo- et exothermiques obtenus par DSC. Ces résultats mettent en avant la différence d'état de surface : plus homogène dans le cas CuO_O₂ et plus hétérogène dans le cas de CuO_air. A basse température, une grande quantité d'H₂O est d'abord désorbée dans l'échantillon CuO_air, ce qui occasionne une réaction endothermique en DSC. Ce phénomène est accompagné d'une libération de CO₂ en grande quantité pour CuO_air, et à plus haute température pour CuO_O₂. C'est entre 250 et 400 °C que sont observés des réactions exothermiques associées à des pics de libération de molécules d'H₂O et de CO₂. Ces résultats montrent la complexité des structures et des organisations ligands/surfaces, avec par exemple la mise en évidence de plusieurs sites d'adsorptions distincts pour l'H₂O et le CO₂.

3.1.3. Par DRX

En chauffant, les DSC montrent clairement que les ligands s'oxydent (réactions exothermiques), ce qui cause la libération de fragments organiques, avec la libération de molécules d'H₂O et de CO₂. Les effets de ces réactions sur les structures de CuO dans les conditions similaires à la mesure DSC, sous Ar, sont présentés en Figure IV-15.

Nous observons sur les diffractogrammes que CuO_air et CuO_O₂ se décomposent majoritairement en Cu₂O à 200 °C et en Cu à 500 °C. A 200 °C, la décomposition de CuO_air est plus prononcée en raison de la présence minoritaire de Cu alors que cette phase n'est pas observée pour CuO_O₂. A 500 °C pour les deux CuO, la phase Cu est majoritaire avec une phase minoritaire de Cu₂O. Les recuits de CuO_com à 200 et 500 °C ne modifient pas la phase CuO initiale du composé. Ainsi, nous montrons que la réduction de CuO_air et CuO_O₂

avant 500 °C provient de l'oxydation des ligands à la surface des nanoparticules. De plus la présence du Cu à 200 °C dans CuO_{air} maintient la différence d'état de surface entre les deux types de CuO synthétisés.

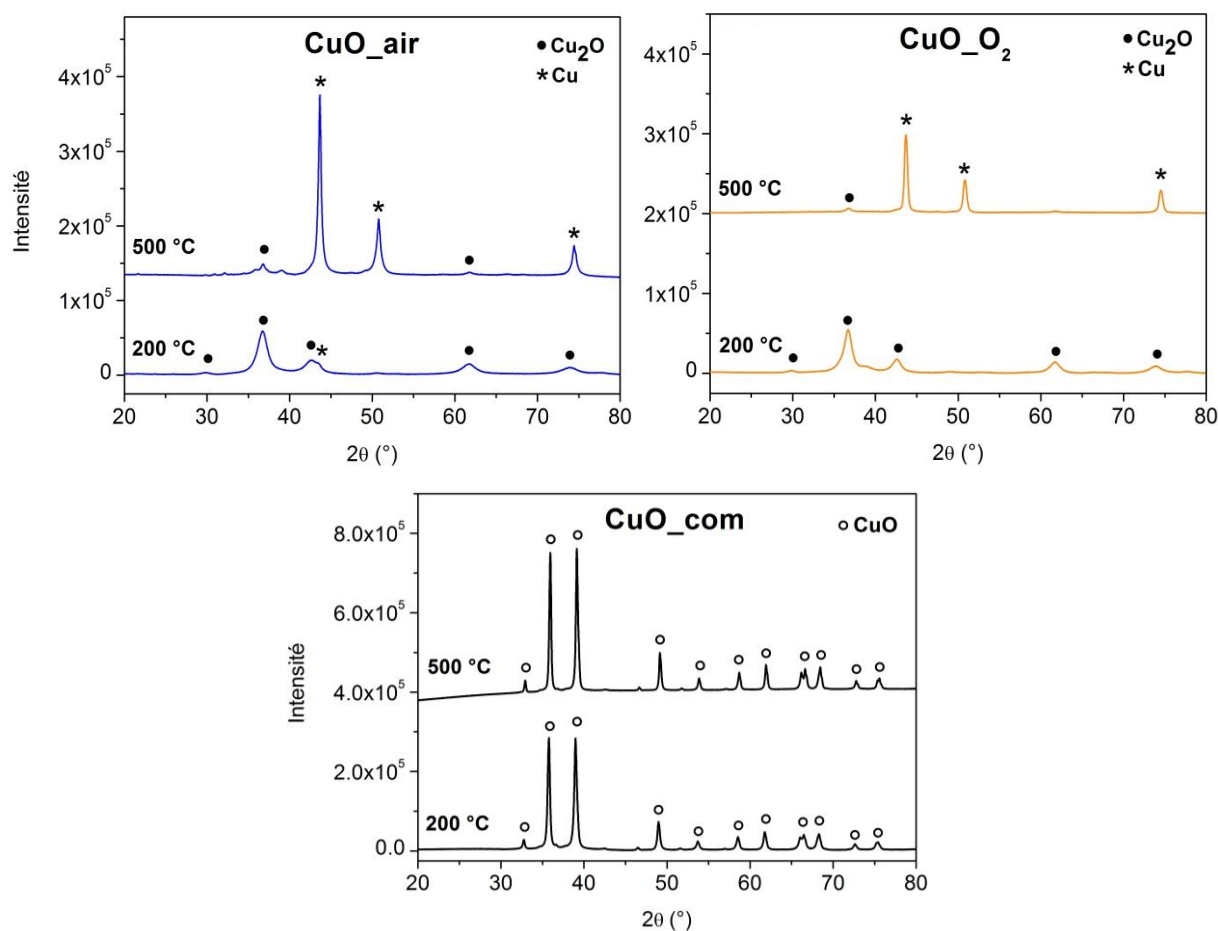


Figure IV-15 : Diffractogrammes des nanoparticules de CuO_{air}, de CuO_{O₂} et de CuO_{com} recuits à 200 et 500 °C sous Ar à 5°C.min⁻¹.

La réduction à basse température, sous atmosphère de monoxyde de carbone (CO), de nanoparticules de CuO de tailles moyennes 4-16 nm a été étudiée par Pike *et al.*¹⁶⁴ Les auteurs ont observé la réduction des nanoparticules de CuO en Cu₂O entre 190 et 240 °C, puis de Cu₂O en Cu entre 360 et 450 °C. Lorsque la taille initiale des nanoparticules de CuO est petite, les températures de réduction augmentent. Ainsi les effets de taille des nanoparticules sont à considérer lors de la montée en température et de la réduction.

3.2. Fonctionnalisation des nanoparticules de CuO_{com}

Pour interpréter les processus de réduction des nanoparticules sans tenir compte des dimensions des nanoparticules, et valider nos conclusions, des particules de CuO_{com}, qui ont des tailles bien supérieures aux nanoparticules de CuO synthétisées, sont

fonctionnalisées par l'OA. La Figure IV-16 représente le spectre d'absorbance obtenu par soustraction entre le spectre de CuO_com@OA et le spectre de CuO_com.

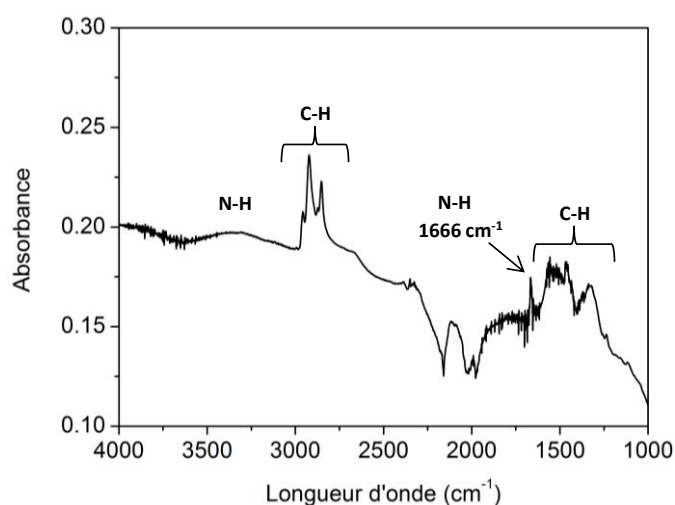


Figure IV-16 : Spectre d'absorbance IR obtenu par soustraction entre le spectre de CuO_com@OA et le spectre de CuO_com.

Conformément aux caractérisations de l'OA dans le Chapitre III, les bandes d'absorbances attribuées aux vibrations des liaisons C-H de la chaîne aliphatique se situent entre 2800 et 3000 cm^{-1} , ainsi qu'entre 1200 et 1600 cm^{-1} . Egalement les vibrations de la liaison N-H se trouvent entre 3000 et 3500 cm^{-1} , ainsi qu'à 1666 cm^{-1} . Lorsqu'un ligand se greffe sur la surface d'une nanoparticule, un décalage en fréquence des pics est généralement observé. Situé à 1605 cm^{-1} sur le spectre de la Figure III-7, la nouvelle position à 1666 cm^{-1} suggère que l'OA est greffé sur la surface de CuO_com. Le mélange Al/CuO_com@OA préparé selon le mode opératoire présenté auparavant, est maintenant analysé en DSC (Figure IV-17).

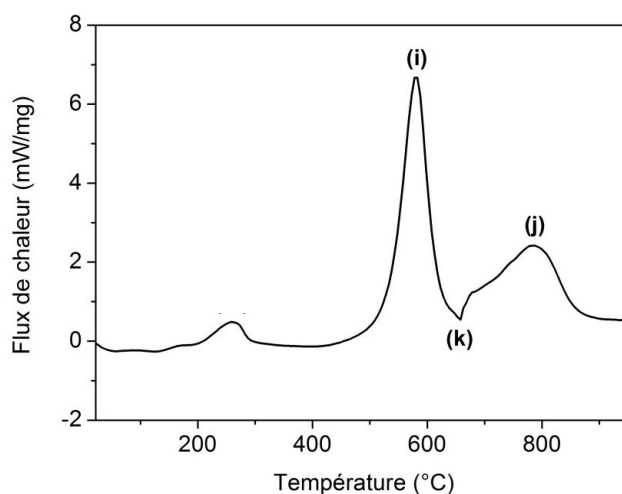


Figure IV-17 : Courbe DSC d'un mélange Al/CuO_com@OA obtenues en chauffant jusqu'à 500 °C sous Ar à 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Sur la courbe DSC, trois contributions exothermiques sont observées à 258, 581 et 785 °C ainsi qu'un pic endothermique à 658 °C. Les trois pics se situant après 500 °C correspondent aux réactions associées aux lettres (i), (j) et (k) du Tableau IV-2. Le mélange libère 0,79 kJ.g⁻¹ dans la zone 450 – 900 °C, ce qui est proche de l'énergie délivrée du mélange Al/CuO_{com}. Par ailleurs la présence du pic à 258 °C tend à valider notre hypothèse de l'oxydation de l'OA aux basses températures. Aussi les nanoparticules de CuO_{com} sont chauffées jusqu'à 500 °C sous Ar (Figure IV-18).

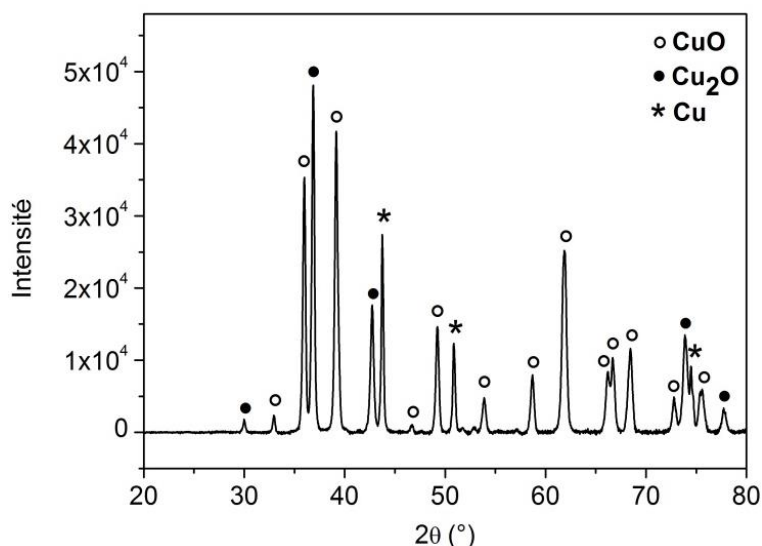


Figure IV-18 : Diffractogramme des nanoparticules de CuO_{com}@OA recuit à 500 °C sous Ar à 5°C.min⁻¹.

Nous observons les phases de CuO, de Cu₂O et de Cu sur le diffractogramme. Par conséquent, les nanoparticules de CuO_{com} fonctionnalisées par l'OA sont partiellement réduites en Cu₂O et en Cu à 500 °C sous Ar.

L'ensemble de ces résultats confirment le rôle des ligands dans la réduction des nanoparticules de CuO synthétisées. Mais dans le cas de plus larges nanoparticules, la phase CuO est toujours présente à 500 °C, donnant lieu aux réactions classiques des thermites Al/CuO car la distribution induite par les ligands est supérieure devant la quantité de CuO présente. Nous pouvons noter également que le mode de coordination de l'OA sur les nanoparticules de CuO_{com} n'est probablement pas le même que celui des ligands durant la croissance des nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂}. Ainsi, si nous voulons préserver le réservoir d'énergie chimique contenu dans les assemblages Al/CuO, la taille des nanoparticules de CuO doit être prise en compte lors du mélange avec l'Al pour éviter un impact réducteur à basse température opérée par les ligands de synthèse.

3.3. Analyse : réduction anticipée du CuO au contact des ligands

Les caractérisations thermiques et structurales des nanoparticules de CuO ont permis de comprendre les réactions observées avant 500 °C sur la courbe DSC des mélanges Al/CuO (Figure IV-10). Le schéma de la Figure IV-19 illustre les réactions à la surface des nanoparticules et les effets sur la structure CuO.

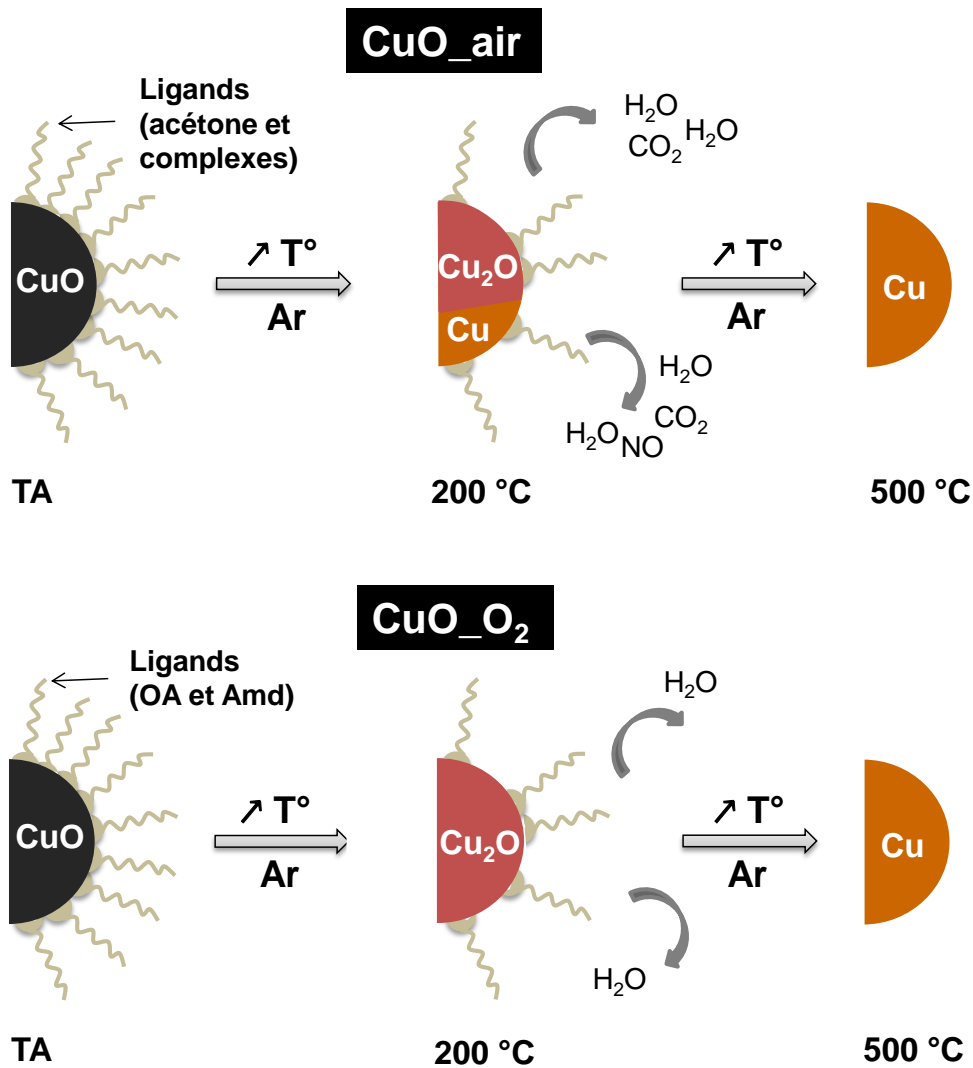


Figure IV-19 : Schémas descriptifs de l'oxydation des ligands et des effets sur la structure des nanoparticules, en montée de température.

A température ambiante, les nanoparticules de CuO synthétisées possèdent un état de surface différent en fonction de la méthode de synthèse. En chauffant sous Ar, les ligands se décomposent en fragments organiques accompagnés des molécules d'H₂O et de CO₂, plus facilement identifiable en MS, ainsi que de NO pour CuO_{air}. En effet, la désorption des molécules pour CuO_{air} consiste en une quantité importante d'H₂O et de CO₂ autour de 200 °C, puis variable jusqu'à 400 °C. Bien que pour CuO_{O₂}, une faible quantité d'H₂O est

libérée, c'est autour de 280 °C que la forte désorption d'H₂O et de CO₂ est observée. Les sources des molécules d'H₂O proviennent soit des conditions de synthèse soit de l'oxydation des ligands. Synthétisées à l'air, les nanoparticules de CuO_{air} ont dès lors deux types de désorption d'H₂O lors la montée en température. C'est pourquoi le décalage en température des maximums de libération des molécules montre que les cinétiques de désorption sont bien distinctes. Nous proposons que les nanoparticules de CuO_{air} possèdent un état de surface hétérogène en partie due aux ions carbamates et ammoniums qui modifient la polarité de la surface, et donc de l'adsorption et désorption des molécules par interaction coulombienne. Au contraire la désorption des molécules dans le cas des nanoparticules de CuO_{O₂} où les espèces peuvent entretenir des liaisons chimiques plus fortes, demandent plus d'énergie et sont libérées à plus haute température. Leur surface est alors plus homogène que les nanoparticules de CuO_{air}.

D'un point de vue structural, à 200 °C les nanoparticules de CuO se réduisent majoritairement en Cu₂O et à 500 °C en Cu. L'oxydation des ligands a donc des conséquences sur la structure CuO des nanoparticules. Pour libérer de l'H₂O et du CO₂, les ligands ont besoin d'oxygènes et les plus proches et accessibles sont ceux du CuO. Ainsi les deux réactions chimiques d'oxydation et de réduction sont complémentaires. Nous pouvons alors relier la libération des molécules d'H₂O et de CO₂ à la formation des phases Cu₂O et Cu. Une quantité minimale de Cu est déjà observée à 200 °C dans le cas de CuO_{air}. Cela suggère que plus d'atomes d'oxygène sont « prélevés », plus de molécules d'H₂O et de CO₂ sont générées et libérées. C'est exactement ce qui se passe autour de 200 °C pour CuO_{air}. A 500 °C, la plupart des molécules d'H₂O et de CO₂ sont désorbées, ce qui explique la phase majoritaire Cu.

Dans le cas des mélanges Al/CuO synthétisées, après 500 °C, les performances énergétiques sont plus faibles que pour le mélange Al/CuO_{com}. Ainsi **la réduction de CuO avant 500 °C ne permet pas la réaction Al + CuO autour de 580 °C en raison de la quantité insuffisante d'atomes d'oxygènes alors disponible.**

4. Vers de nouvelles conditions de synthèse limitant la réduction anticipée du CuO

Nous venons de voir que la présence des ligands autour des nanoparticules de CuO est une entrave à la réaction thermitique avec l'Al. Pour optimiser le mélange thermitique, les nanoparticules de CuO doivent être délestées des ligands tout en conservant la structure du CuO. Par conséquent, différentes méthodes incluant des traitements post-synthèses et des modifications de paramètres expérimentaux de la synthèse initiale des nanoparticules, sont maintenant proposés pour inhiber autant que possible la réduction anticipée des nanoparticules de CuO avant leur réaction avec l'Al.

4.1. Traitement thermique des nanoparticules de CuO sous atmosphère oxydante

Un traitement thermique sous oxygène des nanoparticules de CuO synthétisées et lavées est envisagé afin de garder la phase du CuO tout en chauffant. Les diffractogrammes des deux CuO recuits à 200 et 500 °C, sous oxygène, sont présentés en Figure IV-20.

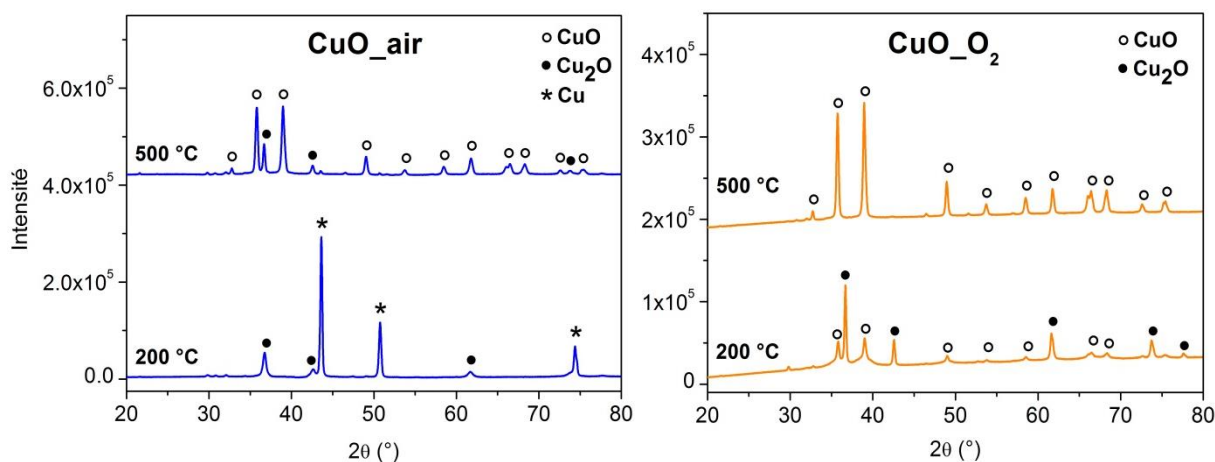


Figure IV-20 : Diffractogrammes des nanoparticules de CuO_{air} et CuO_{O₂} recuites à 200 et 500 °C sous O₂ à 5°C/min avec un palier de 10 min⁻¹.

Étonnamment à 200 °C, les nanoparticules de CuO_{air} se réduisent majoritairement en Cu avec une phase minoritaire de Cu₂O alors que les nanoparticules de CuO_{O₂} gardent partiellement leur phase CuO et une partie réduite en Cu₂O. Mais à 500 °C, la phase CuO est à nouveau majoritaire pour les deux CuO avec la présence minimale de Cu₂O pour CuO_{air}. La réduction semble inévitable à basse température. En chauffant, les phases réduites sont ré-oxydées. **Ces résultats suggèrent que les ligands s'oxydent à partir des atomes d'oxygène de la surface de CuO au lieu des atomes d'oxygène présents dans l'atmosphère.** La coordination des ligands à la surface facilite certainement l'extraction des atomes d'oxygène

du CuO préférentiellement au processus chimique d'oxydation des ligands au contact de molécules de dioxygène. La composition finale des nanoparticules comprend donc la structure de CuO mais aussi de Cu₂O (environ 15 %) pour CuO_{air}. Dans la Figure IV-21, nous nous intéressons à la morphologie finale des nanoparticules de CuO recuites sous oxygène à 500 °C.

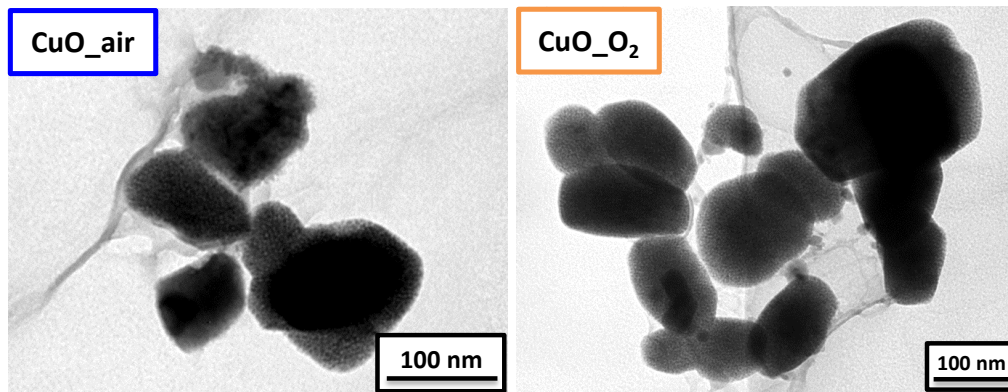


Figure IV-21 : Images MET des nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂} recuites sous oxygène à 500 °C.

