

SAVOIRS

C H I M I E

ACTUELS

# DE LA SOLUTION À L'OXYDE

CHIMIE AQUEUSE  
DES CATIONS MÉTALLIQUES

SYNTHÈSE DE  
NANOSTRUCTURES



2<sup>e</sup> ÉDITION

JEAN-PIERRE JOLIVET

CNRS ÉDITIONS



edp sciences

Jean-Pierre Jolivet

# De la solution à l'oxyde

2<sup>e</sup> édition

*Chimie aqueuse des cations métalliques*  
*Synthèse de nanostructures*



S A V O I R S A C T U E L S

EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

**Dans la même collection :**

*La matière en désordre*, Étienne Guyon, Jean-Pierre Hulin et Daniel Bideau,  
ISBN : 978-2-7598-1069-7

*Physique quantique - Fondements (Tome 1)*, Michel Le Bellac  
ISBN : 978-2-7598-0803-8

*Physique quantique - Applications et exercices corrigés (Tome 2)*, Michel Le Bellac  
ISBN : 978-2-7598-0804-5

*Rhéophysique - La matière dans tous ses états*, Philippe Coussot  
ISBN : 978-2-7598-0759-8

*Hydrodynamique physique - 3e édition*, Étienne Guyon, Jean-Pierre Hulin et Luc Petit  
ISBN : 978-2-7598-0561-7

*Symétrie et propriétés physiques des cristaux*, Cécile Malgrange, Christian Ricolleau  
et Françoise Lefaucheur  
ISBN : 978-2-7598-0499-3

*Comprenons-nous vraiment la mécanique quantique ?*, Franck Laloë  
ISBN : 978-2-7598-0621-8

*Les milieux granulaires - Entre fluide et solide*, Bruno Andreotti, Yoël Forterre  
et Olivier Pouliquen  
ISBN : 978-2-7598-0097-1

*Orbitales frontières (2e édition) - Manuel pratique*, Nguyễn Trong Anh  
ISBN : 978-2-8688-3879-7

*Molécules chirales - Stéréochimie et propriétés*, André Collet, Jeanne Crassous,  
Jean-Pierre Dutasta et Laure Guy  
ISBN : 978-2-8688-3849-0

*Image de couverture* : image de microscopie électronique en transmission d'une nanostructure d'oxyde de manganèse en forme de double cône creux. Le diamètre est d'environ 300 nm et l'épaisseur des parois d'environ 10 nm (Portehault 2009).

Imprimé en France.

© 2015, **EDP Sciences**, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf,  
91944 Les Ulis Cedex A  
et  
**CNRS ÉDITIONS**, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

ISBN EDP Sciences 978-2-7598-1668-2

ISBN CNRS ÉDITIONS 978-2-271-09005-8

# Table des matières

Avant-propos	vii
<b>1 Introduction Matériaux et nanomatériaux : propriétés, élaboration</b>	<b>1</b>
1.1 Propriétés spécifiques des nanoparticules . . . . .	2
1.1.1 Effets de volume . . . . .	2
1.1.2 Effets de surface . . . . .	7
1.1.3 Effets de taille . . . . .	10
1.2 Nécessités dans l'élaboration des nanoparticules . . . . .	17
<b>2 L'eau et les cations en solution</b>	<b>19</b>
2.1 L'eau solvant, physicochimie du liquide . . . . .	20
2.1.1 Structure électronique de la molécule d'eau . . . . .	20
2.1.2 Structure de l'eau liquide . . . . .	22
2.1.3 Hydratation des ions, structure des solutions . . . . .	24
2.1.4 L'eau dans les conditions hydrothermales . . . . .	30
2.2 Acidité et spéciation des cations en solution aqueuse . . . . .	32
2.3 Mécanisme de l'hydroxylation des cations en solution et des réactions d'oxydo-réduction . . . . .	38
2.4 Annexe. Évaluation des charges partielles sur les atomes d'une combinaison . . . . .	41
<b>3 Condensation des cations en solution : polycations, polyanions</b>	<b>49</b>
3.1 Hydroxylation et condensation des cations . . . . .	49
3.1.1 Généralités sur la réaction de condensation en solution . . . . .	49
3.1.2 Les différentes classes de cations vis-à-vis de la condensation . . . . .	56
3.2 Olation et polycations . . . . .	58
3.2.1 Mécanisme et considérations structurales . . . . .	58
3.2.2 Les polycations du chrome III . . . . .	63