Les images MET montrent de larges particules agglomérées de CuO entre 200 et 50 nm de diamètre ainsi que de formes variées, aussi bien allongées que sphériques. Nous distinguons à l'intérieur de ces structures, des particules de très petites tailles. D'après les diffractogrammes à 500 °C de la Figure IV-20, les tailles des cristallites estimées par la formule de Debye-Scherrer de CuO_{air} et de CuO_{O₂} sont de $32,6 \pm 5,8$ nm et $41,3 \pm 7,9$ nm, respectivement. Nous en concluons qu'une répercussion des recuits est le frittage des nanoparticules, phénomène qui consiste à la fusion des particules sous effet de la chaleur. Mukundan *et al.* ont analysé les recuits d'alliages de nanoparticules de palladium (Pd) et de Cu à 300 et 700 °C sous H₂. Les auteurs ont observé par MET le grossissement des particules de 300 à 700 °C, passant de 11 ± 7 nm à 24 ± 12 nm. La montée en température dans cette atmosphère favorise donc la coalescence et le frittage des nanoparticules. Les spectres IR des nanoparticules sont donnés en Figure IV-22 pour analyser l'état de surface après recuits.

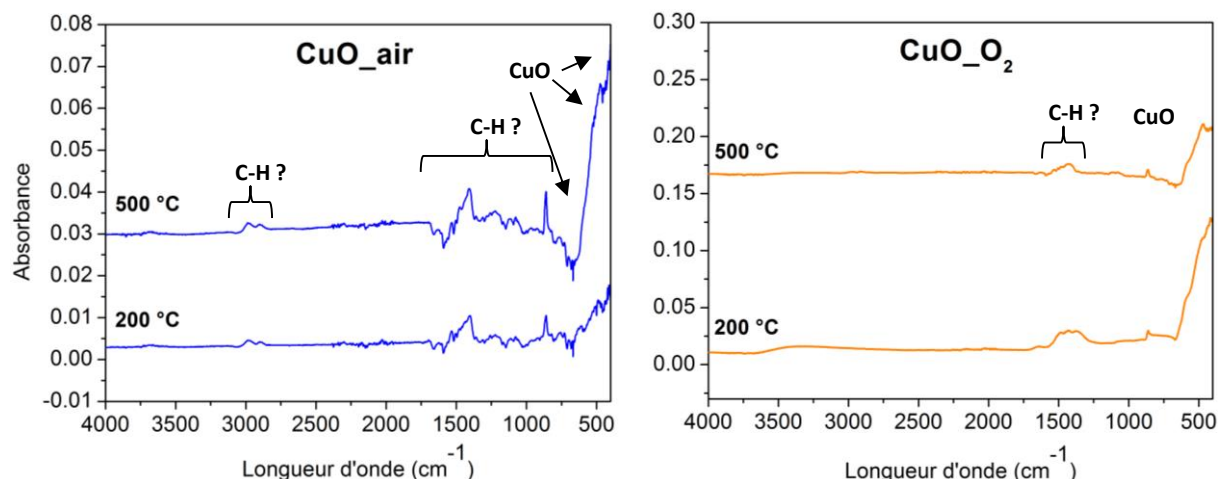


Figure IV-22 : Spectres d'absorption IR des nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂} recuites à 200 et 500 °C sous O₂ à 5°C/min avec un palier de 10 min.

Nous observons peu de différences entre les spectres à 200 et à 500 °C de chaque CuO. En effet les modes de phonons du CuO sont toujours visibles entre 400 et 600 cm^{-1} ainsi que la présence de bandes entre 2800-3000 cm^{-1} et entre 800-1500 cm^{-1} pour CuO_{air} et entre 1300 et 1500 cm^{-1} pour CuO_{O₂}. Tous proviennent des positions des bandes des vibrations C-H des chaînes aliphatiques des ligands, juste après lavage. Cela signifierait qu'il resterait, en infime quantité, des chaînes carbonées autour des nanoparticules. D'avantages de mesures seraient à envisager pour confirmer la présence de telles espèces à 500 °C.

Par ce traitement thermique, les nanoparticules de la phase CuO ont été obtenues tout en éliminant les ligands en quasi-totalité. Un mélange est préparé à partir des nanoparticules de CuO recuites avec les nanoparticules d'Al. Les performances énergétiques sont présentées dans la section 5.

4.2. Traitement des nanoparticules de CuO par plasma O₂

Les plasmas O₂ sont couramment employés pour éliminer les traces de contaminants organiques à la surface de substrats. L'oxydation plasma conduit à la dissociation de ces espèces et à la désorption de composés volatils (CO, CO₂, H₂O...) qui sont éliminés par les systèmes de pompage du réacteur. De plus, le plasma offre des qualités de réactivité plus importantes, liées au fait que l'oxygène peut s'y trouver sous forme ionisée et atomique. Deux conditions expérimentales majeures sont à prendre en compte lors de l'utilisation d'un plasma O₂: le débit en oxygène et la durée du traitement. Plus l'échantillon est placé longtemps dans une chambre à plasma, à fort débit en oxygène, plus des effets de chaleur vont être localisés sur l'échantillon, et l'endommager. Il est alors important de sélectionner les bons paramètres pour s'adapter à l'échantillon. Ce procédé est traditionnellement utilisé pour des traitements ou nettoyages de substrats, tels des films minces. Ainsi les nanoparticules ont été déposées dans un large creuset formant un film mince, à l'épaisseur

non-contrôlée, ce qui n'offre pas un traitement optimal et homogène. Mais cette technique permet une alternative intéressante au recuit thermique, à ce stade de notre étude.

Un premier traitement de 5 min à 20 % d'O₂ a été suivi de deux traitements successifs de 5 min à 50 % d'O₂ sur les nanoparticules de CuO_x lavées. Les spectres IR des nanoparticules lavées et après plasma sont présentés en Figure IV-23.

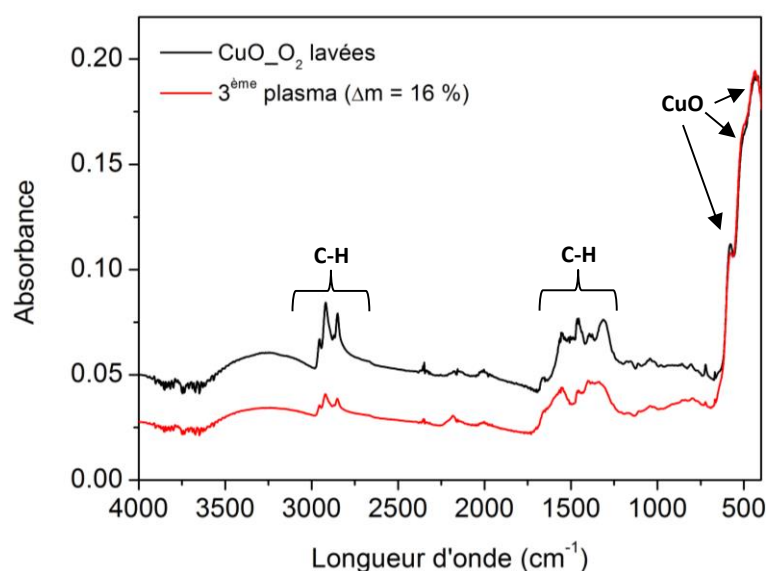


Figure IV-23 : Spectres d'absorption IR des nanoparticules de CuO_x lavées et après trois plasmas O₂.

Nous observons que l'intensité des modes de phonons du CuO a augmenté après les trois plasmas, de même que l'aire des bandes C-H autour 2900 cm⁻¹ a diminué. Malgré la présence des vibrations des liaisons C-H, indiquant qu'il reste encore des ligands à la surface des nanoparticules, une partie a pu être éliminée, de l'ordre d'environ 16 % de la masse initiale. A titre de comparaison, CuO_x perd environ 29 % de sa masse initiale à 500 °C sous Ar et sous O. Théoriquement il reste encore 50 % de ligands à la surface des nanoparticules. Des analyses complémentaires portant sur la structure et la morphologie des nanoparticules après traitement ont été réalisées (Figure IV-24).

Le diffractogramme des nanoparticules de CuO_x traitées par plasma O₂ montre que la phase CuO est toujours conservée. De même que la taille des cristallites est toujours estimée à environ 3,5 ± 0,3 nm, soit la taille des nanoparticules après lavage, montrant que le plasma n'a pas endommagé l'intégrité des nanoparticules. L'analyse de l'image MET révèle également des dimensions moyennes situées entre (13,8 ± 4,4 nm).

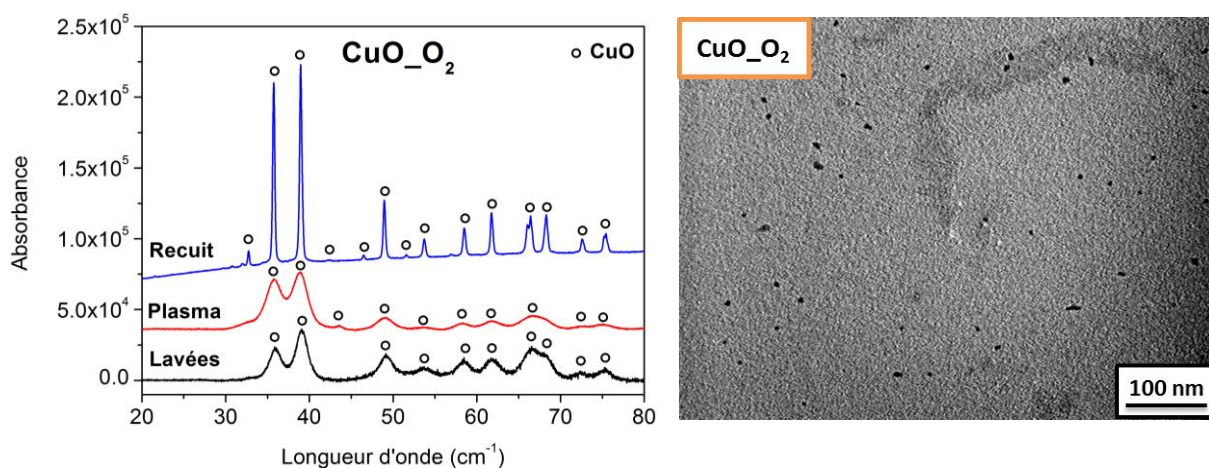


Figure IV-24 : Diffractogrammes et image MET des nanoparticules de CuO₂ traitées par trois plasma d'O₂ successifs.

La taille des nanoparticules est également maintenue après plusieurs traitements de plasma O₂. En vue d'éliminer d'avantages de ligands, un échantillon de CuO_{air} a été traité cinq fois : les trois premières opérations se sont déroulées à 50 % d'O₂ pour deux durées successives de 15 minutes et une de 30 minutes. Les deux autres traitements ont été réalisés à 80 % d'O₂ pendant 30 minutes. Le suivi des traitements est représenté par les spectres IR de la Figure IV-25.

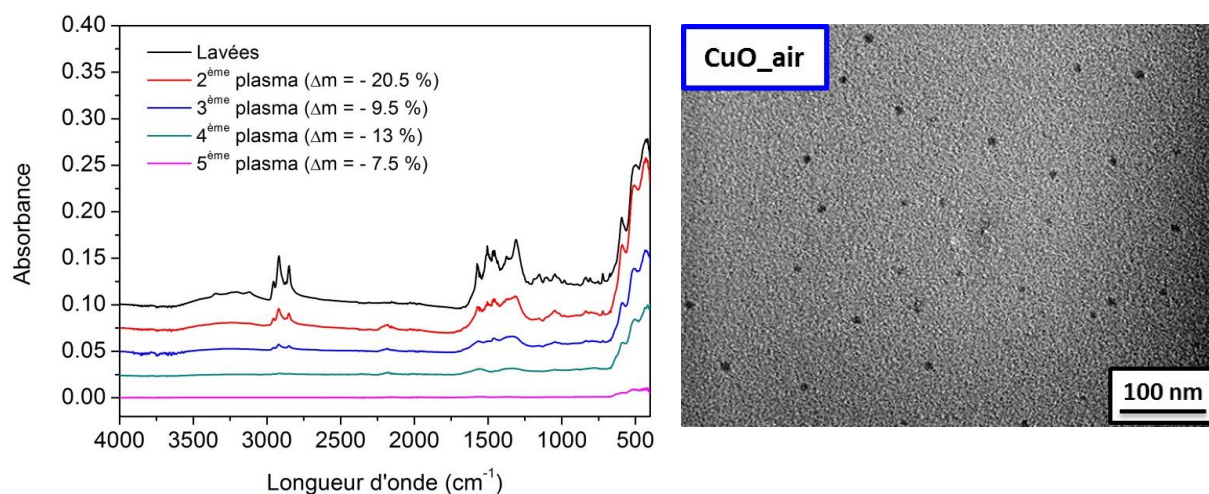


Figure IV-25 : Spectres d'absorbance IR des nanoparticules de CuO_{air} traitées par cinq plasma d'O₂ successifs. Image MET des nanoparticules de CuO_{air} après les cinq plasmas.

L'accumulation des traitements plasma entraîne la diminution successive de l'aire des pics entre 2800 et 3000 cm⁻¹, ainsi que celle de la zone entre 1200 et 1600 cm⁻¹. De même que la perte de masse totale est d'environ 50,5 % après le 5^{ème} traitement, soit une quantité restante de ligands d'environ 10 % à la surface des nanoparticules. L'image MET des nanoparticules après les cinq plasmas montre des objets ayant pour longueur et largeur moyenne (11,4 ± 2,3 nm).

Encore une fois, la taille des nanoparticules n'est pas altérée par la succession de traitements plasma O₂. Cette méthode montre ainsi une efficacité à enlever les ligands à la surface des nanoparticules de CuO, tout en préservant leur structure et morphologie. Néanmoins, ces premiers essais ne permettent pas d'attribuer les effets des débits d'O₂ et durées aux pertes de masses. Un plan d'expérience justifierait l'impact de ces paramètres sur les nanoparticules.

Des essais supplémentaires ont été mis en place suivant la logique de répétition de traitements plasmas pour éliminer toute trace de ligands. Seulement après le 5^{ème} plasma, des pertes de masses minimales sont observées mais insuffisantes pour faire abstraction des ligands. Aussi, ce procédé montre ses limites : C'est une technique de nettoyage de surface, la raison provient peut-être d'une trop grande épaisseur des films, ce qui rend difficile la désorption des molécules et l'opérabilité du plasma de manière homogène sur l'ensemble des nanoparticules. De plus, la réactivité des atomes d'oxygène du plasma n'atteint peut-être pas les ligands de la première sphère de coordination.

4.3. Modification de la synthèse des nanoparticules de CuO

La modification de la synthèse des nanoparticules de CuO, telle que décrite dans le Chapitre 2, peut représenter un moyen pour encore optimiser le mélange Al/CuO. Nous proposons ici deux voies alternatives et quelques résultats préliminaires, l'une portant sur la suppression de l'OA et l'autre sur l'utilisation d'un autre précurseur organométallique de cuivre.

4.3.1. Synthèse sans OA

Le ligand Amd, ligand issu de la décomposition de CuAmd lorsque le précurseur est exposé à une atmosphère réactive (air, O₂, H₂...), participe à la stabilisation des nanoparticules de CuO, comme nous l'avons vu dans le Chapitre III. L'OA est ajouté dans la synthèse initiale pour mieux contrôler davantage la taille et la forme des nanoparticules. Bien que la présence de l'Amd dans la synthèse soit inévitable, l'utilisation d'une trop grande quantité de ligands additionnels comme l'OA perturbe aussi la réaction entre Al et CuO. Dans cette optique, l'apport de l'OA pourrait être alors éliminé au profit d'une synthèse comprenant seulement l'Amd comme ligand. Une nouvelle synthèse impliquant un protocole expérimental légèrement différent de celui déjà développé, a été mise en place.

Le précurseur CuAmd est dilué dans du toluène, aux quantités molaires usuelles, et le mélange est placé sous atmosphère d'O₂, reprenant ainsi le même cheminement que la synthèse des nanoparticules de CuO_O₂ avec l'OA. Un spectre d'absorbance IR de ce

mélange oxydé a été réalisé sous condition inerte et comparé au spectre du CuAmd non oxydé (Figure IV-26).

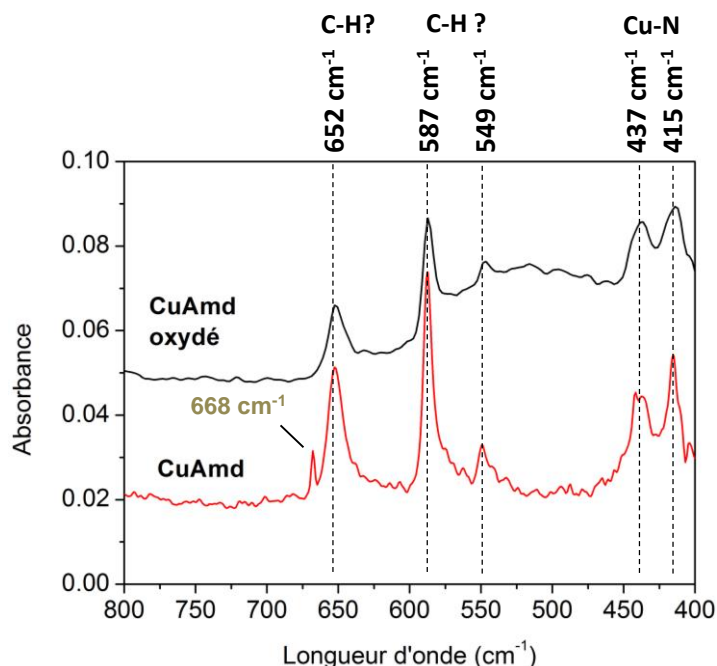


Figure IV-26 : Spectres d'absorbance IR du CuAmd oxydé et du CuAmd. Zone centrée entre 800 et 400 cm^{-1} .

Les spectres révèlent les mêmes bandes dans la zone de fréquence 4000 – 800 cm^{-1} (Chapitre 3). Seulement, nous pouvons observer quelques différences entre 800 et 400 cm^{-1} : Nous avons vu que les bandes situées à 437 et 415 cm^{-1} correspondent, pour l'une d'entre elle, à la liaison Cu-N.¹¹⁷ Les autres bandes (652, 587 et 549 cm^{-1}) pourraient correspondre à des liaisons C-H. La différence repose sur la bande à 668 cm^{-1} non identifiée, qui disparaît sur le spectre du CuAmd oxydé. Également, les vibrations caractéristiques sont plus larges et le bruit de fond est plus présent. L'oxydation a sans doute pour effet d'initier la décomposition du CuAmd mais celle-ci est loin d'être complète puisque nous retrouvons les bandes caractéristiques du CuAmd. La raison pour laquelle les vibrations sont élargies pourrait venir de la présence de nanoparticules autour du composé oxydé.

Les images MET du CuAmd oxydé sont représentées dans la Figure IV-27. À grande échelle, nous observons des agrégats de particules, enchevêtrés les uns sur les autres sans morphologie bien définie. C'est un fond de matière organique (CuAmd) dans lequel quelques nanoparticules apparaissent. À plus petite échelle, les particules montrent des tailles moyennes de $5,2 \pm 1,8$ nm.

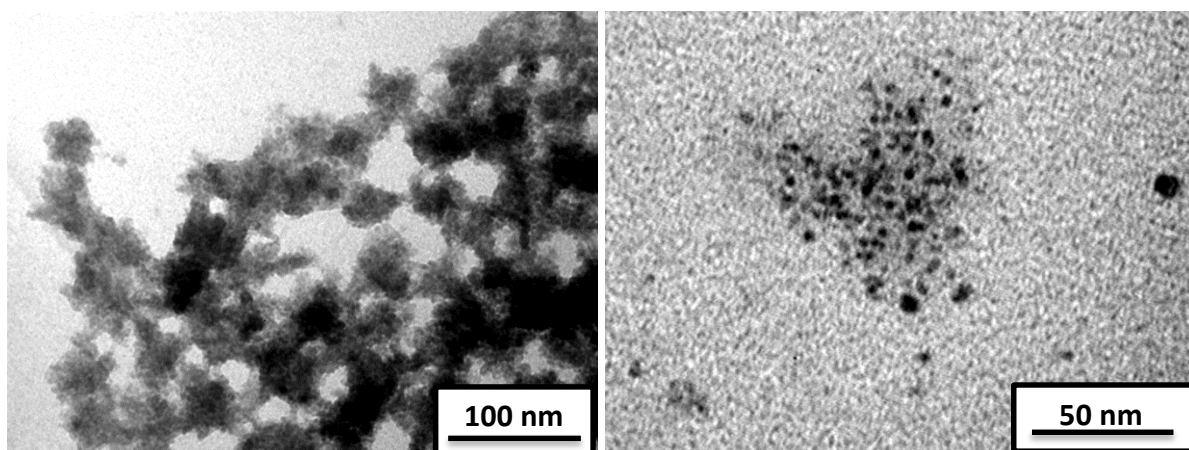


Figure IV-27 : Images MET du CuAmd oxydé.

L'oxydation de CuAmd sous O_2 et sans OA conduit à une réaction d'oxydation très lente par comparaison avec celle utilisant l'OA. Le produit obtenu est un mélange de CuAmd, de ligands Amd avec quelques nanoparticules de CuO qui se forment dans le milieu. Des analyses complémentaires, en DRX notamment, nous informeraient sur la structure de ces particules obtenues d'après le mélange CuAmd et toluène, sous oxygène.

4.3.2. Synthèse de nanoparticules de CuO : changement de précurseur

Une autre synthèse impliquant un changement de précurseur et de ligands a été développé récemment dans le but de répondre à la problématique énergétique des ligands. Le choix du précurseur s'est dirigé vers le cuivre mésityle (Figure IV-28), notée CuMes, déjà utilisé dans la synthèse de nanoparticules de Cu par hydrogénéolyse.^{165,78} Ce précurseur se décompose à basse température comparé à CuAmd lors de l'hydrogénéolyse pour préparer les nanoparticules de Cu. Cependant le mésitylène formé, provenant de la décomposition de CuMes, ne participe pas à la stabilisation des nanoparticules. De ce fait, le CuMes a été choisi pour éviter l'utilisation d'un précurseur à base d'amines. Malgré les lavages répétés, nous avons vu que les amines (issues de CuAmd ou d'OA) sont bien liées à la surface du CuO et sont difficiles à éliminer. Ainsi partant du principe que la liaison Cu-N de CuAmd est plus forte que Cu-C de CuMes, l'élimination du ligand Mes durant le lavage devrait être facilitée.

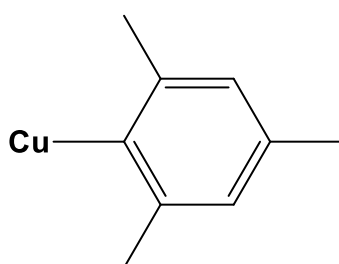


Figure IV-28 : Molécule de CuMes.

Le précurseur CuMes est mélangé à 18 eq. de butylamine (chaîne plus courte que l'OA) et le mélange est placé sous oxygène. Une solution homogène noire est obtenue après 4 jours. Les 3 lavages au méthanol (centrifugation 9000 rpm) permet ensuite d'isoler une poudre de couleur marron foncé. Des analyses d'ATG et de DSC sont réalisées et représentées en Figure IV-29.

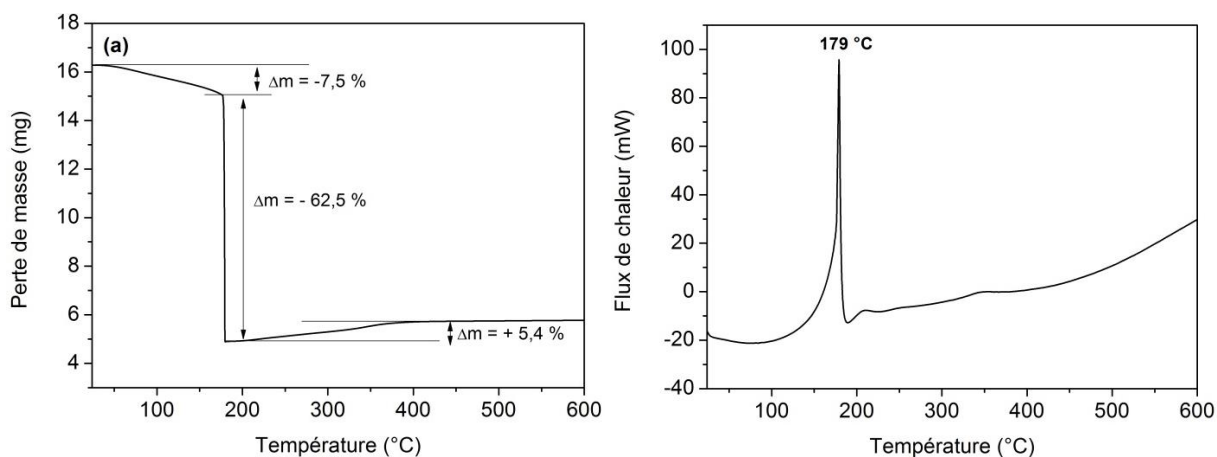


Figure IV-29 : Courbes ATG (a) et DSC (b) de la poudre obtenue après lavage de la synthèse CuMes et de butylamine, en chauffant jusqu'à 600 °C sous air à 10 °C.min⁻¹.

Sur la courbe ATG (a), une première perte de masse progressive de 7,5 % est observée jusqu'à 175 °C. Il doit s'agir du départ d'eau présente dans l'échantillon. Une seconde perte de masse se produit brutalement aux alentours de 180 °C. Elle est équivalente à environ 62,5 % de la masse initiale de la poudre. A partir de 200 °C, le composé regagne environ 5,4 % de masse jusqu'à environ 400 °C ou sa masse se stabilise jusqu'à 600 °C. La perte de masse brutale vers 180 °C se traduit par un pic exothermique intense et fin sur la courbe DSC (b) à 179 °C. Afin d'identifier les transformations chimiques se produisant jusqu'à 500 °C, la poudre obtenue après lavage a été recuite à 250, 350 et 500 °C sous air ambiant et analysée par DRX et FTIR (Figure IV-31).

Sur le diffractogramme (a), la poudre brute obtenue après lavage se révèle être une phase amorphe. A partir de 250 °C, deux pics larges pouvant correspondre aux pics les plus intenses de la phase CuO apparaissent ainsi qu'un massif vers 49° pouvant correspondre au plan (20-2). Ces pics ne font que s'affiner pour les recuits de 250 °C à 500 °C, confirmant ainsi la formation de la phase CuO (plans (11-1) 35,8° ; (111) 38,5° ; et (20-2) 49°). Seuls ces pics majoritaires de la phase CuO apparaissent avec les traitements thermiques sous air. Sur les spectres IR (b), différents pics disparaissent et apparaissent après lavage. Le spectre de la poudre lavée montre des bandes associées aux liaisons C-H à 2918, 2807, 1437, 1372 et 790 cm⁻¹, une bande attribuée à la liaison N-H de la butylamine à 1606 cm⁻¹ et une autre bande plutôt intense à 1056 cm⁻¹ qui correspondrait à une liaison C-O d'un groupement alcool. Cette fonction alcool peut provenir du solvant de lavage utilisé (méthanol). Deux pics intenses à 527 et 433 cm⁻¹ pouvant correspondre aux vibrations des liaisons Cu-N ou Cu-O

sont présents. Dès le traitement thermique à 250 °C, seuls les deux pics à 1437 et 1372 cm^{-1} correspondant à des liaisons C-H sont conservés mais ils sont beaucoup plus faibles en intensité. Les deux bandes à 527 et 433 cm^{-1} laissent place à une bande d'absorption intense à 417 cm^{-1} et d'un épaulement à 460 cm^{-1} pouvant correspondre aux modes de phonon du CuO.

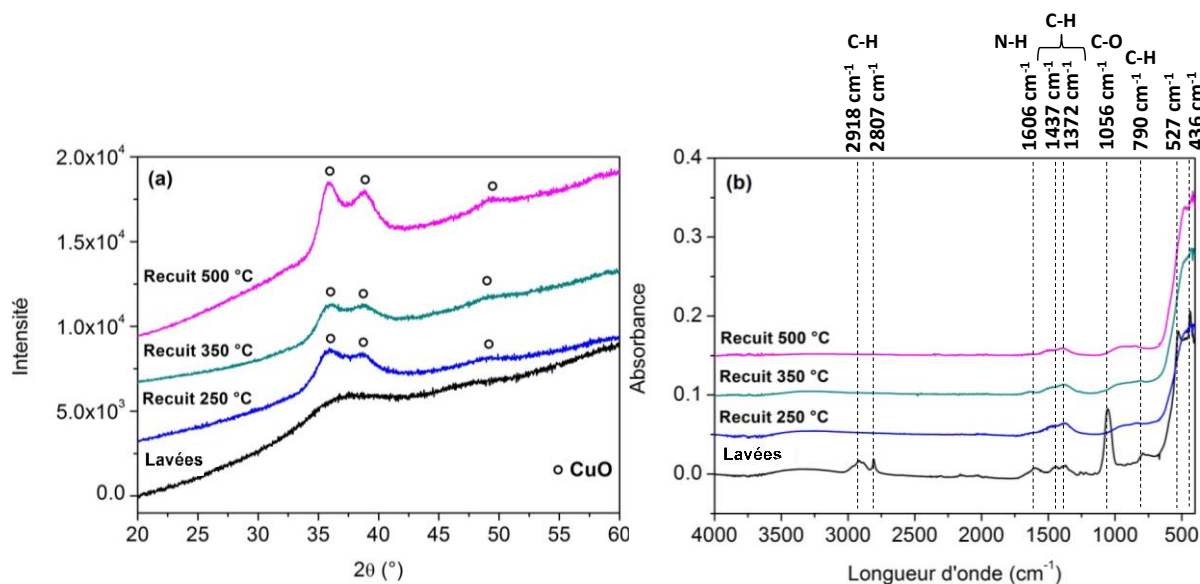


Figure IV-30 : Diffractogrammes (a) et spectres d'absorbance IR (b) des poudres lavées, recuites à 250, 350 et 500 °C. Les traits pointillés noirs se basent sur les bandes assignées de la poudre lavée.

Ainsi ces analyses complémentaires montrent qu'une phase amorphe est obtenue à l'issue de la synthèse sous oxygène et que la phase CuO ne se forme seulement qu'après recuit. L'aspect des diffractogrammes obtenus à 500 °C indique une très faible taille de cristallites de CuO. En lien avec les résultats des analyses ATG et DSC, la forte perte de masse vers 180 °C peut résulter de la décomposition brutale d'une phase organique de cuivre formée à l'issue de la phase d'oxydation du CuMes avec la butylamine sous O_2 . Ce nouveau complexe de cuivre n'a pas été pour le moment identifié en raison de sa structure amorphe. Des analyses complémentaires par RMN seront nécessaires pour permettre son identification. Notamment il serait intéressant de connaître le degré d'oxydation du cuivre dans cette nouvelle phase. Il est intéressant de noter que l'analyse ATG ne révèle qu'une faible reprise de masse à partir de 180 °C, ce qui peut indiquer que nous serions déjà en présence d'un oxyde de cuivre CuO lacunaire en oxygène dès cette température. Une réoxydation progressive doit avoir lieu jusqu'à 500 °C sous air comme le confirment les diagrammes de DRX révélant la phase CuO.

Le résultat de cette étude concerne le traitement thermique sous air qui ne produit pas de retour à la phase Cu_2O pour les températures intermédiaires (200-400 °C), contrairement à ce qui est obtenu pour les poudres de CuO issues de la synthèse à partir du CuAmd. Ces travaux d'optimisation mènent à l'obtention de poudres qui sont mélangés avec

les nanoparticules d'Al, selon le protocole expérimental détaillé auparavant. Les performances énergétiques sont mesurées par DSC.

5. Caractérisations des nanothermites Al/CuO optimisées

5.1. Comparaison des performances énergétiques des mélanges Al/CuO optimisés avec Al/CuO_{com}

Les poudres obtenues après mise en œuvre des différentes méthodes d'optimisation ont été mélangées aux nanoparticules d'Al et préparées selon le même protocole expérimental que pour les mélanges Al/CuO présentés auparavant. Les résultats des analyses sont présentés en Figure IV-31 accompagnés des températures et énergies de réactions répertoriées dans le Tableau IV-4. Les réactions sont comparées au mélange Al/CuO_{com}.

Les six mélanges sont répartis en trois fenêtres : dans le premier, les mélanges Al/CuO_{air} et Al/CuO_{O₂} ont été préparés à partir des poudres recuites sous oxygène jusqu'à 500 °C. Nous retrouvons dans les deux cas le pic exothermique principal **(i)**, associée à la réaction Al + CuO, suivi d'un pic endothermique **(k)** lié à la fusion de l'Al. Seul le mélange Al/CuO_{O₂} contient le deuxième pic exothermique **(j)**. Néanmoins des décalages en températures sont à noter entre les différents mélanges. Alors que le pic **(i)** d'Al/CuO_{air} est plus haut en température que les deux autres mélanges, les pics d'Al/CuO_{O₂} sont situés à plus basse température comparé à Al/CuO_{com}. Egalement nous observons que les seuils des réactions d'Al/CuO_{air} et Al/CuO_{O₂} recuits ont des températures bien plus basses, autour de 250 °C, que pour Al/CuO_{com}, situé autour de 440 °C. Cet effet a pour impact l'augmentation de la libération d'énergie du mélange : en effet, entre 200 et 900 °C, l'énergie libérée des mélanges Al/CuO_{air} et Al/CuO_{O₂} recuits sont de 0,84 et 1,02 kJ.g⁻¹ au lieu de 0,81 et 0,93 kJ.g⁻¹ entre 450 et 900 °C. La disparité des valeurs seraient en lien avec la différence de composition entre les deux types de CuO, par la présence de Cu₂O pour CuO_{air}. Ces résultats sont notamment intéressants pour des applications nécessitant des matériaux réactifs à basses températures. Pour compléter l'analyse, des pics de très faibles intensités semblent se distinguer autour de 300 °C pour les deux mélanges à base de CuO recuits. Conformément à la Figure IV-22, les spectres IR montrent des bandes probablement associées aux liaisons C-H qui pourraient être liées à la présence de ces pics. Après recuit, des espèces carbonées seraient présentes avec les nanoparticules de CuO, ce qui reste à confirmer auprès d'analyses supplémentaires.

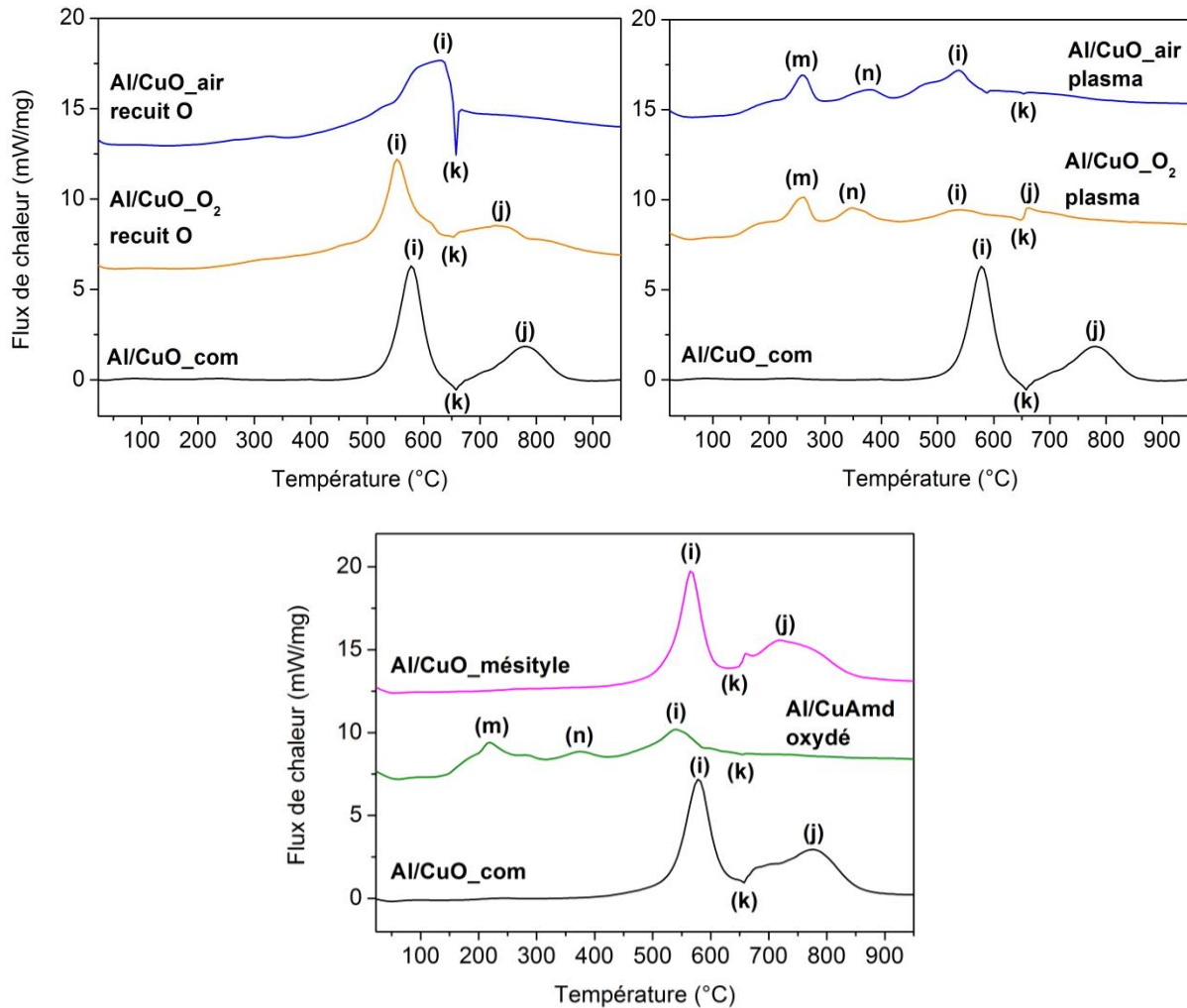


Figure IV-31 : Courbes DSC des différents mélanges Al/CuO optimisés selon une stœchiométrie de 1,2.

Dans la deuxième fenêtre, nous retrouvons les courbes DSC des mélanges Al/CuO_{air} et Al/CuO_{O₂} traité par plasma O₂. Dans le cas de CuO_{air}, il reste environ 10 % de ligands et 50 % de ligands pour CuO_{O₂}. Néanmoins, nous observons deux pics exothermiques **(m)** et **(n)** correspondant à l'oxydation des ligands. Ils sont suivis des pics **(i)** et **(k)**, ainsi que **(j)** pour Al/CuO_{O₂}. Comme pour les mélanges Al/CuO lavées et Al/CuO recuit, le pic **(i)** est faible en intensité et se situe plus bas en température en comparaison au mélange Al/CuO_{com}. Malgré la présence d'une faible quantité de ligands entourant les nanoparticules de CuO, nous supposons que les ligands s'oxydent et réduisent CuO en Cu₂O et Cu avant la réaction **(i)**. Il reste donc peu d'oxygène pour la réaction Al + CuO. Mais l'énergie libérée après 500 °C pour Al/CuO_{air} (0,46 kJ.g⁻¹) est légèrement supérieure à celle d'Al/CuO_{O₂} (0,40 kJ.g⁻¹). Ainsi, l'élimination d'une plus grande quantité de ligands impacte l'énergie totale libérée.

	(m)	(n)	(i)	(k)	(j)	Energie libérée entre 450 – 900 °C (kJ.g ⁻¹)
Al/CuO_air recuit O	-	-	627	657	-	0,81
Al/CuO_O ₂ recuit O	-	-	553	653	725	0,93
Al/CuO_air plasma	258	378	538	653	-	0,46
Al/CuO_O ₂ plasma	260	348	538	648	663	0,40
Al/CuO mésityle	-	-	564	649	719	0,88
Al/CuAmd oxydé	219-285	375	540	655	-	0,56
Al/CuO_com	-	-	578	658	783	0,95

Tableau IV-4 : Données des températures et énergies de réactions des mélanges Al/CuO optimisés.

Dans la troisième fenêtre se trouvent les courbes DSC du mélange Al/CuAmd oxydé, la synthèse réalisée sans OA, et le mélange Al/CuO mésityle. Celui-ci a été préparé à partir des poudres recuites à 350 et 500 °C. Le mélange Al/CuAmd oxydé reproduit le même comportement que les mélanges où CuO est traité par plasma O₂. Donc la seule présence de l'Amd inhibe également l'énergie libérée, bien que la structure de la poudre obtenue ne soit pas déterminée. En revanche, le mélange Al/CuO mésityle montre des températures de réactions et un comportement à la DSC remarquablement proches de ceux obtenus pour Al/CuO_com.

En conclusion, les mélanges contenant les ligands issus de l'OA et de l'Amd, bien qu'en faible quantité, présentent des pics avant 500 °C attribués à leur oxydation, réduisant CuO. Les autres mélanges ont subi un recuit, éliminant dans leur globalité les ligands, même si la présence d'espèces carbonées plus ou moins résiduelle est supposée. Le mélange Al/CuO mésityle se distingue car son comportement est différent comparé aux mélanges Al/CuO CuAmd. Cela montre que le précurseur de départ influence grandement la réaction thermitique finale. Le rôle des ligands est d'autant mis en avant que l'utilisation du cuivre mésityle dans la synthèse conduit à la formation d'un complexe intermédiaire de cuivre, qui reste à identifier, avant de former du CuO lacunaire en oxygène par traitement thermique sous air dès 180 °C. Cela influence la taille des nanoparticules qui, durant le chauffage, ne grossissent pas autant que les nanoparticules de CuO synthétisées par CuAmd. Ces résultats préliminaires nous invitent à plus d'analyses et de travaux.

Pour la suite des résultats, ce sont les mélanges d'Al et de CuO synthétisées, lavées et recuits à partir de CuAmd qui ont été considérés en raison de résultats reproductibles et de la rapidité à obtenir les nanoparticules après traitement thermique.

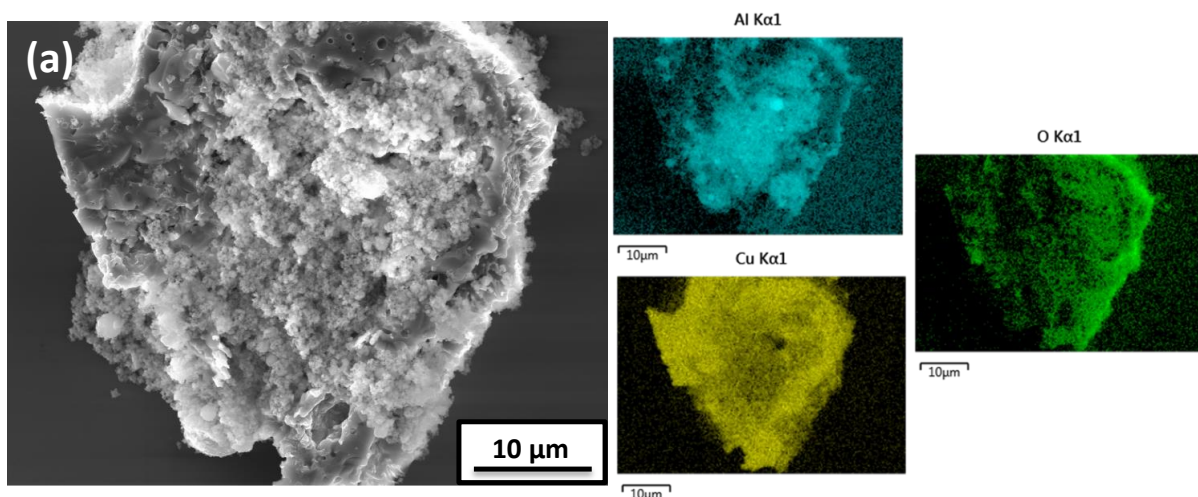
5.2. Caractérisations thermiques et structurales du mélange Al/CuO traité thermiquement

5.2.1. Analyses structurales des mélanges

Les mélanges Al/CuO recuits sous O ont été analysés par MEB et EDX pour déterminer la distribution des particules avant la montée en température (Figure IV-32).

L'image (a) représente une structure de CuO, où sont implantées les nanoparticules d'Al. Nous avons vu que le recuit des nanoparticules de CuO conduit au frittage et à la coalescence des particules. Ainsi de très gros agrégats sont obtenus, de l'ordre de quelques microns (b) et (d). La distribution par l'analyse EDX montre la présence d'Al, de Cu et d'O sur toute l'étendue de la structure.

Si l'on observe à un plus fort agrandissement un agrégat de CuO (c), nous pouvons noter la présence de très petites particules, d'environ 10 nm. Cette observation confirme le frittage des particules causé par le recuit thermique où la granularité des nanoparticules initiales est encore discernable.



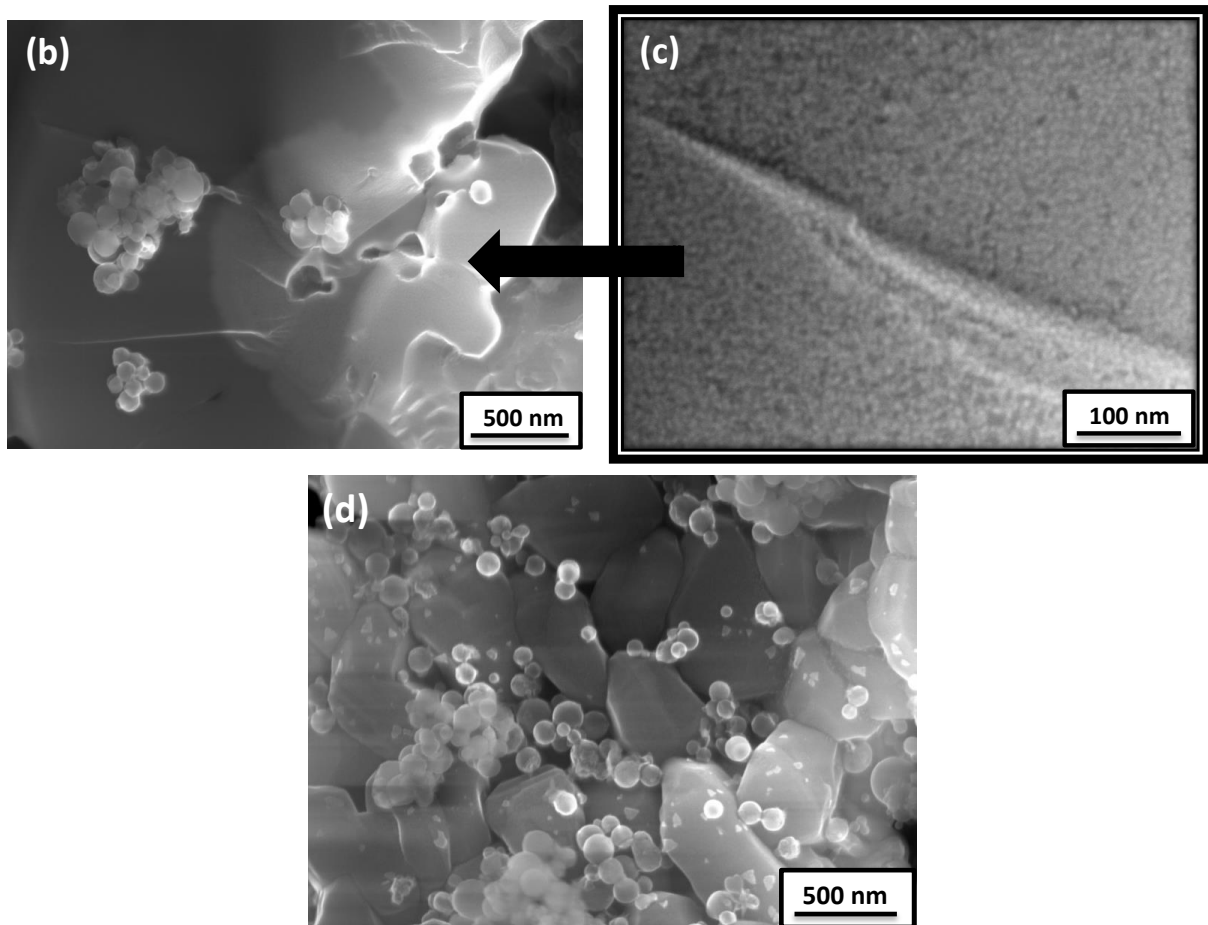


Figure IV-32 : Images MEB et EDX du mélange Al/CuO_{air} (a), (b) et (c) et du mélange Al/CuO_{O₂} (d) recuits sous oxygène.

5.2.2. Influence de la stœchiométrie

Jusqu'ici les mélanges ont été préparé selon une stœchiométrie de 1,2, c'est-à-dire avec un léger excès d'Al, car les performances énergiques classiquement obtenues sont meilleures.¹⁶⁶ Dans le cadre des nouveaux mélanges avec les nanoparticules de CuO recuites, les stœchiométries de 2, 1,2 et 0,5 ont été préparées et les énergies mesurées par DSC. Les courbes sont comparées à celle du mélange Al/CuO_{com}. D'autres stœchiométries ont été testées et se trouvent en Annexe.

En présence d'une quantité en excès d'Al, ($\theta = 2$), les énergies libérées des mélanges avec les nanoparticules de CuO recuites sont plus faibles que celle d'Al/CuO_{com}. Bien que les réactions (i) aient des températures similaires, un pic exothermique situé autour de

620 °C est observé pour Al/CuO_{air} et Al/CuO_{O₂}. Son origine est pour le moment inconnue. En diminuant la stœchiométrie à 0,5, c'est-à-dire en excès de CuO, les mélanges Al/CuO_{air} et Al/CuO_{O₂} libèrent plus d'énergies qu'Al/CuO_{com} mais avec des températures de réactions étendues sur plusieurs pics exothermiques. Nous pouvons noter également qu'aucune réaction **(j)** n'est observée pour Al/CuO_{air}. Le fait que la structure ne soit pas composée entièrement de CuO, impacte la réaction Al + CuO, n'entraînant pas de deuxième réaction due au manque d'oxygène.