3.3	Oxolation et polyanions . . . . .	66
3.3.1	Éléments du bloc <i>p</i> . . . . .	69
3.3.2	Éléments de transition à haut degré d'oxydation : polyoxo-métallates . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Formation des oxydes en solution : structures et mécanismes</b>	<b>111</b>
4.1	Formation du solide : aspect thermodynamique et structural .	112
4.1.1	Éléments divalents : Mg, Ni, Cu, Pd, Pt, Zn . . . . .	113
4.1.2	Hydroxydes doubles lamellaires . . . . .	120
4.1.3	Éléments trivalents . . . . .	123
4.1.4	Éléments tétravalents et pentavalents : Si, Sb . . . . .	130
4.1.5	Éléments de transition à hauts degrés d'oxydation : V, Mo, W . . . . .	138
4.1.6	Oxydes polymétalliques . . . . .	153
4.2	Cinétique de la formation du solide et mécanismes de cristallisation . . . . .	154
4.2.1	Les étapes de la précipitation . . . . .	155
4.2.2	Nucléation et croissance : énergétique et dynamique . . . . .	158
4.2.3	Mécanismes de cristallisation et évolution morphologique des nanoparticules en suspension . . .	168
4.2.4	Effet du chauffage micro-onde sur la nucléation et la cristallisation . . . . .	180
<b>5</b>	<b>Chimie et physico-chimie de surface des oxydes</b>	<b>185</b>
5.1	Interface oxyde-solution . . . . .	186
5.1.1	Origine de la charge électrique de surface . . . . .	186
5.1.2	Acidité de surface : modèle de complexation multisite . . . . .	188
5.2	Solvatation et structure de l'interface . . . . .	197
5.2.1	Solvatation des particules . . . . .	197
5.2.2	Interactions surface-électrolytes . . . . .	199
5.3	Stabilité des dispersions de nanoparticules vis-à-vis de l'agrégation . . . . .	204
5.4	Réactivité de surface : adsorption . . . . .	208
5.4.1	Interactions électrostatiques, complexes à sphère externe . . . . .	209
5.4.2	Interactions spécifiques, complexes à sphère interne .	210
5.4.3	Adsorption et transferts à l'interface oxyde-solution .	219
5.4.4	Adsorption et énergie de surface : contrôle de la taille et de la morphologie des particules par l'acidité du milieu de synthèse . . . . .	225

<b>6 Alumines et aluminosilicates</b>	<b>233</b>
6.1 Généralités . . . . .	233
6.2 Hydroxylation et condensation en solution : les polycations .	234
6.3 Formation des phases solides . . . . .	243
6.3.1 Hydroxydes, oxyhydroxydes et oxydes d'aluminium .	244
6.3.2 Aluminosilicates . . . . .	256
<b>7 Oxydes de fer : un exemple de versatilité structurale</b>	<b>265</b>
7.1 Spéciation du fer et condensation en solution aqueuse . . . . .	267
7.2 Formation des phases solides . . . . .	272
7.2.1 Hydroxyde ferreux et dérivés oxydés : feroxyhyte et lépidocrocite . . . . .	272
7.2.2 Composés ferriques : goethite, hématite, akaganéite .	274
7.2.3 Phases mixtes ferriques-ferreuses : rouilles vertes et magnétite . . . . .	294
7.2.4 Ferrites polymétalliques : spinelles, hexaferrite et grenats . . . . .	313
<b>8 Dioxydes de titane, de manganèse et de zirconium</b>	<b>319</b>
8.1 Spéciation des cations $Ti^{IV}$ , $Mn^{IV}$ , $Zr^{IV}$ en solution . . . . .	320
8.2 Oxydes de titane . . . . .	321
8.2.1 Précipitation de $Ti^{IV}$ en milieu acide ou neutre . . . . .	323
8.2.2 Transformation de titanates lamellaires . . . . .	335
8.2.3 Oxydation du $Ti^{III}$ et du $Ti^0$ en milieu acide ou neutre . . . . .	339
8.2.4 Synthèse du titanate de baryum $BaTiO_3$ . . . . .	345
8.3 Oxydes de manganèse . . . . .	348
8.3.1 Les principales phases solides du dioxyde $MnO_2$ . . . . .	348
8.3.2 Précipitation des oxydes de manganèse . . . . .	350
8.4 Oxydes de zirconium . . . . .	363
8.4.1 Variétés cristallines de la zirconite . . . . .	364
8.4.2 Précipitation de la zirconite . . . . .	365
8.4.3 Synthèse de la zirconite stabilisée . . . . .	369
<b>Conclusion</b>	<b>375</b>
<b>Références</b>	<b>377</b>
<b>Index</b>	<b>431</b>



# Avant-propos

Les nanomatériaux suscitent un intérêt considérable à cause de leur comportement spécifique et de leur usage de plus en plus diversifié. Parmi eux, les oxydes métalliques tiennent une place de choix en raison de la diversité de leurs propriétés. La synthèse de nanoparticules d'oxydes avec contrôle de la structure cristalline, de la forme, de la taille et de la distribution de taille afin d'optimiser leurs propriétés est l'un des objectifs de la chimie des colloïdes depuis des décades. Elle est toujours l'objet d'un intense effort comme l'atteste l'énorme quantité d'articles publiés encore actuellement sur le sujet.

Parmi les diverses voies de synthèse, la précipitation en solution aqueuse à partir de sels métalliques est la méthode la plus répandue et la plus versatile pour former des nanoparticules d'oxydes dans les conditions d'une « chimie verte ». Elle répond à une démarche d'éco-conception des matériaux car elle ne requiert pas de solvants ni de ligands susceptibles d'effets indésirables voire toxiques. L'intérêt environnemental de la technique s'ajoute par conséquent à l'intérêt technologique.

L'objectif de cet ouvrage est de donner une vue synthétique et systématique de la formation des nanoparticules d'oxydes en solution aqueuse. Il s'adresse aux étudiants, aux ingénieurs et aux chercheurs intéressés par cette problématique non seulement dans le domaine des matériaux, mais aussi en géochimie et en minéralogie, deux domaines fortement concernés par la chimie aqueuse des cations métalliques. Ce livre est en fait la seconde édition totalement refondue de l'ouvrage « De la solution à l'oxyde » paru chez le même éditeur en 1994. Les concepts de base de la chimie des cations en solution sont toujours d'actualité, mais en vingt ans, d'immenses progrès ont été accomplis : la précipitation de la plupart des éléments métalliques a été largement explorée, la croissance par agrégation ordonnée est maintenant une évidence expérimentale, des modélisations théoriques concernant l'énergie de surface et la dynamique des phénomènes de nucléation-croissance ont été développées. . . Il était donc nécessaire d'actualiser la présentation des connaissances dans ce domaine et c'est pourquoi j'ai réécrit ce livre, toujours sur la base du cours que je présentais à l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris, dans le cursus du master Matériaux. La nouvelle structure de l'ouvrage rassemble dans les quatre premiers chapitres, les concepts : spécificité des

nanostructures, condensation des cations en solution, aspects structuraux et cinétiques de la précipitation, réactivité de surface des oxydes. La chimie de quelques éléments importants au plan technologique et environnemental, tels l'aluminium, le fer, le titane, le manganèse et le zirconium est décrite dans les trois chapitres suivants.