Sur l'ensemble des courbes, les énergies libérées les plus élevées se trouvent avec des excès d'Al. Pour les mélanges comprenant les CuO recuits, il est clair qu'une stœchiométrie autour de 1,2 semble être appropriée, comme le confirme les résultats en annexe. Pour Al/CuO_{com}, il semblerait qu'une large quantité d'Al soit nécessaire pour la réaction avec CuO. Ces résultats sont indicatifs des proportions optimales pour l'oxydation de l'Al par le CuO.

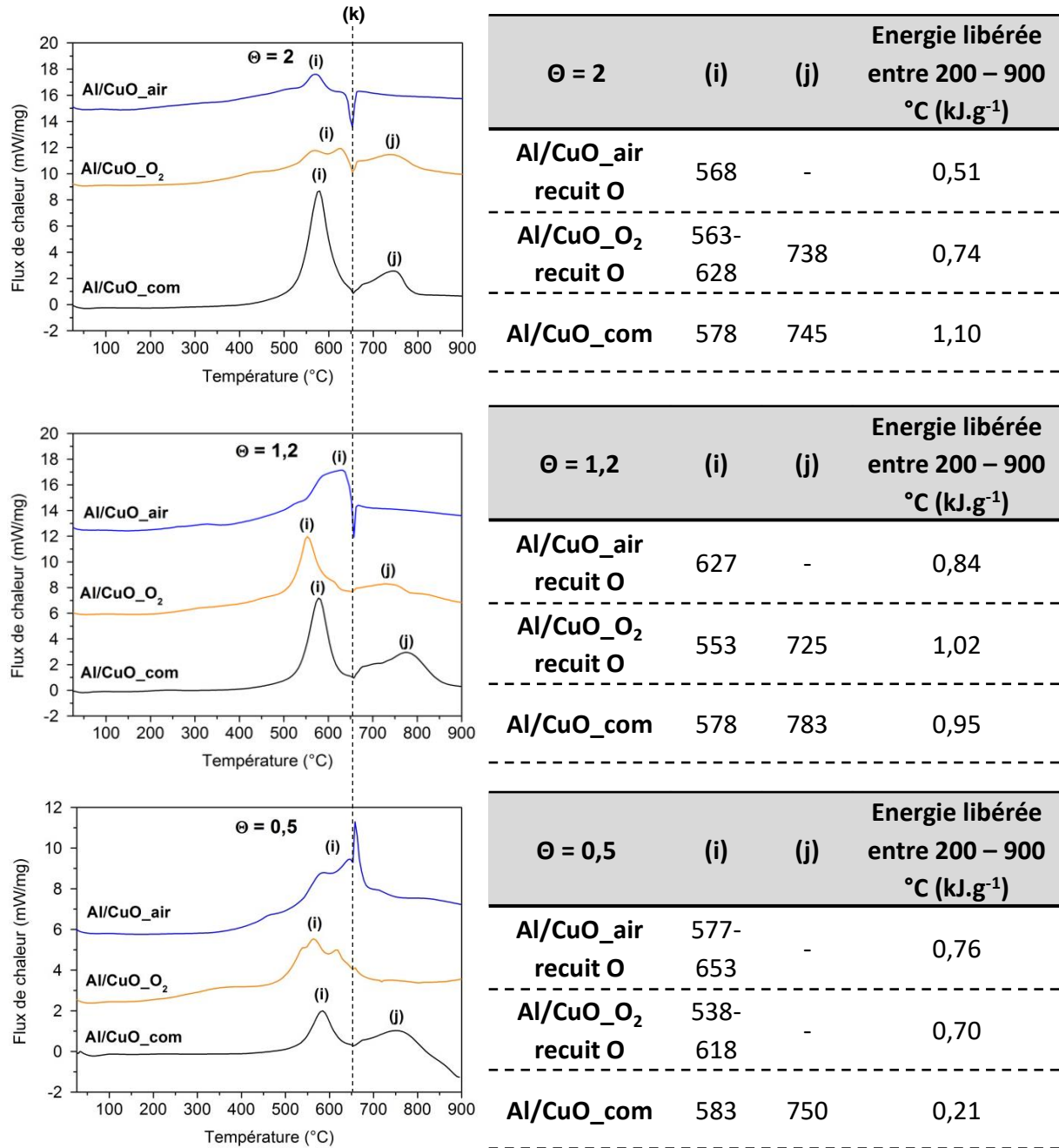


Figure IV-33 : Courbes DSC des différents mélanges Al/CuO préparés selon différentes stœchiométries θ accompagnées de tableaux regroupant les données (températures et énergies de réaction). (k) représente la fusion de l'Al.

6. Vers une intégration des nanocomposites Al/CuO par l'impression jet d'encre

6.1. Objectif et démarche expérimentale

La perspective principale de ces travaux tient dans l'intégration des nanocomposites aux propriétés thermiques maîtrisées, sur puces microélectroniques pour réaliser des actionnements embarqués puissants. C'est à l'image des travaux menés au LAAS depuis une décennie avec l'élaboration des nanothermites sous forme de multicouches d'Al et de CuO, déposées par pulvérisation cathodique. Une des voies explorées pour l'intégration des nanothermites est la technologie d'impression jet d'encre, illustrée par le schéma de la Figure IV-34.

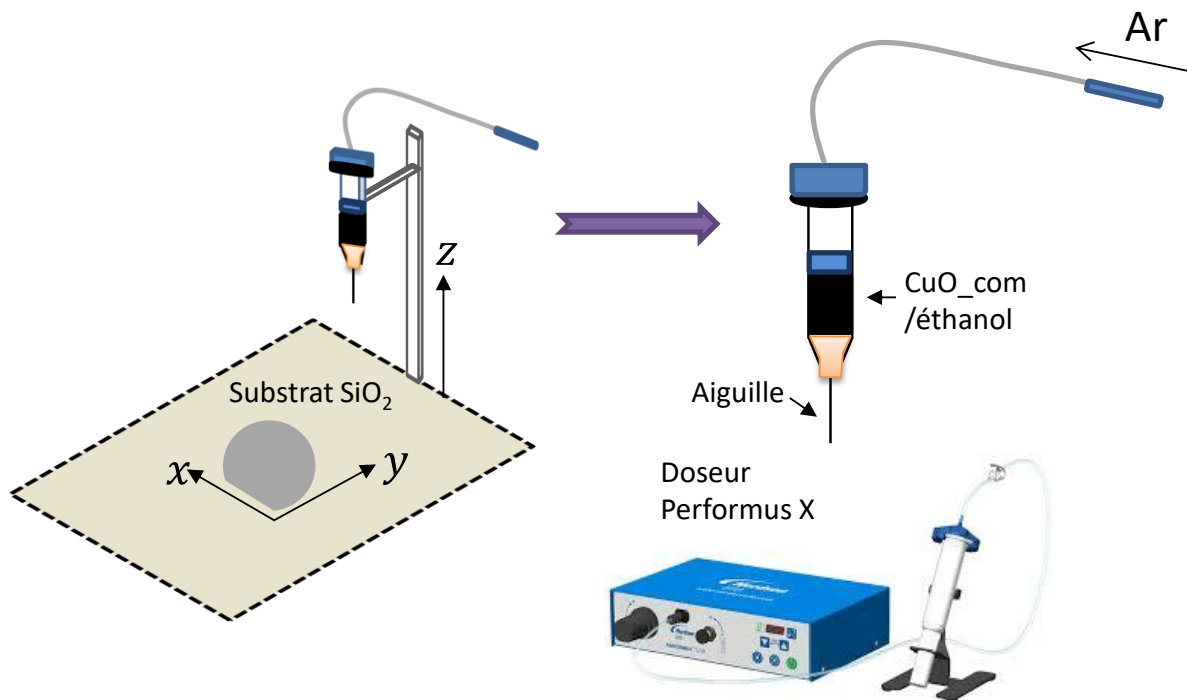


Figure IV-34 : Schéma de principe représentant le fonctionnement de la technologie d'impression jet d'encre.

L'idée consiste à former des microgouttelettes de solutions colloïdales de nanoparticules, dans un premier temps, sur un substrat. La seringue, contenant la solution, est reliée à un boîtier contrôlant la pression appelé « Doseur Performus » par un tube, permettant ainsi de contrôler la pression de sortie des gouttes au travers d'une aiguille. À l'aide d'une pédale, la vitesse de dépôt des gouttes est gérée manuellement. Le substrat, placé sur un support appelé table XY, est déplacé dans les axes x et y à l'aide d'une commande électrique. D'un autre côté, la hauteur des injections est contrôlée à partir du support maintenant la seringue et l'aiguille.

Des tests de solubilisation ont été effectués sur les nanoparticules synthétisées. Lorsque les nanoparticules de CuO_{air} sont diluées dans un solvant polaire tel que l'éthanol, la solution devient bleue indiquant la formation du complexe de cuivre. Quant aux nanoparticules de CuO_{O₂}, elles sont stables dans un solvant apolaire tel que le pentane. L'état de surface des nanoparticules s'adapte donc aux solvants ayant une affinité chimique similaire. Mais en raison de l'impact des ligands sur le CuO dans l'assemblage avec l'Al et en raison de la facilité d'utilisation des nanoparticules de CuO_{com}, ces dernières ont été utilisées pour réaliser les tests de dépôts par l'impression jet d'encre.

Un protocole expérimental a été mis en place : la solution colloïdale contenant les nanoparticules de CuO_{com} diluées dans de l'éthanol, à une concentration connue, est versée dans la seringue et une pression stable d'1 bar est appliquée à la seringue. Le choix du solvant s'est dirigé vers l'éthanol en raison de sa faible toxicité et sa volatilité. Le diamètre de l'aiguille (ϕ), la hauteur de dépôt (Z) ainsi que le nombre de gouttes sont les paramètres testés et les résultats sont représentés par des images MEB des gouttes sur la surface.

6.2. Dépôt sur surface SiO₂

6.2.1. Influence du diamètre d'aiguille

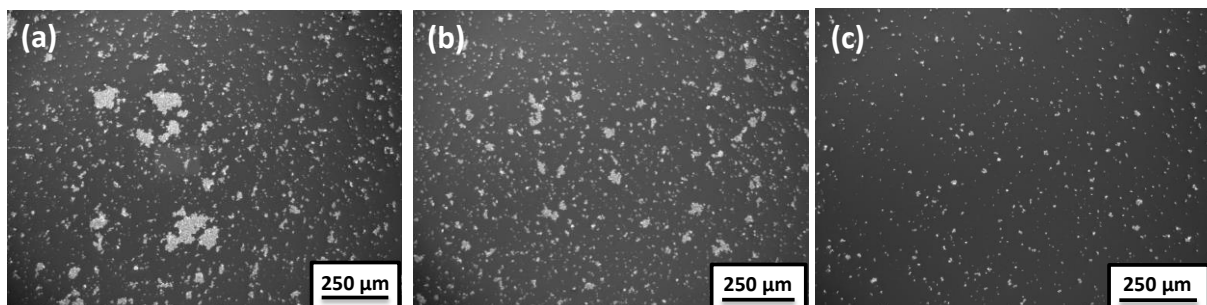


Figure IV-35 : Images MEB d'une goutte déposée par une aiguille de diamètre $\phi = 0,25$ cm (a), $\phi = 0,20$ cm (b) et $\phi = 0,15$ cm (c) à une hauteur $Z = 40$ mm.

Les dépôts de trois aiguilles de diamètres différents (0,25, 0,2 et 0,15 mm) sont représentés sur la Figure IV-35. Nous observons sur l'image (a) la présence d'agrégats de plusieurs tailles, allant jusqu'à 200 μm . Cette hétérogénéité disparaît lorsque le diamètre de l'aiguille diminue, jusqu'à l'obtention, sur l'image (c), d'agrégats de nanoparticules homogènes en taille. Ainsi le diamètre de l'aiguille est un facteur qui détermine la formation d'agrégats en solution et lors de son impact sur le substrat.

6.2.2. Influence de la distance entre la goutte et la surface

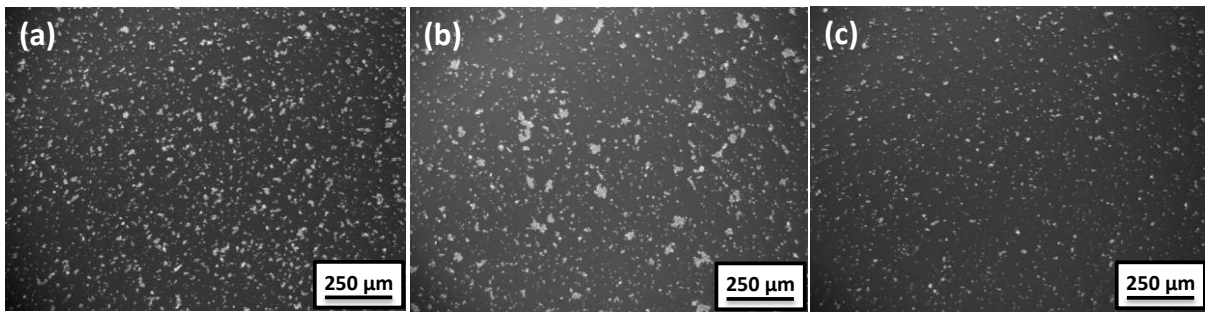


Figure IV-36 : Images MEB d'une goutte déposée par une aiguille de diamètre $\phi = 0,20$ cm à $Z = 20$ mm (a), $Z = 40$ mm (b) et $Z=60$ mm (c).

L'impact des différentes hauteurs entre la pointe de l'aiguille et le substrat sur le dépôt est illustré sur la Figure IV-36. Visuellement, plus l'aiguille est proche de la surface (a), plus le nombre d'agrégats de particules augmente. A l'inverse, si l'aiguille est éloignée de la surface, la quantité de particules est plus faible.

6.2.3. Influence du nombre de gouttes

A l'aide de la pédale manuelle, la vitesse de dépôt est contrôlée. Une goutte est déposée toutes les secondes, successivement, sur le même dépôt. L'influence du nombre de gouttes est présentée sur la Figure IV-37.

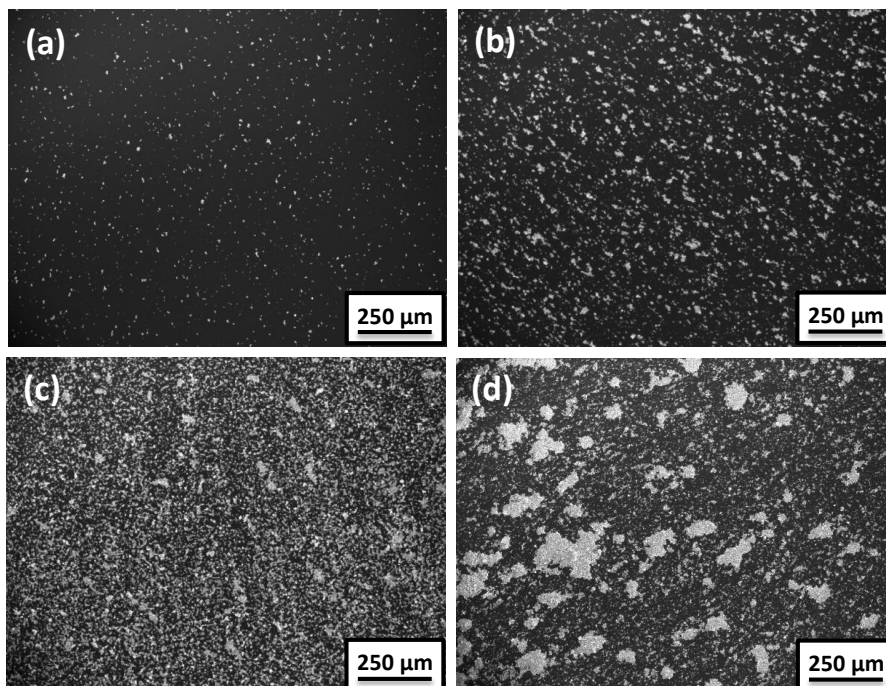


Figure IV-37 : Images MEB d'une goutte (a), de 10 gouttes (b), de 20 gouttes (c) et de 50 gouttes (d) déposées par une aiguille de diamètre $\phi = 0,20$ cm à $Z= 60$ mm.

Nous observons sur les images MEB que l'accumulation du nombre de goutte augmente la quantité de nanoparticules sur le dépôt et forme des agrégats. C'est le cas en passant de 20 à 50 gouttes où les nanoparticules se superposent créant des gros agrégats jusqu'à 250 μm de diamètre. En augmentant le nombre de gouttes déposées, nous nous rapprochons de la formation d'un film de nanoparticules ; Une goutte déposée sur le substrat occupe un espace d'environ 1 cm de diamètre, comme nous pouvons voir sur la Figure IV-38. En s'étalant, la solution emporte les nanoparticules ce qui, lors de l'évaporation, va élargir le diamètre du dépôt. Ainsi plus le nombre de goutte successivement déposé augmente, plus le diamètre du dépôt s'élargit, jusqu'à 4 cm par exemple pour l'injection de 50 gouttes. La raison est que le substrat SiO_2 est au préalable traité par plasma O_2 pour éliminer les résidus organiques. La surface est donc rendue hydrophile lors des dépôts, permettant ainsi à la goutte contenant de l'éthanol de s'étaler sur la surface. Une propriété recherchée par la technologie jet d'encre est de former des dépôts aux diamètres contrôlés, tout en maximisant la quantité de nanoparticules. Un traitement de surface a donc été mis en place afin de corriger l'hydrophilicité de la surface.

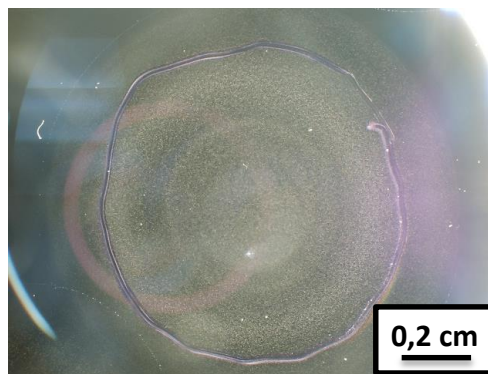


Figure IV-38 : Photo au microscope optique d'une goutte prise déposées par une aiguille $\phi = 0,20$ cm à $Z = 60$ mm.

6.3. Optimisation du procédé par dépôt de FDTs

Une solution envisagée pour éviter l'étalement des agrégats sur la surface est un traitement permettant de rendre la surface hydrophobe après le traitement par plasma O_2 . Pour cela une monocouche auto-assemblée de perfluorodécyltrichlorosilane, appelé FDTs, est déposée par un dépôt en phase vapeur. Les molécules s'auto-assemblent pour former une monocouche, qui en créant des liaisons covalentes entre les fonctions chimiques terminales actives Si-Cl ou SiO des ligands fluorés et le substrat (Figure IV-39). En raison de la présence des groupes fluorés sur la surface extérieure, une monocouche de FDTs réduit l'énergie de surface, et empêche l'adhérence. Ce procédé est souvent appliqué pour les microsystèmes électromécaniques (MEMS).¹⁶⁷

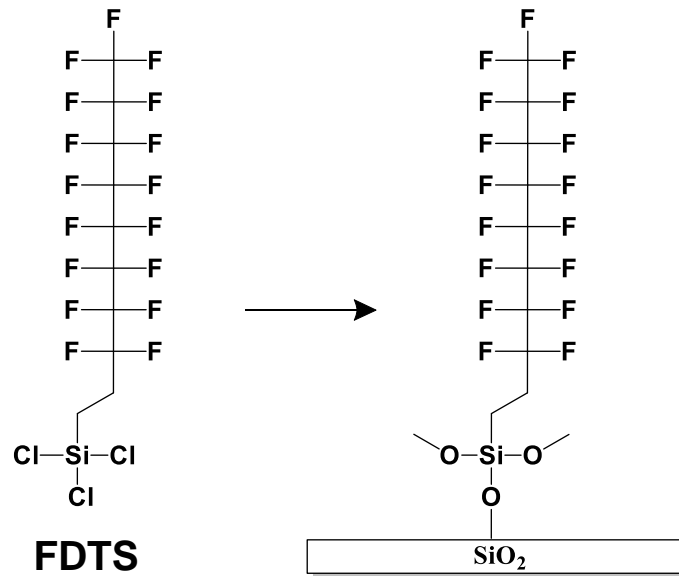


Figure IV-39 : Schéma de la molécule FDTD et du dépôt de la molécule en phase vapeur sur une surface SiO_2 .

L'hydrophobicité de la surface est contrôlée par une mesure d'angle de contact. Après dépôt de FTDS, l'angle de la goutte est de 108° pour l' H_2O et 55° pour l'éthanol. La surface est particulièrement hydrophobe pour l' H_2O (angle supérieur à 90°) et plus ou moins hydrophile pour l'éthanol (angle inférieur à 90°). Des dépôts successifs de gouttes sont réalisés sur la surface fonctionnalisée par FDTD (Figure IV-40).

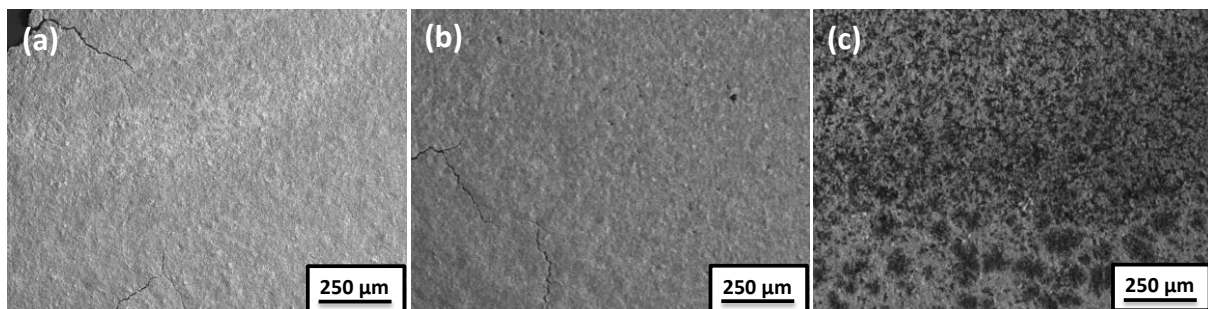


Figure IV-40 : Images MEB de 10 gouttes (a), de 20 gouttes (b) et de 50 gouttes (c) déposées par une aiguille de diamètre $\varphi = 0,20 \text{ cm}$ à $Z = 60 \text{ mm}$.

L'accumulation de gouttes déposées (10 et 20 gouttes) sur la surface forme un film de nanoparticules homogène. Néanmoins avec 50 gouttes déposées, le film semble se craqueler. Malgré la très faible hydrophobicité de la surface pour l'éthanol, les diamètres des dépôts ne dépassent pas 1 cm. Cette méthode est donc effective pour former des films homogènes à un petit diamètre. Une autre solution envisagée est de former des réservoirs sur le film, avec ou sans fonctionnalisation de FDTD, pour contrôler précisément le diamètre des dépôts et donc la quantité de nanoparticules.

Une difficulté principale de la technologie mise en place à l'heure actuelle est la solution colloïdale de nanoparticules. Les essais ont été réalisés à partir des nanoparticules de CuO_{com}, et leur stabilisation dans l'éthanol est de courte durée (environ 5 min). Tout un travail d'optimisation de la solution colloïdale est à poursuivre. Aussi l'état de surface des nanoparticules se révèle être important pour contrôler la stabilisation en solution des nanoparticules. Les nanoparticules commerciales pourraient être fonctionnalisées par des ligands, neutres ou chargés, afin de contrôler la stabilisation en solution et l'assemblage. En effet, à terme, un système consistant en deux seringues contenant d'une part, une solution colloïdale d'Al et d'autre part, une solution colloïdale de CuO, serait mis en place. Cette technique permettrait de déposer par alternance les gouttes de chaque solution sur une puce. Beaucoup de paramètres seraient à prendre en compte comme la concentration et stabilité de la solution, la mouillabilité de la surface comme nous l'avons vu, et les conditions de dépôts. Cette perspective fait l'objet d'une thèse démarrant en octobre 2019 au LAAS.

7. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que les ligands coordonnés à la surface des nanoparticules de CuO ont un impact sur la réactivité finale des nanothermites, pouvant devenir même un effet majoritaire.