J'adresse de chaleureux remerciements à Philippe Belleville, Corinne Chanéac, David Chiche, Anne Duchateau, Cédric Froidefond, Julien Hernandez, Hanno Kamp, Magali Koelsh, Stéphane Lemonnier, Micaela Nazaraly, Thierry Pagès, Céline Pérégo, Agnès Pottier, David Portehault, Tamar Saison, Lionel Vayssières qui ont accompli leurs travaux de thèse sous ma (co)responsabilité. Leurs résultats ont considérablement nourri cet ouvrage.

Je remercie Élisabeth Tronc, Marc Henry, Corinne Chanéac, Sophie Cassaignon, Olivier Durupthy et tous les stagiaires post-doctorants pour les travaux que nous avons réalisés en commun. Qu'ils trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance et de mon amitié.

J'exprime ma gratitude à tous les collègues du milieu universitaire, français et étranger, et aussi du secteur industriel qui, à travers diverses collaborations ou lors de simples échanges, ont contribué de près ou de plus loin à cet ouvrage. Je remercie tout particulièrement Benjamin Gilbert, Alain Manceau et Claudine Noguera pour leurs conseils et nos discussions passionnantes.

J'adresse enfin reconnaissance et amitié à Jacques Livage et à Clément Sanchez pour la qualité des relations scientifiques que nous avons entretenues et les heureuses années que nous avons vécues au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris.

## Liste des principales abréviations utilisées

- EXAFS : spectroscopie d'absorption des rayons X
- MEB : microscopie électronique en balayage
- MET : microscopie électronique en transmission
- METHR : microscopie électronique en transmission à haute résolution
- PCN : point de charge nulle
- PIE : point isoélectrique
- RMN : résonance magnétique nucléaire
- RPE : résonance paramagnétique électronique
- SAXS : diffusion des rayons X aux petits angles

# Chapitre 1

## Introduction

## Matériaux et nanomatériaux : propriétés, élaboration

Le concept de matériau désigne la matière à l'état solide dotée de propriétés exploitables pour des applications pratiques. C'est en effet à l'état solide que la matière possède la meilleure résistance mécanique et la plus grande inertie chimique qui lui confèrent solidité et pérennité. C'est aussi à l'état solide que se manifestent nombre de propriétés, par exemple optiques, électriques, magnétiques, qui ont donné lieu à de considérables développements technologiques. Un exemple remarquable est celui de l'électronique qui a dû son gigantesque développement au silicium dopé. Un matériau peut ainsi être défini comme un solide utile.

Un solide possède des propriétés qui dépendent directement de sa composition chimique, de sa structure cristalline, de sa structure électronique, de sa texture et aussi de sa morphologie ou de sa mise en forme. Ce dernier point, souvent négligé, est parfaitement illustré par le verre, formé de silice amorphe  $\text{SiO}_2$ , largement utilisé pour ses multiples qualités telles l'inertie chimique, la résistance mécanique, la transparence optique, la faible conductivité thermique, le caractère isolant électrique, propriétés qui peuvent être exploitées grâce aux possibilités très diverses de mise en forme : verre plat (transparence pour les vitrages), verre creux (inertie chimique et résistance mécanique pour les bouteilles et le flaconnage), fibres courtes (laine de verre pour l'isolation thermique) et longues (fibres optiques), pièces massives (isolateurs de lignes électriques), films minces (couches isolantes dans l'électronique miniaturisée).

Les oxydes métalliques présentent une très large gamme de propriétés exploitables pour des applications extrêmement diverses. La silice,  $\text{SiO}_2$ , sous forme de verre plat possède d'excellentes propriétés optiques. D'autres oxydes tels  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{KTiOPO}_4$  manifestent d'intéressantes propriétés d'optique non linéaire qui permettent de modifier la longueur d'onde de la lumière transmise. Certains oxydes peuvent être de bons isolants électriques mais

d'autres sont de véritables conducteurs électroniques ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ), des conducteurs ioniques (alumine  $\beta$   $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ,  $\text{NaSiCON Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ , zircons cubiques stabilisées  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ ), voire des supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$ . Des composés tels  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  sont des solides ferroélectriques largement utilisés dans la réalisation de composants électroniques miniaturisés, tandis que le ferrite spinelle  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , l'hexaferrite de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  et le grenat  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  sont des solides ferrimagnétiques plus ou moins coercitifs qui en font des matériaux destinés à l'enregistrement magnétique ou à la fabrication d'aimants permanents. Des solides tels des alumines et des aluminosilicates (argiles et zéolithes) sont utilisés dans de très nombreux domaines en particulier comme absorbants et catalyseurs en raison de leur texture qui comporte des espaces interfoliaires ou des canaux permettant la diffusion de diverses espèces ioniques ou moléculaires.

En plus des propriétés liées à la structure cristalline et à la composition chimique des solides, il existe des propriétés spécifiquement liées à la taille et à la forme des particules lorsqu'elles ont une taille nanométrique (de un à quelques dizaines de nanomètres). Ces propriétés sont maintenant exploitées pour de multiples applications, par exemple le domaine des matériaux (composites, membranes à porosité contrôlée, renforcement et ignifugation de polymères, revêtements hydrophobes, ferrofluides, etc.), le domaine de l'énergie (photopiles, vitrages autonettoyants, traitements antireflets des miroirs pour laser de puissance, etc.), le domaine médical (diagnostic, vectorisation, imagerie) ou encore celui de l'environnement (dépollution catalytique des gaz d'échappements diesel, nanofiltration de l'eau, etc.). L'intérêt pour la matière ultradivisée a fait apparaître la notion de nanomatériau dont l'origine de quelques particularités est précisée ci-après.

## 1.1 Propriétés spécifiques des nanoparticules

La matière ultradivisée a suscité depuis quelques décades un très grand intérêt scientifique et technologique qui a conduit au concept de *nanomatériau* (Moret 2006, DIGITIP 2004). Un nanomatériau est ainsi désigné en référence à la taille de ses constituants individuels, en général de quelques nanomètres à la centaine de nanomètres, qui possèdent des propriétés spécifiques à cette faible taille par rapport à celles de la même substance à l'état massif. Ces propriétés peuvent être une physique particulière engendrée par le petit volume de matière d'une nanoparticule et/ou une réactivité chimique exacerbée en raison de l'énorme quantité de surface développée par les nanoparticules qui peut atteindre plusieurs milliers de  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

### 1.1.1 Effets de volume

De très petits volumes de matière solide présentent des propriétés différentes de celles de l'état massif (taille micronique ou au-delà) vis-à-vis de

l'interaction énergie-matière mise en jeu avec la lumière et avec des champs électriques ou magnétiques. L'origine du phénomène tient au fait qu'une dimension au moins de l'objet est de l'ordre de grandeur d'une longueur fondamentale de la physique, par exemple le libre parcours moyen de l'électron dans le solide, la longueur d'onde de la lumière, la distance de propagation des phonons dans le solide, la taille des monodomains magnétiques. Il en résulte des effets spécifiques dus au confinement quantique (voir plus loin) qui dépendent de la taille et de la forme des particules ou des domaines cristallins. Ces effets ont donné lieu au développement de divers secteurs scientifiques et techniques dont les lois sont à présent relativement bien établies telles la plasmonique, la photonique, la spintronique et le nanomagnétisme. Parmi les conséquences de l'effet de taille les plus immédiates à observer, on trouve la couleur variée des dispersions de nanoparticules de semi-conducteurs tels les chalcogénures de cadmium et de zinc et celle des nanoparticules de métaux tels l'or, l'argent ou le cuivre.