Suivant la méthode de préparation par mélange de poudre, les mélanges Al/CuO sont formés d'agrégats de nanoparticules d'Al et de CuO. Les performances énergétiques des mélanges à base de nanoparticules de CuO synthétisées révèlent des réactions dont l'ampleur sur l'oxydant est tel que le réservoir d'oxygène n'est plus disponible pour satisfaire aux réactions d'oxydation classiques des thermites, à plus haute température. A l'aide de multiples caractérisations, nous avons démontré que les nanoparticules de CuO synthétisées se réduisent en Cu₂O et en Cu avant 500 °C, ce qui empêche la réaction thermite de se produire. Ce phénomène provient de l'oxydation des ligands à basse température qui réduit drastiquement la structure de CuO, dont la teneur en atomes d'oxygène devient trop faible pour envisager des réactions exothermiques consistantes à plus haute température. Dans ce cadre, la taille des nanoparticules doit être considérée avec attention lors de la préparation du mélange : la stabilité thermique des nanoparticules en dessous de 10 nm est fragile, ainsi les réactions d'oxydo-réduction se déroulant à la surface des nanoparticules sont plus intenses ce qui plaide pour la synthèse de nanoparticule de CuO aux dimensions suffisantes. Nous avons poussé aussi loin que possible la compréhension et la quantification des phénomènes de réduction du CuO par les ligands dans les deux types de synthèses de CuO.

Sur cette base, nous proposons des voies alternatives d'optimisations expérimentales pour nous affranchir des ligands et de leurs effets oxydants sur la structure CuO. Le

traitement thermique sous atmosphère oxydante est une solution permettant d'éliminer une grande partie des ligands. Mais le recuit induit le frittage des nanoparticules qui mène à l'agrégation des nanoparticules dans des microstructures spécifiques. Si des différences de composition ont été relevées entre les deux types de CuO synthétisés, avec la présence de Cu₂O pour CuO_{air}, ces disparités ont bien un impact qualitatif sur les performances énergétiques. Dans la majorité des assemblages à base de CuO recuit, nous observons des seuils de réactions exothermiques à des températures plus basses que pour un mélange commercial, ce qui peut être pertinent pour des applications.

En fin de chapitre nous jetons les bases d'une intégration des nanocomposites sur des puces microélectroniques par la technologie d'impression jet d'encre. C'est une perspective technologique importante, source de nouvelles applications des nanothermites à bases de nanoparticules, très complémentaires des technologies films minces qui ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. Nous donnons les premiers résultats prometteurs, base d'un système complet de dépôt qui doit être mis en place dans la continuité de cette thèse.

Conclusion

Conclusion générale

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans un contexte de recherche initié par l'équipe NEO du LAAS sur la préparation de matériaux énergétiques de type nanothermite et leur intégration dans des dispositifs miniaturisés compatible aux MEMS. Il s'agit ici, au travers de l'expertise de l'équipe NOS du LCC sur la synthèse organométallique de nanoparticules et le contrôle de l'état de surface par des ligands, d'explorer de nouvelles voies, « par la chimie » de la réalisation d'assemblages contrôlés à l'échelle nano et performants au plan des propriétés énergétiques. Dans ce cadre, mes travaux de thèse ont porté sur l'élaboration de matériaux énergétiques de type nanothermite Al/CuO à partir de nanoparticules de CuO synthétisées à façon. Dans une approche « bottom-up », à partir de briques élémentaires moléculaires jusqu'au matériau final structuré à l'échelle mésoscopique, chaque étape a été caractérisée et analysée pour parvenir à un contrôle des performances énergétiques. La synthèse organométallique a permis de maîtriser la dispersité, la taille et la forme des nanoparticules de CuO à l'aide des ligands. Ce faisant, la chimie et le rôle des ligands a été caractérisée à un niveau au-delà de l'état de l'art, fournissant ainsi des informations d'intérêt pour la communauté des matériaux énergétiques sur un point très important qui concerne la préparation et la fonctionnalisation des surfaces. En introduction générale, nous avons identifié trois enjeux principaux relatifs au développement des nanothermites Al/CuO à partir de nanoparticules synthétisées :

- **Synthèse** : en maîtrisant la dispersité, la morphologie et la structure des nanoparticules de CuO par de la synthèse chimique, suivant la voie organométallique, avec la possibilité d'explorer des effets de dimensions à l'échelle nano non encore entrevues, autour de 10 nm.
- **Matériau thermite** : en étudiant la surface des nanoparticules synthétisées ainsi que les interactions avec des groupements chimiques et des surfaces pour comprendre le mécanisme de réaction des nanothermites et l'impact des modifications de surface.
- **Technologique** : en explorant l'intégration des nanothermites par le dépôt de nanoparticules suivant la technologie d'impression jet d'encre, sur des substrats d'intérêt technologique, en vue d'intégrer nos matériaux au sein de dispositifs MEMS.

Dans le 1^{er} chapitre, nous avons présenté et défini les nanothermites, une classe de matériaux énergétiques composites alliant deux éléments, un métal et un oxyde métallique. L'avancement de la recherche sur ces matériaux au cours des dernières décennies a montré que la nanostructuration était une voie prometteuse pour l'amélioration et le contrôle des performances énergétiques. Cependant, des difficultés liées à la manipulation des nanoparticules dans les assemblages nécessitent de nouveaux protocoles et solutions technologiques. A ce titre, la synthèse organométallique permet d'obtenir des nanoparticules dont la taille, la forme, la dispersion, la composition et la chimie de surface sont contrôlées à partir des conditions expérimentales. Un aspect remarquable de cette

synthèse est que les nanoparticules formées à température ambiante et à pression atmosphérique sont bien cristallisées dans des phases qui sont habituellement obtenues à hautes température et à hautes pressions. En combinant ces deux domaines technologiques, les nanoparticules de CuO, qui sont utilisées dans de nombreuses applications (capteur de gaz, cellules solaires...) en raison de leurs propriétés semi-conductrices de type-p, sont au cœur de mes recherches pour leur nouvelle utilisation dans le domaine des matériaux énergétiques.

Dans le Chapitre 2 de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la synthèse des nanoparticules de CuO dans le but d'identifier les facteurs influençant leurs morphologies. La brique élémentaire de départ est le précurseur CuAmd également synthétisé dans le cadre de ces travaux. Cette première étape déterminante influence la stabilisation des nanoparticules par le ligand Amd. La synthèse de nanoparticules a été développée selon deux voies : les nanoparticules sont soit synthétisées sous air ambiant, soit sous atmosphère d'oxygène. Après l'étude des différents paramètres expérimentaux (solvant, durée de maturation et d'hydrolyse/oxydation) l'obtention des nanoparticules de CuO_{air} est marquée par la formation de carbamates d'ammonium. Ces espèces sont issues de la réaction des amines avec le CO₂ et l'H₂O de l'air, ce qui impacte la structure cristalline de la phase organique. Ce premier chapitre marque la première différence notable entre les nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂}.

Le Chapitre 3 étudie l'état de surface des nanoparticules à l'aide des techniques de spectroscopie RMN et IR qui permettent de confirmer les hypothèses préalablement établies de la présence d'ions de type carbamates d'ammonium dans le cas des nanoparticules de CuO_{air}. Ces espèces ne sont pas impliquées dans la 1^{ère} sphère de coordination des nanoparticules, mais en raison du paramagnétisme du CuO, il est actuellement difficile de déterminer avec précision leurs distributions ainsi que leur participation des ligands dans la stabilisation des nanoparticules. L'étude des affinités chimiques a démarré par le principe d'échange de ligands des nanoparticules. En présence d'une large quantité de ligands, le lavage des nanoparticules est essentiel pour faciliter l'échange. Il a néanmoins impacté la chimie de surface des nanoparticules de CuO_{air} avec la coordination de molécules d'acétone ou de dérivés moléculaires. L'échange de ligands a été suivi par spectroscopie IR et a montré deux comportements différents entre les nanoparticules lavées de CuO_{air} et de CuO_{O₂} en fonction des quantités d'OT ajoutées. De même que les nanoparticules interagissent différemment sur des substrats, par la formation de film homogène ou inhomogène. Ces études ont démontré l'importance de connaître et de maîtriser l'état de surface des nanoparticules, et comment celui-ci impacte les fonctionnalités désirées.

Enfin les études du Chapitre 4 montrent que les ligands coordonnés à la surface des nanoparticules lavées de CuO impactent la réactivité finale des nanothermites. Les caractérisations thermiques et structurales montrent que l'oxydation des ligands induit la

réduction des nanoparticules de CuO en Cu₂O et en Cu. La réaction thermitique entre l'Al et le CuO n'est donc pas complète ou biaisée si l'on considère initialement un écart à la stœchiométrie du mélange. Afin de contrer les effets des ligands, différentes méthodes incluant des traitements post-synthèse et des modifications de paramètres expérimentaux de la synthèse initiale des nanoparticules ont été proposées. Le plus abouti, qui consiste en un traitement thermique des nanoparticules sous oxygène a montré des seuils de réactions exothermiques à des températures plus basses que pour un mélange commercial, ce qui peut être pertinent pour certaines applications où la réactivité du matériau est en jeu. En fin de chapitre, des travaux préliminaires sur la technologie d'impression jet d'encre pour l'intégration des nanothermites sur puce ont montré des résultats prometteurs. Nos résultats portant sur la nature hydrophile/hydrophobe du substrat, sur la nature de la buse d'éjection ainsi que de son positionnement et du séquençement d'éjection démontre que le travail engagé dans cette thèse au niveau des nanoparticules devra être envisagé également dans la perspective de ses nouvelles contraintes technologiques.

Plusieurs pistes de travail sont envisagées pour la suite à donner à ces travaux :

Au niveau de la synthèse de CuO, le changement de précurseur (CuMes) dans la synthèse de nanoparticules a été présenté en Chapitre 4. L'obtention d'un composé amorphe est très intéressante et nécessite davantage d'analyses pour en identifier la composition chimique. Le recuit thermique permet de former la structure CuO tout en maîtrisant la taille. La synthèse doit être donc étudiée en variant les différents paramètres expérimentaux. Le choix du précurseur souligne donc l'importance de la synthèse dans l'obtention du matériau et de ses propriétés finales.

Si l'utilisation des ligands est nécessaire pour contrôler les morphologies et la stabilisation des nanoparticules suivant les modes de synthèse, nous pouvons toutefois imaginer des voies de synthèses alternatives. Celles-ci viseront à avoir une neutralité chimique plus importante de ces ligands avec la température incluant leur élimination plus aisée post synthèse. A noter que cet enjeu est majeur pour les applications au sens large, l'élimination des ligands étant aussi recherchée dans d'autres applications, comme les capteurs de gaz. Il faut donc trouver un moyen de garder la morphologie et la structure des nanoparticules tout en éliminant le plus possible les ligands, ou bien travailler dans des conditions en nécessitant peu.

Le développement de la technologie d'impression jet d'encre doit également être poursuivi. Nos résultats préliminaires montrent la richesse de ce sujet d'étude, à plusieurs niveaux. En premier lieu, il faut travailler sur la stabilisation des nanoparticules en solution. En effet, le processus d'impression par jet d'encre nécessite la manipulation de colloïdes sur des durées potentiellement importantes. Dans ce cadre, la stabilisation des nanoparticules, et donc le rôle des ligands, doit être optimisé : le ligand doit promouvoir à la fois la

Conclusion

stabilisation du colloïde, mais aussi assurer l'intégrité de la fonction énergétique de la nanothermite ainsi déposée. Peu d'analyses existent à ce jour. Le choix du solvant, restreint par la toxicité et la volatilité, doit être étudié en fonction de la surface des nanoparticules et bien sûr de leur fonctionnalisation. La fonctionnalisation de la surface de dépôt est également un enjeu important. Nous avons montré que l'utilisation d'un film auto-organisé de type FDTS a largement contribué à l'obtention d'un film homogène. Mais la fabrication de réservoirs directement sur les surfaces permettrait de contrôler la longueur, la largeur et l'épaisseur du film de nanoparticules. De cette façon, nous envisageons, dans le futur, d'intégrer les nanothermites sous forme particulaire, par dépôts successifs de nanoparticules d'Al et de CuO, sur des multicouches d'Al/CuO. De nouvelles propriétés énergétiques sont attendues. Ces perspectives sont programmées dans une nouvelle thèse qui doit débuter en octobre 2019.

Enfin, une solution alternative au contrôle de l'assemblage Al/CuO serait la synthèse chimique des nanoparticules d'Al. La couche d'Al₂O₃ pourrait être réduite voire éliminée et remplacée par d'autres formes de passivation. Mais la synthèse de nanoparticules d'Al par la voie chimique est particulièrement complexe dans sa mise en œuvre, principalement à cause de sa sensibilité à l'air. Il est difficile d'éviter l'oxydation de l'Al. Mais en maîtrisant la morphologie et la structure des nanoparticules d'Al et de CuO, des méthodes d'assemblages par l'utilisation de ligands chargés, de graphène ou bien de nanotubes de carbone permettraient d'augmenter les surfaces de contact entre les nanoparticules. Le contrôle des surfaces de contact demeure le point clé de la maîtrise des propriétés des matériaux énergétiques.

Annexes

1. Origine des réactifs et produits

1.1. Gaz

Les différents gaz utilisés ont été fournis par Alphagaz. L'argon est utilisé directement dans les lignes de rampe à vide sans purification préalable et comme gaz inerte pour les boîtes à gants ainsi que pour les traitements thermiques. L'utilisation du gaz en boîte à gants nécessite une purification en continu par un système de piégeage d'eau et d'oxygène par, respectivement, un tamis moléculaire et un système catalytique à base de cuivre divisé. Les impuretés potentielles présentes dans l'argon utilisé en synthèse sont $O_2 \leq 2$ ppm ; $H_2O \leq 3$ ppm ; $C_nH_m \leq 0,5$ ppm. Les impuretés potentielles présentes dans l'argon en boîte à gants sont $O_2 \leq 0,5$ ppm ; $H_2O \leq 0,5$ ppm ; $C_nH_m \leq 0,5$ ppm.

L'oxygène utilisé pour les synthèses, pour les traitements thermiques au four tubulaire et pour les traitements plasma présente les caractéristiques suivantes : $H_2O \leq 3$ ppm ; $C_nH_m \leq 0,5$ ppm. L'air synthétique utilisé pour les synthèses présente les caractéristiques suivantes : $CO_2 \leq 1$ ppm ; $CO \leq 1$ ppm ; $H_2O \leq 3$ ppm ; $C_m \leq 0,5$ ppm.

1.2. Solvants

Les solvants (Et_2O ; pentane ; THF) sont obtenus auprès de Sigma-Aldrich et prélevés sur un purificateur MBraun. Les solutions sont dégazées et séchées sur tamis moléculaire activé pendant une durée minimum de 24 h, avant utilisation. Les solvants deutérés (toluène d_8) utilisés en RMN sont obtenus auprès de Sigma-Aldrich et sont séchés sur tamis moléculaire activé pendant 24 h minimum. L'acétone anhydre est obtenue auprès de Fisher (99,8 %) et l'hexane est obtenu auprès de Sigma-Aldrich.

1.3. Produits chimiques

Les réactifs nécessaires à la synthèse du précurseur CuAmd sont fournis par Sigma-Aldrich (N,N-diisopropylcarbodiimide, 99 % ; métyllithium, 1,6 M dans Et_2O) et Fischer (CuCl, 99,99 %). Ils sont utilisés sans purification préalable. Les nanoparticules d'Al (99,9 %) et de CuO (99 %) commerciales sont obtenues auprès du fournisseur US Research Nanomaterials, provenant du Texas aux USA. L'octanethiol (OT) et l'acide 12-mercaptododécylphosphonique (MDPA) sont fournis par Sigma-Aldrich.

2. Instrumentations et logiciel pour les synthèses

2.1. Représentation 2D et R program

La représentation 2D présente des nuages de points dont les structures peuvent être le résultat de différentes sous-populations. Afin d'identifier les sous-populations, une analyse multivariable a été effectuée avec le logiciel mixmod (<http://mixmod.org>) en utilisant l'option R package. Au-delà du caractère Gaussien des densités de probabilité, aucune hypothèse sur l'orientation, la forme et le volume des différentes sous-populations ont été établis durant les calculs. Le nombre de sous-populations composant les nuages de points a été fixé par l'utilisateur ou choisis numériquement grâce au critère BIC. Chaque sous-population était ensuite caractérisée par la moyenne des deux variables étudiées (longueur et largeur) ainsi que les écarts types correspondants. De plus, la corrélation entre les deux variables a été calculée. La corrélation est égale à zéro quand les deux variables sont totalement indépendantes et égales à 1 quand elles sont liées les unes aux autres.

2.2. Traitement thermique

L'ensemble des recuits a été effectué dans un four tubulaire ouvrant Nabertherm (Tmax : 1100 °C) où la mesure de la température est effectuée par un thermocouple situé en position centrale et un système de chauffe asservi à un contrôleur (C40). Un tube en quartz relié par des passages étanches à des bouteilles de gaz (Ar, O₂) au travers d'un débitmètre massique permet de faire des recuits sous un balayage gazeux en atmosphère contrôlé.

2.3. Générateur Plasma

Les traitements plasma O₂ sont réalisés à partir d'un générateur plasma Electronics Diener de type Pico (système de plasma semi-automatique d'une capacité de 5 litres, générateur de 40 KHz) permettant de programmer la durée du traitement et de régler précisément la puissance utilisée. L'alimentation en oxygène est effectuée par une vanne à aiguille et la durée du traitement est programmable.

2.4. Technologie Jet d'encre

La table XY a été fournie par l'entreprise Essilor © et les composants (Doseur Performus, seringue, aiguille) proviennent de la société Nordson EFD.

3. Méthodes d'analyses

3.1. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les observations ont été effectuées au Centre MicroCaractérisation Raimond Castaing sur un microscope JEOL JEM 1011 avec une tension d'accélération de 100 kV et une résolution de 4,5 Å et un JEOL JEM 1400 avec une tension d'accélération de 120 kV. Vincent Collière a été sollicité pour les formations sur les microscopes. Les échantillons sont préparés par dépôt de gouttes de THF d'une solution contenant les nanoparticules (10 mg.mL^{-1}) sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone. Les échantillons sont séchés durant la nuit sous une pompe turbomoléculaire BOC Edward avec une pression de $5,10^{-5}$ mbar.

3.2. Diffraction aux grands angles (WAXS)

Les analyses WAXS ont été effectuées au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) et réalisées par Pierre Lecante. Elles ont été effectuées sur un diffractomètre à deux axes, à la longueur d'onde du molybdène (0,071069 nm). Le temps de mesure était de 64 h pour un ensemble de données comprenant 457 points équidistants dans un espace réciproque. Les échantillons sont scellés à l'intérieur d'un capillaire en verre à paroi de 1,5 mm de diamètre. L'intensité a été corrigée en cause des effets d'absorption et de polarisation, réduite par soustraction de composants indépendant de la structure, puis a subi une transformation de Fourier.

3.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les analyses RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^1H et ^{13}C sont effectuées sur trois types de spectromètres Bruker disponibles au Laboratoire de Chimie de Coordination, un Avance 300, un Avance III 400 et un Avance NEO 600. Yannick Coppel a été sollicité pour l'étude en RMN du solide (chapitre III). La RMN constitue actuellement la technique la plus puissante pour l'analyse structurale des composés organiques, reposant sur la propriété de certains noyaux possédant un spin nucléaire lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique.

Le spectre RMN d'un liquide est le plus souvent caractérisé par des raies fines, résultant des mouvements browniens des molécules (réorientation rapide des molécules). Seule la moyenne des interactions prises sur l'ensemble des orientations est mesurée. Dans les solides, la réorientation des molécules est beaucoup plus lente que la mesure du signal RMN. Le spectre RMN d'un échantillon solide statique en poudre est donc un spectre large,

somme des contributions de l'ensemble des cristallites dont la réponse spectrale dépend de l'orientation par rapport au champ principal. Cependant, il est possible d'obtenir des spectres correspondant à la moyenne isotrope des interactions en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de $54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique. Cet angle est appelé l'angle magique. De plus, pour moyenniser efficacement l'interaction dipolaire entre un atome ^{13}C et un proton, la vitesse de rotation doit être de l'ordre de 30 kHz.

Au cours de l'analyse RMN MAS (*Magic Angle Spinning*), l'échantillon solide est placé dans un rotor et mis en rotation dans les conditions de l'angle magique.

3.4. Diffraction aux Rayons X (DRX) en réflexion

Les analyses par DRX (Diffraction des Rayons X) ont été réalisées par Laure Vendier au LCC sur un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO doté d'une source de rayons X au cuivre (radiations $K\alpha_1$, $K\alpha_2$; $\lambda = 1.54059, 1.54439 \text{ \AA}$) et d'un détecteur linéaire rapide X'Célérator. Les mesures en réflexion ont été menées entre 15 et 80° en 2θ . L'attribution des positions des pics et la taille moyenne des cristallites a été calculé par la formule Debye-Scherrer avec le programme Panatycal Highscore+. L'analyse DRX permet l'étude de la nature et de la structure des milieux cristallins grâce à la diffraction des rayons X par ces derniers.

3.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie FTIR permet l'analyse précise de la composition chimique d'un matériau ou d'une surface par l'étude de son absorbance du rayonnement Infra-Rouge. Le principe de base repose sur l'existence d'une fréquence spécifique à laquelle des atomes liés peuvent effectuer des mouvements couplés, fréquence dépendant de la masse des atomes et de la force de liaison. Chaque liaison possède un mode vibratoire propre, dépendant de la nature des atomes en jeu et de leur environnement proche (nombre et nature des liaisons, symétries du groupe d'atomes). Ainsi, en balayant l'échantillon à analyser dans une large gamme spectrale, il est possible de déterminer la signature IR du matériau et d'identifier les bandes d'absorbance des différents groupements moléculaires le composant.

L'analyse IR par Transformée de Fourier permet d'analyser simultanément l'absorbance de l'échantillon à plusieurs longueurs d'ondes tout en améliorant la résolution spectrale. Il existe de nombreux montages expérimentaux FTIR permettant l'analyse d'une large gamme d'échantillons, qu'ils soient surfaciques, particuliers, en solution ou sous forme de gel. Nous nous sommes focalisés sur deux montages expérimentaux :

- Par transmission : le faisceau IR traverse le substrat. Cette technique a été utilisée pour déterminer les spectres d'absorbance des dépôts de surface (Chapitre 3).

- Par Réflectance Totale Atténuée (ATR) : le faisceau est réfléchi au sein d'un cristal type diamant de façon perpendiculaire puis est analysé. Cette méthode a été utilisée pour la mesure des spectres IR des nanoparticules (Chapitre 2, 3 et 4).

Au LCC, les spectres d'absorbance sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Alpha FT-IR selon le mode ATR, avec 50 scans et résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Un spectromètre est situé à l'air et un est situé en boîte à gants.

Au laboratoire de Dallas, les spectres d'absorption ont été enregistrés avec un spectromètre Thermo-Nicolet iS50 FTIR, selon le mode ATR, avec 50 scans et résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Les échantillons (environ 2 mg) sont déposés sur un cristal.

Les mesures en transmission des surfaces (70° en incidence) ont été effectuées avec un spectromètre Thermo Nicolet 6700 FTIR équipé d'un détecteur DTGS (Sulfate de TriGlycérine Deutéree) situé dans une boîte à gants.

3.6. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman des nanoparticules de CuO_{air} avec 10n d'OT a été enregistré sur un spectromètre Raman Nicolet Omega XR équipé d'un laser d'une longueur d'onde de 780 nm.

3.7. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

La caractérisation des nanoparticules d'Al a été réalisée par Jean-François Meunier au LCC à l'aide d'une thermobalance Perkin Elmer Diamond TG/TDA. Un creuset est monté sur l'appareil et rapidement mis sous flux de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gaz inerte (diazote). La température est ensuite augmentée jusqu'à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ au rythme de $+1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Au cours de l'expérience, la variation de masse est mesurée.

3.8. ATG couplé à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La caractérisation des nanoparticules de CuO_{air} et CuO_{O₂} en ATG/DSC a été réalisé par Pierre Alphonse au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT). La décomposition des nanoparticules de CuO a été caractérisée par un analyseur thermogravimétrique Mettler Toledo de la température ambiante jusqu'à $500\text{ }^\circ\text{C}$ avec $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les mesures ont été effectuées sous Ar.

3.9. Spectroscopie de masse (MS)

La caractérisation des nanoparticules de CuO_{air} et CuO_{O₂} en MS a été réalisé par Jean-François Meunier au LCC à l'aide d'un spectromètre de masse Pfeiffer Omnistar 1- 200 amu, avec une rampe de température de TA (température ambiante) à 500 °C avec 10 °C.min⁻¹. Les mesures ont été effectuées sous Ar.

3.10. DSC

Sous l'effet de la chaleur, les matériaux changent et se transforment. Ces transformations de phase peuvent nécessiter de l'énergie extérieure ou dégager de l'énergie dans le système. Ces phénomènes sont alors de nature endothermique ou exothermique. Typiquement, lors de la combustion d'une nanothermite, l'oxydation de l'Al est de nature exothermique, tandis que la fusion de l'Al est endothermique. La DSC permet de mesurer ces transformations de phase. Deux échantillons sont placés dans une même enceinte : un échantillon est vide et ne subit pas de transformation de phase, il sert de référence, tandis que l'autre contient l'échantillon à analyser. L'appareil mesure ensuite la puissance électrique (en Watts) nécessaire pour maintenir une température identique pour l'échantillon et la référence. Seule l'analyse DSC permet une évaluation quantitative des chaleurs de réaction, ou enthalpies, par la mesure de différence d'énergie.