Les chalcogénures de cadmium ou de zinc, CdE, ZnE (E = S, Se, Te) sont des semi-conducteurs dont les propriétés optiques (absorption, fluorescence) sont fortement dépendantes des effets de taille à cause de la modification de la structure électronique du solide. L'absorption optique correspond à l'excitation des électrons depuis les états occupés les plus hauts (niveaux de la bande de valence) vers les états vides les plus bas (niveaux de la bande de conduction) et la différence d'énergie entre ces états (*gap*) fixe la longueur d'onde d'absorption et aussi la couleur du matériau (Fig. 1.1a). L'effet est remarquablement mis en évidence par le déplacement du pic d'absorption de la lumière vers les plus courtes longueurs d'onde (*blue shift*) pour des nanoparticules de CdSe de taille décroissante (Fig. 1.1b). La fluorescence est l'émission de lumière qui accompagne le retour à l'état fondamental d'électrons préalablement excités par un rayonnement ultra-violet par exemple. La couleur de la lumière de fluorescence dépend, pour la même raison que pour l'absorption, de la taille des nanoparticules (Fig. 1.1c). Au-delà d'une dizaine de nanomètres, l'effet de taille sur la structure électronique devient insignifiant.

L'or est un solide de couleur jaune, même sous forme de très fines pellicules de quelques micromètres d'épaisseur utilisées par exemple pour la dorure, tandis que les dispersions de nanoparticules prennent des colorations très variées, depuis le rouge jusqu'au vert ou le bleu. Pour des conducteurs métalliques, l'effet de taille s'exerce sur l'oscillation du nuage des électrons de conduction du métal engendrée par l'excitation lumineuse. Il en résulte une résonance plasmon qui modifie l'absorption de la lumière (Fig. 1.2a, b) (Xia 2005). L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde selon la relation :

$$E(\lambda) = \frac{24\pi N a^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \left[ \frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + 2\chi\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2} \right]$$

$N$  représente la densité des nanoparticules,  $a$  leur rayon,  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_r$  les parties imaginaires et réelles de leur constante diélectrique,  $\varepsilon_m$  est la constante