Les analyses DSC ont été effectuées sur calorimètre NETZSCH 404 F3 pegasus équipé d'un capteur DSC-C_p de type S. Les échantillons (environ 5 mg) sont placés dans un creuset en platine et Al₂O₃. La plage de température pour toutes les expériences est de température ambiante (25 °C) à 1000 °C avec une vitesse de 10 °C.min⁻¹, sous Ar.

3.11. Microscopie Electronique à Balayage (FIB) + EDX

Le microscope utilisé permet de réaliser des images de haute résolution (0,8 nm) de surfaces à l'aide des électrons rétro-diffusés par la surface. Grâce au capteur EDS, il permet également de procéder à des analyses élémentaires de celle-ci par EDX (*Energy Dispersive X-Ray spectrometry*). L'analyse EDX repose sur la mesure de l'énergie des photons X émis par l'échantillon soumis à un faisceau d'électrons : l'énergie des photons est liée à l'élément chimique qui l'a émis. Les analyses MEB ont été menées sur un microscope Helios 600i couplé à un spectromètre EDS au LAAS.

4. Synthèses chimiques et préparation des échantillons

4.1. Chapitre 2

4.1.1. Synthèse du *N,N*-Diisopropylacetamidinate de cuivre (I) : CuAmd

Suivant la procédure utilisée par Gordon *et al.*, une solution de méthyl-lithium ($1,6 \text{ mol.L}^{-1}$ dans Et_2O , 0,02 mol, 1 eq.) dans l'éther est ajoutée goutte à goutte à une solution de 1,3-diisopropylcarbodiimide (0,02 mol) dans 30 mL d' Et_2O à froid à $-30 \text{ }^\circ\text{C}$. Le mélange réactionnel est réchauffé à température ambiante et est agité pendant 4 h. La solution incolore résultante est additionnée en boîte à gants à une solution préalablement préparée de dichlorure de cuivre CuCl (1,98 g, 0,02 mol) dans 30 mL d' Et_2O . Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h à l'abri de la lumière. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite, et le solide résultant est extrait avec 75 mL de pentane qui sont ensuite filtrés en boîte à gants sur un fritté de porosité n°3. Le filtrat obtenu est de couleur jaune pâle. Enfin, ce dernier est concentré et est refroidi à $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le congélateur de la boîte à gants, ce qui conduit à l'obtention de cristaux jaune pâle avec un rendement de 30 %.

4.1.2. Synthèses de nanoparticules de CuO_{air}

X mg (x mmol) de CuAmd sont dissous dans Y mg (y mmol) d'OA et Z mL de THF (z mmol) en boîte à gants. La solution jaune est laissée pendant une durée de 30 minutes, avant d'être exposée à l'air ambiant pendant 4 jours.

Echantillon	X (mg)	x (mmol)	Y (mg)	y (mmol)	Z (mL)	z (mmol)	R(x/y/z)
S1	50,8	0,247	79,8	0,617	2	24,7	1/2/100
S2	49,4	0,240	79,3	0,614	10	125,4	1/2/500
S3	50,0	0,243	62,9	0,487	20	246,9	1/2/1000
S4	50,7	0,247	250,1	1,935	/	/	1/8
S5	50,4	0,245	261,4	2,023	2	24,7	1/8/100
S6	49,6	0,241	251,0	1,942	10	123,4	1/8/500
S7	50,0	0,243	81,5	0,631	20	246,9	1/8/1000

Tableau V-1 : Valeurs massiques et molaires expérimentales de la synthèse de nanoparticules de CuO_{air} variant les quantités d'OA et de THF.

X mg (x mmol) de CuAmd sont dissous dans Y mg (y mmol) d'OA en boîte à gants. La solution jaune est laissée pendant une durée de 30 minutes, avant d'être exposée à l'air ambiant pendant Z jours.

Echantillon	X (mg)	x (mmol)	Y (mg)	y (mmol)
30 minutes	99,8	0,486	517,3	4,003
1 heure	99,8	0,486	517,3	4,003
2 heures	100,6	0,489	514,3	3,979
3 heures	100,6	0,489	514,3	3,979
6 heures	100,6	0,489	514,3	3,979
15 heures	100,3	0,488	507,0	3,923
1 jour	100,3	0,488	507,0	3,923
2 jours	100,3	0,488	507,0	3,923
4 jours	100,5	0,489	501,2	3,878
7 jours	149,7	0,728	816,0	6,314

Tableau V-2 : Valeurs massiques et molaires expérimentales de la synthèse de nanoparticules de CuO_{air} variant la durée de l'exposition.

X mg (x mmol) de CuAmd sont dissous dans Y mg (y mmol) d'OA en boîte à gants. La solution jaune est laissée pendant une durée de Z minutes, avant d'être exposée à l'air ambiant pendant 4 jours.

Echantillon	X (mg)	x (mmol)	Y (mg)	y (mmol)
5 minutes	25,0	0,122	129,8	1,004
30 minutes	25,0	0,122	127,3	0,985
1 heure	25,0	0,122	125,7	0,973
2 heures	25,0	0,122	137,3	1,062
4 heures	25,1	0,122	132,7	1,027
1 jour	25,0	0,122	126,5	0,979

Tableau V-3 : Valeurs massiques et molaires expérimentales de la synthèse de nanoparticules de CuO_{air} variant la durée de maturation du mélange.

4.1.3. Synthèses de nanoparticules avec air synthétique, H₂O et CO₂

Hydrolyse

49,7 mg (0,247 mmol) de CuAmd sont dissous dans 259,7 mg (2,009 mmol) d'OA en boîte à gants. La solution jaune est laissée pendant une durée de 30 minutes et le pilulier contenant la solution est placé dans un réacteur fermé. Un volume de 8,77 mL d'H₂O (XX mol) est injecté. La synthèse est maintenue sous hydrolyse pendant 4 jours.

Hydrolyse et oxydation

X mg (x mmol) de CuAmd sont dissous dans Y mg (y mmol) d'OA en boîte à gants. La solution jaune est laissée pendant une durée de 30 minutes et le pilulier contenant la solution est placé dans un réacteur fermé. Une pression de 0,3 bar d'air synthétique est injectée et un volume de 180 µL d'H₂O (XX mol) est injecté dans le réacteur, placé dans un bain à T °C. La synthèse est maintenue sous air synthétique pendant 1 heure.

T (°C)	X (mg)	x (mmol)	Y (mg)	y (mmol)
10 °C	24,7	0,121	127,5	0,987
20 °C	25,2	0,123	139,0	1,076
30 °C	25,5	0,124	130,8	1,012
40 °C	25,4	0,124	130,5	1,010

Tableau V-4 : Valeurs massiques et molaires expérimentales de la synthèse de nanoparticules de CuO variant la température du milieu réactionnel.

X mg (x mmol) de CuAmd sont dissous dans Y mg (y mmol) d'OA en boîte à gants. La solution jaune est laissée pendant une durée de 30 minutes et le pilulier contenant la solution est placé dans un réacteur fermé. Une pression de 0,3 bar d'air synthétique est injectée et un volume de Z mL d'H₂O (z mol) est injecté dans le réacteur, placé dans un bain à 30 °C. La synthèse est maintenue sous air synthétique pendant 1 heure.

Z (μL)	z (mmol)	X (mg)	x (mmol)	Y (mg)	y (mmol)
18	1,0	25,2	0,123	127,4	0,986
180	10,0	25,5	0,124	130,8	1,012
360	20,0	25,5	0,124	151,2	1,170
720	40,0	25,7	0,125	133,4	1,032
1 746	97,0	25,2	0,123	137,5	1,064

Tableau V-5 : Valeurs massiques et molaires expérimentales de la synthèse de nanoparticules de CuO variant la quantité d' H_2O injectée.

Réaction avec CO_2

50,1 mg (0,244 mmol) de CuAmd sont dissous dans 251,5 mg (1,942 mmol) d'OA en boîte à gants. La solution jaune est laissée pendant une durée de 30 minutes et le pilulier contenant la solution est placé dans un réacteur fermé. Une pression de 0,3 bar de CO_2 est injectée. La synthèse est maintenue pendant 4 jours.

25,7 mg (0,125 mmol) de CuAmd sont dissous dans 129,7 mg (1 mmol) d'OA en boîte à gants. La solution jaune est laissée pendant une durée de 30 minutes et le pilulier contenant la solution est placé dans un réacteur fermé. Une pression de 0,3 bar de CO_2 et d'air synthétique sont injectées et un volume de 180 μL d' H_2O (10 mmol) sont injectées dans le réacteur, placé dans un bain à 30 °C. La synthèse est maintenue pendant 1 heure.

4.1.4. Synthèses de nanoparticules de CuO_2

X mg (x mmol) de CuAmd sont dissous dans Y mg (y mmol) d'OA en boîte à gants. La solution jaune est laissée pendant une durée de 30 minutes et le pilulier contenant la solution est placé dans un réacteur fermé. Une pression de 0,3 bar d' O_2 est injectée pendant 30 secondes avec les deux robinets ouverts pour évacuer l'Ar, puis pendant 20 secondes avec un robinet fermé. La synthèse est maintenue sous O_2 pendant 4 jours.

Echantillon	X	x	Y	y
1 heure	49,7	0,243	260,9	2,019
6 heures	50,4	0,245	259,4	2,007
15 heures	49,7	0,242	259,7	2,007
1 jour	49,7	0,242	265,4	2,054
2 jours	50,7	0,247	265,1	2,051
4 jours	50,0	0,244	253,5	1,961
7 jours	50,2	0,244	258,4	1,999

Tableau V-6 : Valeurs massiques et molaires expérimentales de la synthèse de nanoparticules de CuO₂ variant la durée de l'exposition.

4.2. Chapitre 3

4.2.1. Protocole expérimental échange de ligands

A partir d'une masse connue de nanoparticules de CuO, trois lavages à l'acétone sont effectués (centrifugation 10000 Tr.min⁻¹, 10 minutes). Les nanoparticules de CuO₂ sont lavées à partir d'acétone anhydre en boîte à gants. La poudre est séchée, pesée puis analysée en IR en mode ATR. Après lavage, les nanoparticules de CuO_{air} et de CuO₂ perdent respectivement environ 72 et 87 % de leurs masses initiales. Les nanoparticules lavées sont diluées dans un volume de toluène connu et séparées en plusieurs échantillons. Une solution de ligands est préparée dans du toluène afin d'avoir un volume total de 100 µL. La solution de ligand est ajoutée dans un des échantillons de la solution de nanoparticules lavées. Le mélange est agité pendant 1 h, puis centrifugée pendant 10 min, à 10000 Tr.min⁻¹. La poudre est récupérée, séchée puis analysée.

4.2.2. Préparation, des surfaces SiO₂ et Al₂O₃

Des substrats de Si (100) sont rincés respectivement dans du dichlorométhane, acétone et méthanol pendant 10 min dans un bain ultrasons. Afin d'avoir une surface oxydée, les substrats sont traités dans une solution Piranha (H₂SO₄ 2 : H₂O₂ 1), plongés dans un bain d'eau à 80 °C pendant 30 min. Les substrats sont ensuite séchés puis analysés en IR en mode transmission, en boîte à gants. L'alumine est ensuite déposée par ALD en salle blanche, utilisant 20 cycles de TMA et H₂O. L'épaisseur (~ 6 nm) est mesurée par un ellipsomètre. Les surfaces d'alumines sont lavées avant de les utiliser, dans du dichlorométhane, acétone et méthanol pendant 10 min dans un bain ultrasons.

4.2.3. Dépôts des nanoparticules sur les surfaces

Les nanoparticules sont déposées par spin-coating, en boîte à gants, sur les surfaces de SiO₂ ou Al₂O₃. Les nanoparticules des échantillons à l'état liquide (non lavées) sont déposées brut sur les surfaces de SiO₂ avec un cycle de 1500 Tr.min⁻¹ pendant 1 min. Les nanoparticules à l'état solide sont diluées dans du toluène sec pour avoir une solution de 5 mg.mL⁻¹, et déposées avec un cycle de 3000 Tr.min⁻¹ pendant 1 min.

4.2.4. Greffage de MDPA sur Al₂O₃

Une solution de 1 mM d'acide 12-mercaptododecylphosphonique est préparée dans 18 mL de toluène. La surface d'alumine est immergée dans la solution pendant 1 nuit, à l'abri de la lumière. La surface est ensuite rincée au toluène pendant 10 min dans un bain à ultrasons.

4.3. Chapitre 4

4.3.1. Protocole expérimental mélange Al/CuO

Suivant la stœchiométrie θ désirée, les poudres d'Al et de CuO sont pesées séparément puis introduites dans un pilulier contenant 5 mL d'hexane. Un deuxième volume d'hexane de 5 mL est versé pour nettoyer les bords du pilulier. Le pilulier contenant le mélange est placé dans un bécher rempli d'eau, et le tout est disposé dans un bain à ultrasons pendant 10 min. Le mélange est ensuite laissé reposer durant 1 jour pour permettre aux nanoparticules de sédimenter dans le fond du pilulier. Le prélèvement se fait à partir d'une seringue automatique.

4.3.2. Fonctionnalisation de CuO_{com} par l'OA

Les nanoparticules de CuO_{com} sont pesées (500 mg, 6,29 mmol) et mélangées à l'OA (18,3 mg, 0,14 mmol) durant 1 heure. Le mélange est centrifugé (8700 Tr.min⁻¹, 10 minutes) and les nanoparticules de CuO_{com}@OA sont récupérées et séchées avant caractérisation et utilisation.

4.3.3. Synthèse sans OA

75 mg (0,365 mmol) de CuAmd sont dilués dans 3 mL (0,04 mol) de THF en boîte à gants. La solution incolore est laissée pendant une durée de 30 minutes et le pilulier contenant la solution est placé dans un réacteur fermé. Une pression de 0,3 bar d'O₂ est injectée pendant 30 secondes avec les deux robinets ouverts pour évacuer l'Ar, puis pendant 20 secondes avec un robinet fermé. La synthèse est maintenue sous O₂ pendant 4 jours.

4.3.4. Synthèse avec CuMes

En boîte à gant, le précurseur CuMes est pesé (300 mg, 1,64 mmol) et mélangé au butylamine (2,16 g, 29,5 mmol). La solution est jaune trouble. Le mélange est disposé dans le même réacteur que pour les nanoparticules de CuO avec CuAmd. 0,3 bar d'O₂ est injecté, la surface de la solution se noircit. Après 4 jours, la solution récupérée en boîte à gants est noire. Le lavage de la solution se fait au méthanol (10 mL), 3 fois, par centrifugation (9000 Tr.min⁻¹, 10 min). La poudre récupérée est de couleur marron et la masse obtenue est de 114 mg. Les recuits thermiques sont effectués dans le four tubulaire, avec une rampe de température 10 °C.min⁻¹ et un palier de 15 min pour chaque recuit (250, 350 et 500 °C).

5. Spectre RMN ¹H MAS du mélange CuAmd et OA

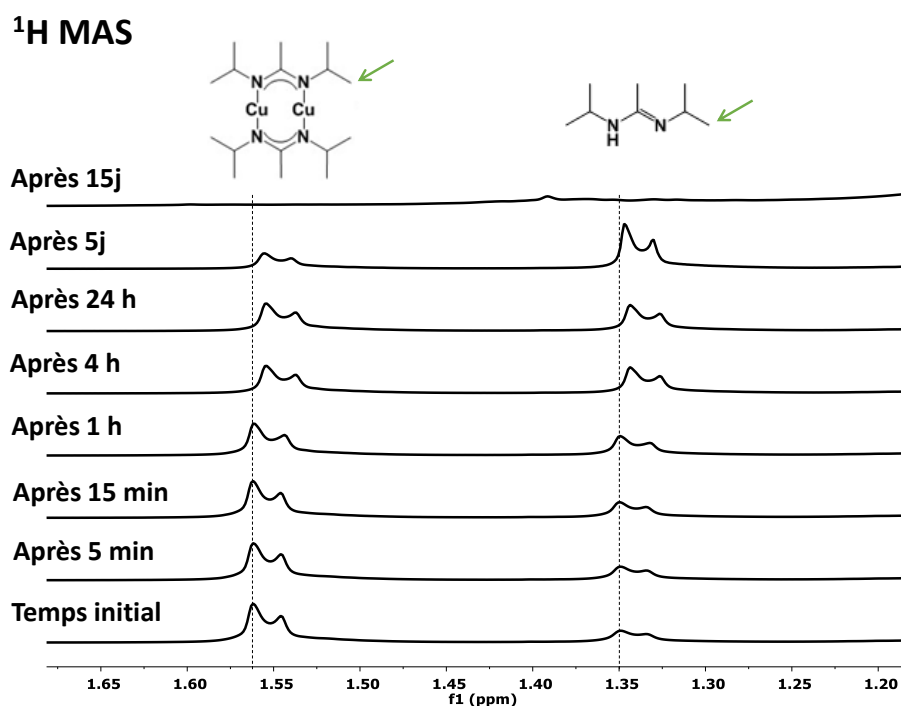


Figure V-1 : Spectre RMN ¹H MAS du mélange CuAmd et OA à différents temps de maturation. Les protons du groupe CH₃ de CuAmd et Amd sont analysés.

Temps	Aires CH ₃ CuAmd	%	Aires CH ₃ Amd	%
Initial	9703,93	100	4294,68	0
5 min	9395,88	97	4590,35	3
15 min	9229,47	95	5122,45	5
1 h	8289,12	85	5838,19	15
4 h	6971,39	72	6548,57	28
24 h	6971,39	72	6548,57	28
5 j	4097,65	42	9100,91	58
15 j	3201,45	33	8926,68	67

Tableau V-7 : Aires intégrées des signaux correspondant aux CH₃ de CuAmd et Amd en fonction des différents de maturation. Les valeurs sont normalisées selon l'aire du temps initial du CuAmd.

Nous observons sur la Figure V-1 l'évolution des signaux des CH₃ du CuAmd et de l'Amd au cours du temps de maturation. Afin de quantifier l'Amd qui se détache de CuAmd en récupérant un proton, les aires des signaux sont intégrées.

Le Tableau V-7 représente les valeurs des aires correspondantes aux CH₃ terminaux du CuAmd et Amd et les valeurs normalisées en pourcentage, selon l'aire du temps initial. L'aire diminue ou augmente légèrement durant le 1^{er} jour pour CuAmd ou Amd, respectivement. C'est à partir du 5^{ème} jour que plus de la moitié de l'Amd s'est libérée, jusqu'à ce qu'il reste environ un tiers de CuAmd après 15 jours. Nous observons également que les signaux se sont décalés à partir de 4 h de maturation. 15 jours après, un décalage d'environ 0,05 ppm est observé. Ainsi les signaux des protons après 15 jours ne sont plus à leurs positions initiales, ce qui est pris en compte pour l'intégration des aires. Le décalage proviendrait d'un changement de constante diélectrique de la solution, dû à la libération de l'Amd.

6. Spectrométrie de masse des nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂}

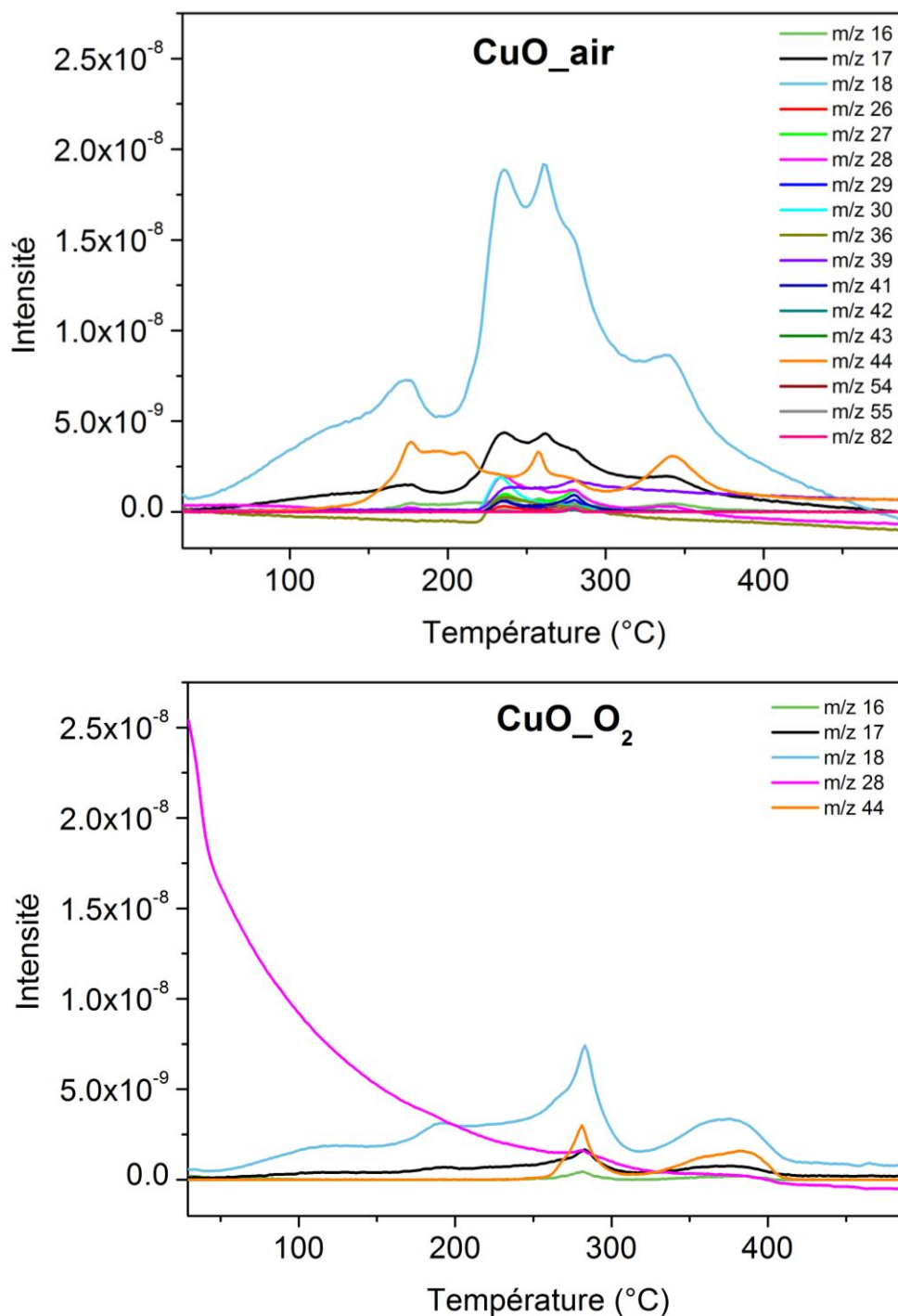


Figure V-2 : Spectres MS des nanoparticules de CuO_{air} et de CuO_{O₂} en fonction de la température.

Les m/z observés dans les spectres MS sont représentés dans le Tableau V-8.

m/z	Molécules fragments	m/z	Molécules fragments
16	CH ₃	39	C ₃ H ₃ , HC ₂ N
17	OH	41	CH ₂ =CHCH ₂ [•]
18	H ₂ O	42	CH ₂ =CHCH ₃ [•] , CH ₂ =C=O, NCO, NCNH ₂
26	CH≡CH, [•] C≡N	43	C ₃ H ₇ [•] , CH ₃ C=O [•] , CH ₂ =CH-O [•] , HCNO
27	CH ₂ =CH [•] , HC≡N	44	CO ₂
28	CO	54	CH ₂ =CH-CH=CH ₂
29	CH ₃ -CH ₂ [•] , [•] CHO	55	CH ₂ =CHCHCH ₃
30	NH ₂ -CH ₂ [•] , CH ₂ O, NO	82	CH≡C-(CH ₂) ₄
36	2 H ₂ O		

Tableau V-8 : Fragments moléculaires correspondant aux m/z observés dans les spectres MS.