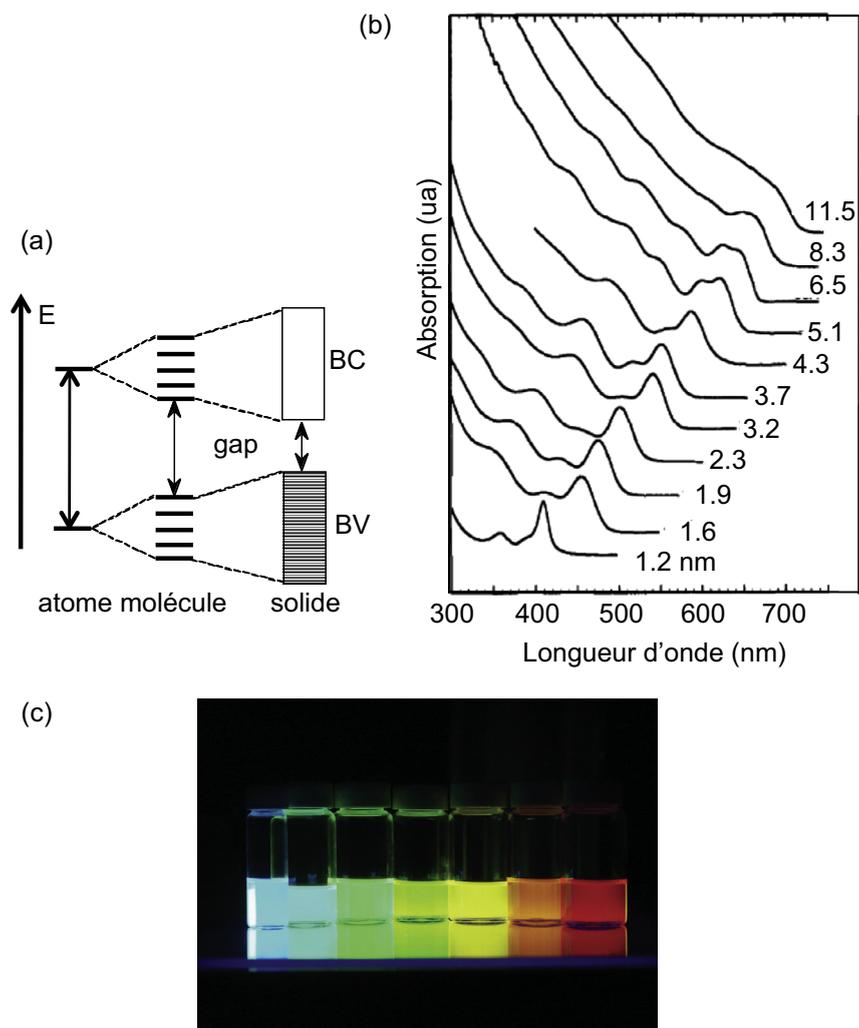


FIG. 1.1 – (a) Structure électronique schématisant la démultiplication des niveaux d'énergie disponibles en fonction de la taille de l'objet et donc du nombre d'orbitales atomiques impliquées. Il en résulte une variation de la largeur de la bande d'énergie interdite (*gap*). (b) Spectres d'absorption optique de nanoparticules de CdSe dispersées dans l'hexane, avec des tailles moyennes allant de 1,2 à 11,5 nm (reproduit avec autorisation d'après Murray 1993 © American Chemical Society). (c) Émission lumineuse sous irradiation UV de nanoparticules de CdSe dispersées dans l'hexane. La taille des particules varie de 1,5 nm (bleu) à 7 nm (rouge) (image aimablement fournie par Benoît Dubertret, ESPCI, Paris). (Une version en couleurs de la figure 1.1c est disponible en fin d'ouvrage.)

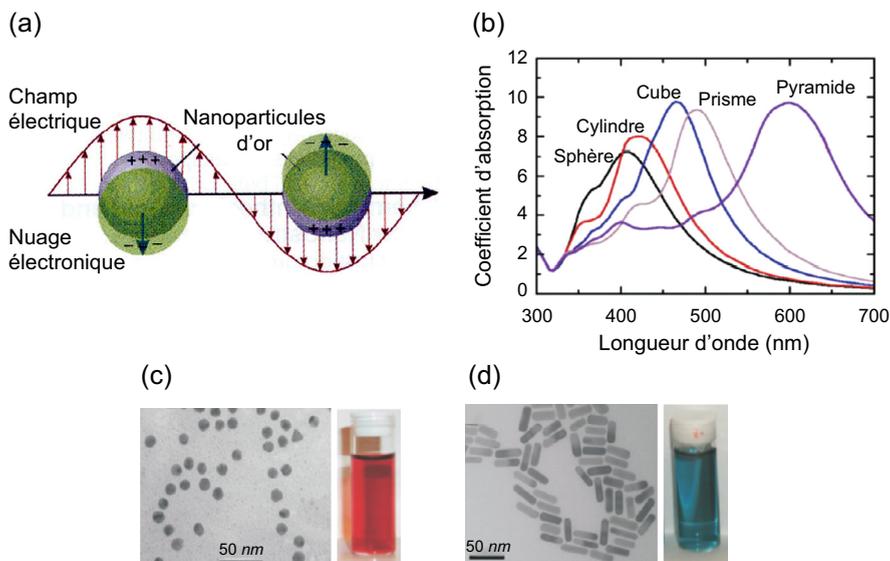


FIG. 1.2 – (a) Schéma des oscillations collectives des électrons (plasmon) dans une particule sphérique d'or induites par le champ électrique de la lumière (d'après Xia 2005). (b) Coefficients d'absorption calculés pour des particules d'argent de même volume équivalent à celui d'une sphère de 50 nm de rayon mais de formes différentes (d'après Haes 2005). (c et d) Images MET de dispersions aqueuses de nanosphères et de nanobâtonnets d'or et couleurs de ces dispersions (reproduit d'après Liz Marzan 2004 avec l'autorisation de Elsevier). (Une version en couleurs de cette figure est disponible en fin d'ouvrage.)