7. Courbes DSC des mélanges Al/CuO à différentes stœchiométries

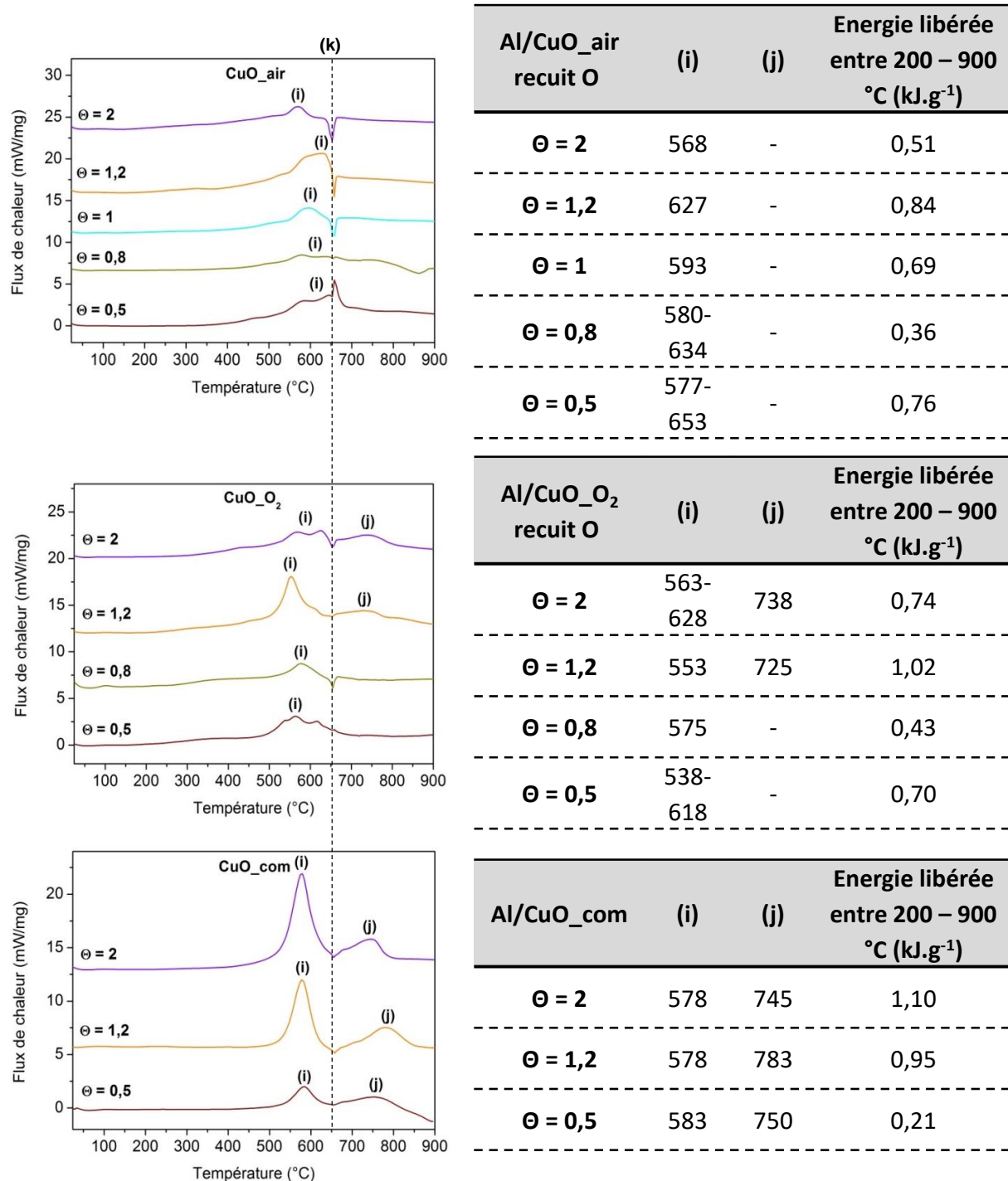


Figure V-3 : Courbes DSC des différents mélanges Al/CuO préparés selon différentes stœchiométries accompagnées de tableaux regroupant les données (températures et énergies de réaction). (k) représente la fusion de l'Al.

Références

- (1) Larangot, B. Conception, Fabrication et Caractérisation de Matrices de Micropulseurs Pyrotechniques Sur Silicium, Toulouse 3, 2004.
- (2) Rodriguez, G. A. A. Conception, Simulation et Réalisation d'un Micro Actionneur à Base de Matériau Énergétique Pour l'actionnement Microfluidique, Toulouse 3, 2008.
- (3) Taton, G. Conception et Réalisation d'un Microsystème d'initiation Pyrotechnique Intelligent et Sécurisé Pour Applications Spatiales, Toulouse 3, 2013.
- (4) Glavier, L. Conception et Développement d'un Micro Détonateur Électrique Intégrant Des Nanothermites Pour l'amorçage Par Impact d'explosifs Secondaires. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2017.
- (5) Armstrong, R. W.; Baschung, B.; Booth, D. W.; Samirant, M. Enhanced Propellant Combustion with Nanoparticles. *Nano Lett.* **2003**, 3 (2), 253–255.
- (6) Rossi, C.; Estève, A. Micropyrotechnics, a New Technology for Making Energetic Microsystems: Review and Prospective. *Sens. Actuator A-Phys.* **2005**, 120 (2), 297–310.
- (7) Petrantoni, M. Nanomatériaux Énergétiques Sur Puce : Élaboration, Modélisation et Caractérisation, Toulouse 3, 2010.
- (8) Bahrami, M. Mohammadmahdi Bahrami , Nanothermite Multicouche Al/CuO, Caractérisation et Application, Toulouse 3, 2013.
- (9) Nicollet, A. De l'étude de l'initiation de Nanolaminés Réactifs Al/CuO Par Point Chaud à l'intégration de PyroMEMS Pour La Sécurité, Toulouse 3, 2018.
- (10) Séverac, F.; Alphonse, P.; Estève, A.; Bancaud, A.; Rossi, C. High-Energy Al/CuO Nanocomposites Obtained by DNA-Directed Assembly. *Advanced Functional Materials* **2012**, 22 (2), 323–329.
- (11) Calais, T. Exploration Des Nanotechnologies ADN Pour l'auto-Assemblage de Nanoparticules d'aluminium et d'oxyde de Cuivre : Application à La Synthèse de Matériaux Énergétiques. thesis, Toulouse, INPT, 2017.
- (12) Amiens, C.; Chaudret, B.; Ciuculescu-Pradines, D.; Collière, V.; Fajerweg, K.; Fau, P.; Kahn, M.; Maisonnat, A.; Soulantica, K.; Philippot, K. Organometallic Approach for the Synthesis of Nanostructures. *New Journal of Chemistry* **2013**, 37 (11), 3374–3401.
- (13) Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M.-J. Ligand-Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Organization, and Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (31), 7584–7593.

- (14) Monge, M.; Kahn, M. L.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. Room-Temperature Organometallic Synthesis of Soluble and Crystalline ZnO Nanoparticles of Controlled Size and Shape. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (43), 5321–5324.
- (15) Kahn, M. L.; Monge, M.; Collière, V.; Senocq, F.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. Size- and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles: A New Organometallic Synthetic Method. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (3), 458–468.
- (16) Kahn, M. L.; Glaria, A.; Pages, C.; Monge, M.; Macary, L. S.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. Organometallic Chemistry: An Alternative Approach towards Metal Oxide Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (24), 4044–4060.
- (17) Nayral, C.; Ould-Ely, T.; Maisonnat, A.; Chaudret, B.; Fau, P.; Lescouzères, L.; Peyre-Lavigne, A. A Novel Mechanism for the Synthesis of Tin /Tin Oxide Nanoparticles of Low Size Dispersion and of Nanostructured SnO₂ for the Sensitive Layers of Gas Sensors - Nayral. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (1), 61–63.
- (18) Nayral, C.; Viala, E.; Fau, P.; Senocq, F.; Jumas, J.-C.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. Synthesis of Tin and Tin Oxide Nanoparticles of Low Size Dispersivity for Application in Gas Sensing. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6* (22), 4082–4090.
- (19) Chaalane, A. Microsystème de propulsion a propergol solide sur silicium: application au controle d'assiette de micro-drone, Toulouse 3, 2009.
- (20) Goldschmidt, H. Verfahren Zur Herstellung von Metallen Oder Metalloiden Oder Legierungen Derselben. ('Process for the Production of Metals or Metalloids or Alloys of the Same'). 96317, 1895.
- (21) Fischer, S. H.; Grubelich, M. C. *Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals*; SAND-98-1176C; CONF-980728-; Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US), 1998.
- (22) Aumann, C. E.; Skofronick, G. L.; Martin, J. A. Oxidation Behavior of Aluminum Nanopowders. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **1995**, *13* (3), 1178–1183.
- (23) Eckert, J.; Holzer, J. C.; Ahn, C. C.; Fu, Z.; Johnson, W. L. Melting Behavior of Nanocrystalline Aluminum Powders. *Nanostructured Materials* **1993**, *2* (4), 407–413. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90183-C](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90183-C).
- (24) Spitzer, D.; Comet, M.; Moeglin, J.-P.; Stechele, E.; Werner, U.; Suma, Y. Synthesis and Investigation of the Reactivity of Nano Thermite Mixtures: 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, DE, June 27 - June 30, 2006. *7th Int. Ann. Conf. ICT* **2006**, No. (Energetic Materials), 117/1-117/10.

- (25) Granier, J. J.; Pantoya, M. L. Laser Ignition of Nanocomposite Thermites. *Combustion and Flame* **2004**, *138* (4), 373–383.
- (26) Piercey, D. G.; Klapötke, T. M. Nanoscale Aluminum - Metal Oxide (Thermite) Reactions for Application in Energetic Materials. *Central European Journal of Energetic Materials* **2010**, *7* (2), 115–129.
- (27) Weismiller, M. R.; Malchi, J. Y.; Lee, J. G.; Yetter, R. A.; Foley, T. J. Effects of Fuel and Oxidizer Particle Dimensions on the Propagation of Aluminum Containing Thermites. *Proceedings of the Combustion Institute* **2011**, *33* (2), 1989–1996.
- (28) André, B.; Coulet, M.-V.; Esposito, P.-H.; Rufino, B.; Denoyel, R. High-Energy Ball Milling to Enhance the Reactivity of Aluminum Nanopowders. *Materials Letters* **2013**, *110*, 108–110.
- (29) Jiang, A.; Wang, F.; Xia, D.; Li, M.; Qiang, L.; Zhu, Z.; Wang, P.; Fan, R.; Lin, K.; Yang, Y. Aluminum Nanoparticles Manufactured Using a Ball-Milling Method with Ammonium Chloride as a Grinding Aid: Achieving Energy Release at Low Temperature. *New J. Chem.* **2019**, *43* (4), 1851–1856.
- (30) Jouet, R. J.; Warren, A. D.; Rosenberg, D. M.; Bellitto, V. J.; Park, K.; Zachariah, M. R. Surface Passivation of Bare Aluminum Nanoparticles Using Perfluoroalkyl Carboxylic Acids. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (11), 2987–2996.
- (31) Wang, J.; Qiao, Z.; Yang, Y.; Shen, J.; Long, Z.; Li, Z.; Cui, X.; Yang, G. Core–Shell Al-Polytetrafluoroethylene (PTFE) Configurations to Enhance Reaction Kinetics and Energy Performance for Nanoenergetic Materials. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (1), 279–284.
- (32) Shende, R.; Subramanian, S.; Hasan, S.; Apperson, S.; Thiruvengadathan, R.; Gangopadhyay, K.; Gangopadhyay, S.; Redner, P.; Kapoor, D.; Nicolich, S.; et al. Nanoenergetic Composites of CuO Nanorods, Nanowires, and Al-Nanoparticles. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2008**, *33* (2), 122–130.
- (33) Ahn, J. Y.; Kim, J. H.; Kim, J. M.; Lee, D. W.; Park, J. K.; Lee, D.; Kim, S. H. Combustion Characteristics of High-Energy Al/CuO Composite Powders: The Role of Oxidizer Structure and Pellet Density. *Powder Technology* **2013**, *241*, 67–73.
- (34) Wang, H.; Jian, G.; Egan, G. C.; Zachariah, M. R. Assembly and Reactive Properties of Al/CuO Based Nanothermite Microparticles. *Combustion and Flame* **2014**, *161* (8), 2203–2208.
- (35) Cheng, J. L.; Hng, H. H.; Lee, Y. W.; Du, S. W.; Thadhani, N. N. Kinetic Study of Thermal- and Impact-Initiated Reactions in Al–Fe₂O₃ Nanothermite. *Combustion and Flame* **2010**, *157* (12), 2241–2249.

- (36) Zhang, W.; Yin, B.; Shen, R.; Ye, J.; Thomas, J. A.; Chao, Y. Significantly Enhanced Energy Output from 3D Ordered Macroporous Structured Fe₂O₃/Al Nanothermite Film. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (2), 239–242.
- (37) Qin, L.; Yan, N.; Li, J.; Hao, H.; Zhao, F.; Feng, H. Enhanced Energy Performance from Core–Shell Structured Al@Fe₂O₃ Nanothermite Fabricated by Atomic Layer Deposition. *RSC Adv.* **2017**, *7* (12), 7188–7197.
- (38) Glavier, L.; Taton, G.; Ducéré, J.-M.; Baijot, V.; Pinon, S.; Calais, T.; Estève, A.; Djafari Rouhani, M.; Rossi, C. Nanoenergetics as Pressure Generator for Nontoxic Impact Primers: Comparison of Al/Bi₂O₃, Al/CuO, Al/MoO₃ Nanothermites and Al/PTFE - ScienceDirect. *Combustion and Flame* **2015**, *162* (5), 1813–1820.
- (39) Lee, K.; Kim, D.; Shim, J.; Bae, S.; Shin, D. J.; Trembl, B. E.; Yoo, J.; Hanrath, T.; Kim, W. D.; Lee, D. C. Formation of Cu Layer on Al Nanoparticles during Thermite Reaction in Al/CuO Nanoparticle Composites: Investigation of off-Stoichiometry Ratio of Al and CuO Nanoparticles for Maximum Pressure Change. *Combustion and Flame* **2015**, *162* (10), 3823–3828.
- (40) Malchi, J. Y.; Foley, T. J.; Yetter, R. A. Electrostatically Self-Assembled Nanocomposite Reactive Microspheres. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (11), 2420–2423.
- (41) Zhang, T.; Ma, Z.; Li, G.; Luo, Y. A New Strategy for the Fabrication of High Performance Reactive Microspheres via Energetic Polyelectrolyte Assembly. *RSC Adv.* **2017**, *7* (2), 904–913.
- (42) Thiruvengadathan, R.; Chung, S. W.; Basuray, S.; Balasubramanian, B.; Staley, C. S.; Gangopadhyay, K.; Gangopadhyay, S. A Versatile Self-Assembly Approach toward High Performance Nanoenergetic Composite Using Functionalized Graphene. *Langmuir* **2014**, *30* (22), 6556–6564.
- (43) Tao, Y.; Zhang, J.; Yang, Y.; Wu, H.; Hu, L.; Dong, X.; Lu, J.; Guo, S. Metastable Intermolecular Composites of Al and CuO Nanoparticles Assembled with Graphene Quantum Dots. *RSC Adv.* **2017**, *7* (3), 1718–1723.
- (44) Calais, T.; Bourrier, D.; Bancaud, A.; Chabal, Y.; Estève, A.; Rossi, C. DNA Grafting and Arrangement on Oxide Surfaces for Self-Assembly of Al and CuO Nanoparticles. *Langmuir* **2017**, *33* (43), 12193–12203.
- (45) Calais, T.; Bancaud, A.; Estève, A.; Rossi, C. Correlation between DNA Self-Assembly Kinetics, Microstructure, and Thermal Properties of Tunable Highly Energetic Al–CuO Nanocomposites for Micropyrotechnic Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (9), 4716–4725.

- (46) Zhang, T.; Wang, Z.; Li, G.; Luo, Y. Tuning the Reactivity of Al/Fe₂O₃ Nanoenergetic Materials via an Approach Combining Soft Template Self-Assembly with Sol–Gel Process Process. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *230*, 1–7.
- (47) Zhang, Q.; Zhang, K.; Xu, D.; Yang, G.; Huang, H.; Nie, F.; Liu, C.; Yang, S. CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications. *Progress in Materials Science* **2014**, *60*, 208–337.
- (48) Zoolfakar, A. S.; Rani, R. A.; Morfa, A. J.; O’Mullane, A. P.; Kalantar-zadeh, K. Nanostructured Copper Oxide Semiconductors: A Perspective on Materials, Synthesis Methods and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (27), 5247–5270.
- (49) Rehman, S.; Mumtaz, A.; Hasanain, S. K. Size Effects on the Magnetic and Optical Properties of CuO Nanoparticles. *J Nanopart Res* **2011**, *13* (6), 2497–2507.
- (50) Anandan, S.; Wen, X.; Yang, S. Room Temperature Growth of CuO Nanorod Arrays on Copper and Their Application as a Cathode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *93* (1), 35–40.
- (51) Zhang, J.; Wang, J.; Fu, Y.; Zhang, B.; Xie, Z. Sonochemistry-Synthesized CuO Nanoparticles as an Anode Interfacial Material for Efficient and Stable Polymer Solar Cells. *RSC Adv.* **2015**, *5* (36), 28786–28793.
- (52) Kim, J.-H.; Katoch, A.; Choi, S.-W.; Kim, S. S. Growth and Sensing Properties of Networked P-CuO Nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *212*, 190–195.
- (53) Kim, H.; Jin, C.; Park, S.; Kim, S.; Lee, C. H₂S Gas Sensing Properties of Bare and Pd-Functionalized CuO Nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, *161* (1), 594–599.
- (54) Breedon, M.; Zhuiykov, S.; Miura, N. The Synthesis and Gas Sensitivity of CuO Micro-Dimensional Structures Featuring a Stepped Morphology. *Materials Letters* **2012**, *82*, 51–53.
- (55) Hansen, B. J.; Kouklin, N.; Lu, G.; Lin, I.-K.; Chen, J.; Zhang, X. Transport, Analyte Detection, and Opto-Electronic Response of p-Type CuO Nanowires. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (6), 2440–2447.
- (56) Zhu, G.; Xu, H.; Xiao, Y.; Liu, Y.; Yuan, A.; Shen, X. Facile Fabrication and Enhanced Sensing Properties of Hierarchically Porous CuO Architectures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (2), 744–751.

- (57) Volanti, D. P.; Felix, A. A.; Orlandi, M. O.; Whitfield, G.; Yang, D.-J.; Longo, E.; Tuller, H. L.; Varela, J. A. The Role of Hierarchical Morphologies in the Superior Gas Sensing Performance of CuO-Based Chemiresistors. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23* (14), 1759–1766.
- (58) Jońca, J.; Ryzhikov, A.; Fajerweg, K.; Kahn, M. L.; Chaudret, B.; Chapelle, A.; Menini, P.; Fau, P. A Novel SnO₂ Sensor and Its Selectivity Improvement with Catalytic Filter. *Procedia Engineering* **2014**, *87*, 923–926.
- (59) Jońca, J.; Ryzhikov, A.; Kahn, M. L.; Fajerweg, K.; Chapelle, A.; Menini, P.; Fau, P. SnO₂ “Russian Doll” Octahedra Prepared by Metalorganic Synthesis: A New Structure for Sub-Ppm CO Detection. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (29), 10127–10135.
- (60) Jońca, J.; Ryzhikov, A.; Kahn, M. L.; Fajerweg, K.; Chaudret, B.; Chapelle, A.; Menini, P.; Fau, P. Shape-Controlled ZnO Nanostructures for Gas Sensing Applications. *Procedia Engineering* **2014**, *87*, 907–910.
- (61) Jońca, J.; Ryzhikov, A.; Palussière, S.; Esvan, J.; Fajerweg, K.; Menini, P.; Kahn, M. L.; Fau, P. Organometallic Synthesis of CuO Nanoparticles: Application in Low-Temperature CO Detection. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (19), 2658–2665.
- (62) Lingmin, Y.; Xinhui, F.; Lijun, Q.; Lihe, M.; Wen, Y. Dependence of Morphologies for SnO₂ Nanostructures on Their Sensing Property. *Applied Surface Science* **2011**, *257* (7), 3140–3144.
- (63) Fernández-García, M.; Martínez-Arias, A.; Hanson, J. C.; Rodriguez, J. A. Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (9), 4063–4104.
- (64) Tiwari, J. N.; Tiwari, R. N.; Kim, K. S. Zero-Dimensional, One-Dimensional, Two-Dimensional and Three-Dimensional Nanostructured Materials for Advanced Electrochemical Energy Devices. *Progress in Materials Science* **2012**, *57* (4), 724–803.
- (65) Jiang, T.; Wang, Y.; Meng, D.; Wu, X.; Wang, J.; Chen, J. Controllable Fabrication of CuO Nanostructure by Hydrothermal Method and Its Properties. *Applied Surface Science* **2014**, *311*, 602–608.
- (66) Wang, C.; Zeng, W.; Zhang, H.; Li, Y.; Chen, W.; Wang, Z. Synthesis and Growth Mechanism of CuO Nanostructures and Their Gas Sensing Properties. *J Mater Sci: Mater Electron* **2014**, *25* (5), 2041–2046.
- (67) Cao, M.; Hu, C.; Wang, Y.; Guo, Y.; Guo, C.; Wang, E. A Controllable Synthetic Route to Cu, Cu₂O, and CuO Nanotubes and Nanorods. *Chem. Commun.* **2003**, *0* (15), 1884–1885.

- (68) Zhu, J.; Bi, H.; Wang, Y.; Wang, X.; Yang, X.; Lu, L. CuO Nanocrystals with Controllable Shapes Grown from Solution without Any Surfactants. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *109* (1), 34–38.
- (69) Kumar, R. V.; Diamant, Y.; Gedanken, A. Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (8), 2301–2305.
- (70) Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**, *90* (1), 33–72.
- (71) INSTITUT DE CHIMIE ET DES MATERIAUX PARIS-EST- UMR 7182 - Principe du procédé sol-gel <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article1435> (accessed Jun 12, 2019).
- (72) Siddiqui, H.; Parra, M. R.; Haque, F. Z. Optimization of Process Parameters and Its Effect on Structure and Morphology of CuO Nanoparticle Synthesized via the Sol-gel Technique. *J Sol-Gel Sci Technol* **2018**, *87* (1), 125–135.
- (73) Yamanaka, T.; Masumori, K.; Ishikawa, R.; Ueno, K.; Shirai, H. Role of Isopropyl Alcohol Solvent in the Synthesis of Organic-Inorganic Halide $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{Pb}_x\text{Br}_{3-x}$ Perovskite Thin Films by a Two-Step Method. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (44), 25371–25377.
- (74) Beverskog, B.; Puigdomenech, I. Revised Pourbaix Diagrams for Copper at 25 to 300°C. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (10), 3476–3483.
- (75) Coppel, Y.; Spataro, G.; Pagès, C.; Chaudret, B.; Maisonnat, A.; Kahn, M. L. Full Characterization of Colloidal Solutions of Long-Alkyl-Chain-Amine-Stabilized ZnO Nanoparticles by NMR Spectroscopy: Surface State, Equilibria, and Affinity. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18* (17), 5384–5393.
- (76) Pagès, C.; Coppel, Y.; Kahn, M. L.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. Self-Assembly of ZnO Nanocrystals in Colloidal Solutions. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (13), 2334–2344.
- (77) Zhao, Z. Systèmes Hybrides : De La Nanoparticule Aux Gels. thesis, Toulouse 3, 2017.
- (78) Barrière, C.; Piettre, K.; Latour, V.; Margeat, O.; Turrin, C.-O.; Chaudret, B.; Fau, P. Ligand Effects on the Air Stability of Copper Nanoparticles Obtained from Organometallic Synthesis. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (5), 2279–2285.
- (79) Galaria, A.; Cure, J.; Piettre, K.; Coppel, Y.; Turrin, C.-O.; Chaudret, B.; Fau, P. Deciphering Ligands' Interaction with Cu and Cu₂O Nanocrystal Surfaces by NMR Solution Tools. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (3), 1169–1178.
- (80) Cure, J.; Galaria, A.; Collière, V.; Fazzini, P.-F.; Mlayah, A.; Chaudret, B.; Fau, P. Remarkable Decrease in the Oxidation Rate of Cu Nanocrystals Controlled by Alkylamine Ligands. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (9), 5253–5260.

- (81) Kislyuk, V. V.; Dimitriev, O. P. Nanorods and Nanotubes for Solar Cells. **2008**, *8*, 131–148.
- (82) Song, M.-K.; Park, S.; Alamgir, F. M.; Cho, J.; Liu, M. Nanostructured Electrodes for Lithium-Ion and Lithium-Air Batteries: The Latest Developments, Challenges, and Perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2011**, *72* (11), 203–252.
- (83) Zhang, X.; Shi, W.; Zhu, J.; Kharistal, D. J.; Zhao, W.; Lalia, B. S.; Hng, H. H.; Yan, Q. High-Power and High-Energy-Density Flexible Pseudocapacitor Electrodes Made from Porous CuO Nanobelts and Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2011**, *5* (3), 2013–2019.
- (84) Choi, K. J.; Jang, H. W. One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing Materials: Review and Issues. *Sensors* **2010**, *10* (4), 4083–4099.
- (85) Wang, S. B.; Hsiao, C. H.; Chang, S. J.; Lam, K. T.; Wen, K. H.; Hung, S. C.; Young, S. J.; Huang, B. R. A CuO Nanowire Infrared Photodetector. *Sensors and Actuators A: Physical* **2011**, *171* (2), 207–211.
- (86) Zhou, K.; Wang, R.; Xu, B.; Li, Y. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of CuO Nanocrystals with Various Shapes. *Nanotechnology* **2006**, *17* (15), 3939–3943.
- (87) Coppel, Y.; Spataro, G.; Collière, V.; Chaudret, B.; Mingotaud, C.; Maisonnat, A.; Kahn, M. L. Self-Assembly of ZnO Nanoparticles – An NMR Spectroscopic Study. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012* (16), 2691–2699.
- (88) Kahn, M. L.; Cardinal, T.; Bousquet, B.; Monge, M.; Jubera, V.; Chaudret, B. Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Nanorods Synthesized Using an Organometallic Method. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (11), 2392–2397.
- (89) Spataro, G.; Champouret, Y.; Florian, P.; Coppel, Y.; L. Kahn, M. Multinuclear Solid-State NMR Study: A Powerful Tool for Understanding the Structure of ZnO Hybrid Nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20* (18), 12413–12421.
- (90) Glaria, A.; Kahn, M. L.; Falqui, A.; Lecante, P.; Collière, V.; Respaud, M.; Chaudret, B. An Organometallic Approach for Very Small Maghemite Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (14), 2035–2041.
- (91) Glaria, A.; Kahn, M. L.; Lecante, P.; Barbara, B.; Chaudret, B. Fe_{1-y}O Nanoparticles: Organometallic Synthesis and Magnetic Properties. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (5), 776–780.
- (92) Cure, J.; Coppel, Y.; Dammak, T.; Fazzini, P. F.; Mlayah, A.; Chaudret, B.; Fau, P. Monitoring the Coordination of Amine Ligands on Silver Nanoparticles Using NMR and SERS. *Langmuir* **2015**, *31* (4), 1362–1367.

- (93) Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J.-S.; Gordon, R. G. Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (24), 7951–7958.
- (94) Lee, B.; Choi, K. J.; Hande, A.; Kim, M. J.; Wallace, R. M.; Kim, J.; Senzaki, Y.; Shenai, D.; Li, H.; Rousseau, M.; et al. A Novel Thermally-Stable Zirconium Amidinate ALD Precursor for ZrO₂ Thin Films. *Microelectronic Engineering* **2009**, *86* (3), 272–276.
- (95) Sinsersuksakul, P.; Heo, J.; Noh, W.; Hock, A. S.; Gordon, R. G. Atomic Layer Deposition of Tin Monosulfide Thin Films. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1* (6), 1116–1125.
- (96) Blanquart, T.; Niinistö, J.; Gavagnin, M.; Longo, V.; Pallem, V. R.; Dussarrat, C.; Ritala, M.; Leskelä, M. Novel Heteroleptic Precursors for Atomic Layer Deposition of TiO₂. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (17), 3420–3424.
- (97) Mouat, A. R.; Mane, A. U.; Elam, J. W.; Delferro, M.; Marks, T. J.; Stair, P. C. Volatile Hexavalent Oxo-Amidinate Complexes: Molybdenum and Tungsten Precursors for Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (6), 1907–1919.
- (98) Bochkarev, M. N.; Maleev, A. A.; Balashova, T. V.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Efimova, Y. A.; Petrov, B. I.; Ilichev, V. A. Methyl- and Propylacetamidinates of Lanthanides: Structures, Catalytic and Some Physical Properties. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361* (8), 2533–2539.
- (99) Li, Z.; Barry, S. T.; Gordon, R. G. Synthesis and Characterization of Copper(I) Amidinates as Precursors for Atomic Layer Deposition (ALD) of Copper Metal. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (6), 1728–1735.
- (100) Debouttière, P.-J.; Coppel, Y.; Behra, P.; Chaudret, B.; Fajerweg, K. One-Pot Organometallic Synthesis of Well-Controlled Gold Nanoparticles by Gas Reduction of Au(I) Precursor: A Spectroscopic NMR Study. *Gold Bull* **2013**, *46* (4), 291–298.
- (101) Moreno, M.; Kissell, L. N.; Jasinski, J. B.; Zamborini, F. P. Selectivity and Reactivity of Alkylamine- and Alkanethiolate-Stabilized Pd and PdAg Nanoparticles for Hydrogenation and Isomerization of Allyl Alcohol. *ACS Catal.* **2012**, *2* (12), 2602–2613.
- (102) ImageJ <https://imagej.nih.gov/ij/> (accessed May 10, 2019).
- (103) Zhao, Z.; Zheng, Z.; Roux, C.; Delmas, C.; Marty, J.-D.; Kahn, M. L.; Mingotaud, C. Importance of the Correlation between Width and Length in the Shape Analysis of Nanorods: Use of a 2D Size Plot To Probe Such a Correlation. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (35), 12424–12429.

- (104) Leontidis, E.; Kleitou, K.; Kyprianidou-Leodidou, T.; Bekiari, V.; Lianos, P. Gold Colloids from Cationic Surfactant Solutions. 1. Mechanisms That Control Particle Morphology. *Langmuir* **2002**, *18* (9), 3659–3668.
- (105) Zhao, Z.; Coppel, Y.; Fitremann, J.; Fau, P.; Roux, C.; Lepetit, C.; Lecante, P.; Marty, J.-D.; Mingotaud, C.; Kahn, M. L. Mixing Time between Organometallic Precursor and Ligand: A Key Parameter Controlling ZnO Nanoparticle Size and Shape and Processable Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (24), 8959–8967.
- (106) Zheng, Z.; Butynska, R.; Serrano, C. V.; Marty, J.-D.; Mingotaud, C.; Kahn, M. L. One-Step Synthesis of Hybrid Liquid–Crystal ZnO Nanoparticles: Existence of a Critical Temperature Associated with the Anisotropy of the Nanoparticles. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (44), 15614–15618.
- (107) Mani, F.; Peruzzini, M.; Stoppioni, P. CO₂ Absorption by Aqueous NH₃ Solutions: Speciation of Ammonium Carbamate, Bicarbonate and Carbonate by a ¹³C NMR Study. *Green Chem.* **2006**, *8* (11), 995–1000.
- (108) McCann, N.; Phan, D.; Wang, X.; Conway, W.; Burns, R.; Attalla, M.; Puxty, G.; Maeder, M. Kinetics and Mechanism of Carbamate Formation from CO₂(Aq), Carbonate Species, and Monoethanolamine in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (17), 5022–5029.
- (109) Hadri, N. E. Captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines: Relations structures/propriétés établies par une approche Expérimentation Haut Débit (E.H.D.). 279.
- (110) Srikanth, C. S.; Chuang, S. S. C. Infrared Study of Strongly and Weakly Adsorbed CO₂ on Fresh and Oxidatively Degraded Amine Sorbents. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (18), 9196–9205.
- (111) George, M.; Weiss, R. G. Chemically Reversible Organogels via “Latent” Gelators. Aliphatic Amines with Carbon Dioxide and Their Ammonium Carbamates. *Langmuir* **2002**, *18* (19), 7124–7135.
- (112) Testud, F.; Grillet, J.-P. Insecticides organophosphorés, carbamates, pyréthriinoïdes de synthèse et divers. */data/traites/in/16-44508/* **2007**.
- (113) Belman, N.; Israelachvili, J. N.; Li, Y.; Safinya, C. R.; Bernstein, J.; Golan, Y. Reaction of Alkylamine Surfactants with Carbon Dioxide: Relevance to Nanocrystal Synthesis. *Nano Lett.* **2009**, *9* (5), 2088–2093.
- (114) Hellström, A.-K.; Bordes, R. Reversible Flocculation of Nanoparticles by a Carbamate Surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *536*, 722–727.

- (115) Borgohain, K.; Singh, J. B.; Rama Rao, M. V.; Shripathi, T.; Mahamuni, S. Quantum Size Effects in CuO Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (16), 11093–11096.
- (116) Coppel, Y.; Spataro, G.; Pagès, C.; Chaudret, B.; Maisonnat, A.; Kahn, M. L. Full Characterization of Colloidal Solutions of Long-Alkyl-Chain-Amine-Stabilized ZnO Nanoparticles by NMR Spectroscopy: Surface State, Equilibria, and Affinity. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18* (17), 5384–5393.
- (117) Dudley, R. J.; Hathaway, B. J.; Hodgson, P. G.; Mulcahy, J. K.; Tomlinson, A. A. G. A Correlation of the Copper-Nitrogen Bond-Lengths, Infrared Spectra and Electronic Spectra of Some Axial Tetraammines and Pentaammines of the Copper(II) Ion. *J. inorg. nucl. Chem.* **1974**, *36*, 1947–1950.
- (118) Calandra, P.; Mandanici, A.; Liveri, V. T. Self-Assembly in Surfactant-Based Mixtures Driven by Acid–Base Reactions: Bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid–n-Octylamine Systems. *RSC Adv.* **2013**, *3* (15), 5148–5155.
- (119) Bacsik, Z.; Ahlsten, N.; Ziadi, A.; Zhao, G.; Garcia-Bennett, A. E.; Martín-Matute, B.; Hedin, N. Mechanisms and Kinetics for Sorption of CO₂ on Bicontinuous Mesoporous Silica Modified with N-Propylamine. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 11118–11128.
- (120) Danon, A.; Stair, P. C.; Weitz, E. FTIR Study of CO₂ Adsorption on Amine-Grafted SBA-15: Elucidation of Adsorbed Species. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (23), 11540–11549.
- (121) Bacsik, Z.; Hedin, N. Effects of Carbon Dioxide Captured from Ambient Air on the Infrared Spectra of Supported Amines. *Vibrational Spectroscopy* **2016**, *87*, 215–221.
- (122) Yu, J.; Chuang, S. S. C. The Structure of Adsorbed Species on Immobilized Amines in CO₂ Capture: An in Situ IR Study. *Energy Fuels* **2016**, *30* (9), 7579–7587.
- (123) Holt, B. von; Kudera, S.; Weiss, A.; Schrader, T. E.; Manna, L.; Parak, W. J.; Braun, M. Ligand Exchange of CdSe Nanocrystals Probed by Optical Spectroscopy in the Visible and Mid-IR. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (23), 2728–2732.
- (124) Cooper, J. K.; Franco, A. M.; Gul, S.; Corrado, C.; Zhang, J. Z. Characterization of Primary Amine Capped CdSe, ZnSe, and ZnS Quantum Dots by FT-IR: Determination of Surface Bonding Interaction and Identification of Selective Desorption. *Langmuir* **2011**, *27* (13), 8486–8493.
- (125) Anderson, N. C.; Hendricks, M. P.; Choi, J. J.; Owen, J. S. Ligand Exchange and the Stoichiometry of Metal Chalcogenide Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Facile Metal-Carboxylate Displacement and Binding. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (49), 18536–18548.
- (126) Lattuada, M.; Hatton, T. A. Functionalization of Monodisperse Magnetic Nanoparticles. *Langmuir* **2007**, *23* (4), 2158–2168.

- (127) Carageorgheopol, A.; Chechik, V. Mechanistic Aspects of Ligand Exchange in Au Nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (33), 5029–5041.
- (128) Basiruddin, S.; Saha, A.; Pradhan, N.; Jana, N. R. Advances in Coating Chemistry in Deriving Soluble Functional Nanoparticle. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (25), 11009–11017.
- (129) Brown, L. O.; Hutchison, J. E. Controlled Growth of Gold Nanoparticles during Ligand Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (4), 882–883.
- (130) Warner, M. G.; Reed, S. M.; Hutchison, J. E. Small, Water-Soluble, Ligand-Stabilized Gold Nanoparticles Synthesized by Interfacial Ligand Exchange Reactions. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (11), 3316–3320.
- (131) Sharma, R.; Holland, G. P.; Solomon, V. C.; Zimmermann, H.; Schiffenhaus, S.; Amin, S. A.; Buttry, D. A.; Yarger, J. L. NMR Characterization of Ligand Binding and Exchange Dynamics in Triphenylphosphine-Capped Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (37), 16387–16393.
- (132) Pensa, E.; Cortés, E.; Corthey, G.; Carro, P.; Vericat, C.; Fonticelli, M. H.; Benítez, G.; Rubert, A. A.; Salvarezza, R. C. The Chemistry of the Sulfur–Gold Interface: In Search of a Unified Model. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (8), 1183–1192.
- (133) Vericat, C.; Vela, M. E.; Corthey, G.; Pensa, E.; Cortés, E.; Fonticelli, M. H.; Ibañez, F.; Benitez, G. E.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals: A Review Article on Sulfur-Metal Chemistry and Surface Structures. *RSC Adv.* **2014**, *4* (53), 27730–27754.
- (134) Feng, Y.; Teo, W.-K.; Siow, K.-S.; Gao, Z.; Tan, K.-L.; Hsieh, A.-K. Corrosion Protection of Copper by a Self-Assembled Monolayer of Alkanethiol. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (1), 55–64.
- (135) Hutt, D. A.; Liu, C. Oxidation Protection of Copper Surfaces Using Self-Assembled Monolayers of Octadecanethiol. *Applied Surface Science* **2005**, *252* (2), 400–411.
- (136) Wang, Y.; Im, J.; Soares, J. W.; Steeves, D. M.; Whitten, J. E. Thiol Adsorption on and Reduction of Copper Oxide Particles and Surfaces. *Langmuir* **2016**, *32* (16), 3848–3857.
- (137) Bullen, C.; Mulvaney, P. The Effects of Chemisorption on the Luminescence of CdSe Quantum Dots. *Langmuir* **2006**, *22* (7), 3007–3013.
- (138) Li, K.; Xue, D. Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11332–11337.

- (139) Boyd, R. J.; Edgecombe, K. E. Atomic and Group Electronegativities from the Electron-Density Distributions of Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (13), 4182–4186.
- (140) Andrew, C. R.; Yeom, H.; Valentine, J. S.; Karlsson, B. G.; van Pouderoyen, G.; Canters, G. W.; Loehr, T. M.; Sanders-Loehr, J.; Bonander, N. Raman Spectroscopy as an Indicator of Cu-S Bond Length in Type 1 and Type 2 Copper Cysteinate Proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (25), 11489–11498.
- (141) Sung, M. M.; Sung, K.; Kim, C. G.; Lee, S. S.; Kim, Y. Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Oxidized Copper Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (10), 2273–2277.
- (142) Calderón, C. A.; Ojeda, C.; Macagno, V. A.; Paredes-Olivera, P.; Patrino, E. M. Interaction of Oxidized Copper Surfaces with Alkanethiols in Organic and Aqueous Solvents. The Mechanism of Cu₂O Reduction. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (9), 3945–3957.
- (143) Bergsman, D. S.; Liu, T.-L.; Closser, R. G.; Nardi, K. L.; Draeger, N.; Hausmann, D. M.; Bent, S. F. Formation and Ripening of Self-Assembled Multilayers from the Vapor-Phase Deposition of Dodecanethiol on Copper Oxide. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (16), 5694–5703.
- (144) Romeo, M. J.; Diem, M. Infrared Spectral Imaging of Lymph Nodes: Strategies for Analysis and Artifact Reduction. *Vibrational Spectroscopy* **2005**, *38* (1–2), 115–119.
- (145) Bassan, P.; Byrne, H. J.; Bonnier, F.; Lee, J.; Dumas, P.; Gardner, P. Resonant Mie Scattering in Infrared Spectroscopy of Biological Materials – Understanding the ‘Dispersion Artefact.’ *Analyst* **2009**, *134* (1586–1593).
- (146) Kimber, J. A.; Foreman, L.; Turner, B.; Rich, P.; Kazarian, S. G. FTIR Spectroscopic Imaging and Mapping with Correcting Lenses for Studies of Biological Cells and Tissues. *Faraday Discuss.* **2016**, *187*, 69–85.
- (147) Swadling, J. B.; Suter, J. L.; Greenwell, H. C.; Coveney, P. V. Influence of Surface Chemistry and Charge on Mineral–RNA Interactions. *Langmuir* **2013**, *29* (5), 1573–1583.
- (148) Dietrich, H.; Schmaltz, T.; Halick, M.; Zahn, D. Molecular Dynamics Simulations of Phosphonic Acid–Aluminum Oxide Self-Organization and Their Evolution into Ordered Monolayers. *PCCP* **2017**, *19*, 5137–5144.
- (149) Calais, T.; Playe, B.; Ducéré, J.-M.; Veyan, J.-F.; Rupich, S.; Hemeryck, A.; Djafari Rouhani, M.; Rossi, C.; Chabal, Y. J.; Estève, A. Role of Alumina Coatings for Selective and Controlled Bonding of DNA on Technologically Relevant Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (41), 23527–23543.

- (150) Amalric, J.; Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Ponche, A.; Sotto, A.; Lavigne, J.-P. Phosphonate Monolayers Functionalized by Silver Thiolate Species as Antibacterial Nanocoatings on Titanium and Stainless Steel. *J. Mater. Chem.* **2008**, *19* (1), 141–149.
- (151) Jang, S.; Son, D.; Hwang, S.; Kang, M.; Lee, S.-K.; Jeon, D.-Y.; Bae, S.; Lee, S. H.; Lee, D. S.; Kim, T.-W. Hybrid Dielectrics Composed of Al₂O₃ and Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers for Performance Improvement in Low Voltage Organic Field Effect Transistors. *Nano Convergence* **2018**, *5* (1), 20.
- (152) Kirschner, J.; Wang, Z.; Eigler, S.; Steinrück, H.-P.; Jäger, C. M.; Clark, T.; Hirsch, A.; Halik, M. Driving Forces for the Self-Assembly of Graphene Oxide on Organic Monolayers. *Nanoscale* **2014**, *6* (19), 11344–11350.
- (153) Bauer, T.; Schmaltz, T.; Lenz, T.; Halik, M.; Meyer, B.; Clark, T. Phosphonate- and Carboxylate-Based Self-Assembled Monolayers for Organic Devices: A Theoretical Study of Surface Binding on Aluminum Oxide with Experimental Support. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (13), 6073–6080.
- (154) Luschtinetz, R.; Oliveira, A. F.; Duarte, H. A.; Seifert, G. Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acids on Aluminum Oxide Surfaces – A Theoretical Study. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, *636* (8), 1506–1512.
- (155) Palussière, S.; Cure, J.; Nicollet, A.; Fau, P.; Fajerweg, K.; Kahn, M. L.; Estève, A.; Rossi, C. The Role of Alkylamine in the Stabilization of CuO Nanoparticles as a Determinant of the Al/CuO Redox Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**.
- (156) Trunov, M. A.; Schoenitz, M.; Zhu, X.; Dreizin, E. L. Effect of Polymorphic Phase Transformations in Al₂O₃ Film on Oxidation Kinetics of Aluminum Powders. *Combustion and Flame* **2005**, *140* (4), 310–318.
- (157) Granier, J. J.; Pantoya, M. L. Laser Ignition of Nanocomposite Thermites. *Combustion and Flame* **2004**, *138* (4), 373–383.
- (158) Glavier, L.; Taton, G.; Ducéré, J.-M.; Baijot, V.; Pinon, S.; Calais, T.; Estève, A.; Djafari Rouhani, M.; Rossi, C. Nanoenergetics as Pressure Generator for Nontoxic Impact Primers: Comparison of Al/Bi₂O₃, Al/CuO, Al/MoO₃ Nanothermites and Al/PTFE. *Combustion and Flame* **2015**, *162* (5), 1813–1820.
- (159) Coker, E. *The Oxidation of Aluminum at High Temperature Studied by Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry.*; SAND2013-8424, 1096501; 2013; pp SAND2013-8424, 1096501.
- (160) Stamatis, D.; Ermoline, A.; Dreizin, E. L. A Multi-Step Reaction Model for Ignition of Fully-Dense Al-CuO Nanocomposite Powders. *Combust. Theory Model.* **2012**, *16*, 1011–1028.

- (161) Murray, J. L. The Aluminium-Copper System. *Int. Met. Rev.* **1985**, *30*, 211–234.
- (162) Abdallah, I.; Zapata, J.; Lahiner, G.; Warot-Fonrose, B.; Cure, J.; Chabal, Y.; Esteve, A.; Rossi, C. Structure and Chemical Characterization at the Atomic Level of Reactions in Al/CuO Multilayers. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (4), 1762–1770.
- (163) Wu, T.; Wang, X.; DeLisio, J. B.; Holdren, S.; Zachariah, M. R. Carbon Addition Lowers Initiation and Iodine Release Temperatures from Iodine Oxide-Based Biocidal Energetic Materials. *Carbon* **2018**, *130*, 410–415.
- (164) Pike, J.; Chan, S.-W.; Zhang, F.; Wang, X.; Hanson, J. Formation of Stable Cu₂O from Reduction of CuO Nanoparticles. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *303* (2), 273–277.
- (165) Barrière, C.; Alcaraz, G.; Margeat, O.; Fau, P.; Quoirin, J. B.; Anceau, C.; Chaudret, B. Copper Nanoparticles and Organometallic Chemical Liquid Deposition (OMCLD) for Substrate Metallization. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (26), 3084–3086.
- (166) Lee, K.; Kim, D.; Shim, J.; Bae, S.; Shin, D. J.; Trembl, B. E.; Yoo, J.; Hanrath, T.; Kim, W. D.; Lee, D. C. Formation of Cu Layer on Al Nanoparticles during Thermite Reaction in Al/CuO Nanoparticle Composites: Investigation of off-Stoichiometry Ratio of Al and CuO Nanoparticles for Maximum Pressure Change. *Combustion and Flame* **2015**, *162* (10), 3823–3828.
- (167) Ashurst, W. R.; Carraro, C.; Maboudian, R. Vapor Phase Anti-Stiction Coatings for MEMS. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* **2003**, *3* (4), 173–178.

Résumé

Parmi les matériaux énergétiques, les nanothermites sont connues pour leur forte réactivité et leur utilisation dans les applications pyrotechniques. Dans ce cadre, le composite Al/CuO est un matériau prometteur pour l'intégration dans des micro-dispositifs, en raison de sa forte enthalpie de réaction d'oxydo-réduction. L'augmentation de la surface de contact entre les deux réactifs de la thermite permet l'amélioration des propriétés. Le contrôle de la taille, de la morphologie et de la distribution des nanoparticules au sein du nanocomposite revêt donc une importance fondamentale. Dans la majorité des cas, les nanothermites sont obtenues par mélange physique de nanopoudres commerciales non dispersables. Dans cette thèse nous avons proposé d'explorer une voie organométallique pour synthétiser des nanoparticules de CuO permettant ensuite un assemblage avec des nanoparticules commerciales d'Al. A cet effet, des nanoparticules de CuO sont synthétisées par hydrolyse ou oxydation contrôlée d'un précurseur organométallique (amidinate de cuivre) en présence de ligands organiques (octylamine). Les tailles, les formes et les distributions varient en fonction des conditions expérimentales des synthèses. Les états de surface des nanoparticules de CuO ont été ensuite analysés par des méthodes de caractérisations de spectroscopies de RMN et infrarouge. Les informations acquises nous ont permis d'identifier les interactions entre les ligands et la surface des nanoparticules. Dans un deuxième temps, les nanoparticules de CuO sont mélangées avec des nanopoudres d'Al dispersées aux ultrasons dans un solvant organique. Les caractérisations thermiques de ces nanocomposites montrent la présence de réactions exothermiques et endothermiques non caractéristiques des réactions thermites usuelles Al+CuO. Les analyses thermiques et structurales des nanoparticules de CuO ont révélé que les ligands s'oxydent à basse température (~200 °C) et réduisent le CuO en Cu₂O puis en Cu métallique, avant que la réaction thermite ne s'opère. Un protocole expérimental optimisé a été enfin mis en place pour conserver la structure du CuO tout en éliminant les ligands présents dans la couche stabilisante des nanoparticules. Ces nouveaux assemblages génèrent une énergie de réaction équivalente à des nanothermites Al/CuO obtenues par mélange de poudres commerciales. Mais ces nanocomposites possèdent des températures d'initiation plus basses, ce qui est intéressant pour certaines applications. Les connaissances accumulées sur les états de surface et la stabilisation des nanoparticules en solution ouvrent la voie à l'intégration de nanocomposites sur puces microélectroniques par la technologie « jet d'encre ».

Among the energetic materials, nanothermites are known for their high reactivity and their use in pyrotechnic applications. In this context, the Al/CuO composite is a promising material for integration into micro-devices, due to its high enthalpy of oxidation-reduction reaction. The increase of the contact surface between the two reactants of the thermite improves the properties. Control of the size, morphology and distribution of nanoparticles within the nanocomposite is therefore of fundamental importance. In the majority of cases, the nanothermites are obtained by physical mixing of non-dispersible commercial nanopowders. In this thesis we proposed to explore an organometallic way to synthesize CuO nanoparticles to assembly with Al commercial nanoparticles. For this purpose, CuO nanoparticles are synthesized by hydrolysis or controlled oxidation of an organometallic precursor (copper amidinate) in the presence of organic ligands (octylamine). Sizes, shapes and distributions vary depending on the experimental conditions of the syntheses. The surface states of the CuO nanoparticles were then analyzed by NMR and infrared spectroscopy characterization methods. The information acquired allowed us to identify the interactions between the ligands and the surface of the nanoparticles. In a second step, the CuO nanoparticles are mixed by ultrasounds with nanopowders dispersed in an organic solvent. The thermal characterizations of these nanocomposites show the presence of non-characteristic exothermic and endothermic reactions of the usual Al + CuO thermite reaction. Thermal and structural analyzes of CuO nanoparticles revealed that the ligands oxidize at low temperature (~ 200 °C) and reduce the CuO to Cu₂O then to metallic Cu, before the thermite reaction takes place. An optimized experimental protocol was finally implemented to preserve the structure of CuO while eliminating the ligands present in the stabilizing layer of the nanoparticles. These new assemblies generate a reaction energy equivalent to Al/CuO nanothermites obtained by mixing commercial powders. But these nanocomposites have lower initiation temperatures, which is interesting for some applications. The accumulated knowledge of surface states and the stabilization of nanoparticles in solution open the way to the integration of nanocomposites on microelectronic chips by “inkjet” technology.