diélectrique du milieu environnant les nanoparticules. Le paramètre  $\chi$  est relatif à leur forme. Il est égal à 1 pour une sphère, 17 pour un sphéroïde de rapport d'aspect 5/1. La figure 1.2b représente les spectres d'absorption calculés pour des particules d'argent de formes différentes et dont le comportement est analogue à celui de l'or (Haes 2005). Le maximum d'absorption lumineuse, qui va de 400 à 650 nm, couvre tout le domaine du visible et par conséquent la couleur des dispersions peut aller du bleu au rouge en passant par le jaune et le vert (Fig. 1.2c, d). Le même phénomène existe pour d'autres métaux tels l'argent, gris à l'état massif et le cuivre (Kerker 1985). Des nanoparticules de cuivre métallique ont été utilisées depuis des temps très anciens pour colorer les verres dits « verres rubis ». Ce procédé, encore utilisé de nos jours pour des effets décoratifs, est surtout réservé au développement de nouvelles technologies comme la plasmonique.

Un autre phénomène dû à l'effet de taille est la relaxation magnétique qui apparaît dans des matériaux magnétiques et notamment dans des nanoparticules d'oxyde de fer de structure spinelle ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Le matériau est

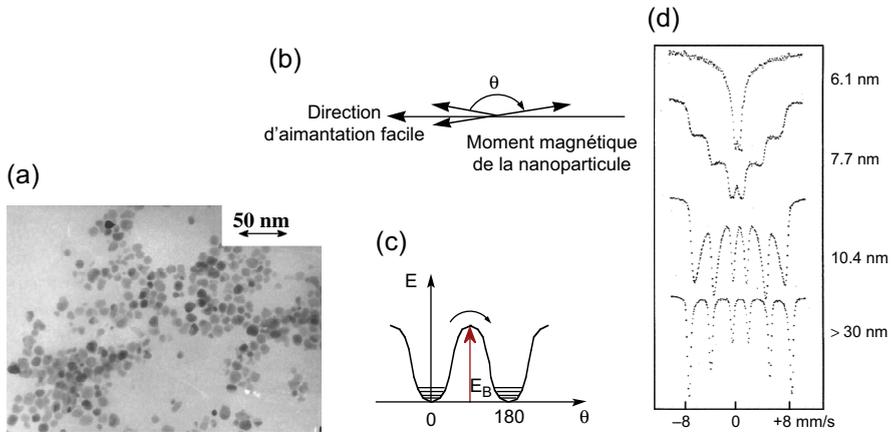


FIG. 1.3 – (a) Image MET de nanoparticules de maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . (b) Fluctuations du moment magnétique d'une particule autour d'un axe d'aimantation facile dans la direction de l'axe ou dans la direction opposée. (c) Schéma de la barrière d'énergie  $E_B$  qui limite le retournement de l'aimantation ( $\theta = 0$  ou  $180^\circ$ ). Dans chacun des deux puits d'énergie correspondant à  $\theta = 0$  et  $180^\circ$ , il existe des niveaux vibrationnels correspondant à l'oscillation du moment magnétique dans la direction de l'axe et dans celle opposée. (d) Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de dispersions de particules de taille variable entre 6 et 30 nm.

ferrimagnétique parce que les moments magnétiques portés par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  localisés dans les sites tétraédriques et dans les sites octaédriques occupés du réseau oxygéné (Chap. 5) sont fortement couplés de manière antiparallèle. Le moment global d'un domaine magnétique est non nul car les populations des différents types de sites sont différentes. Le moment magnétique global est orienté autour d'une direction dite « d'aimantation facile » (l'axe 111 de la maille cubique de la maghémite). En fait, le moment magnétique global vibre thermiquement autour de la direction d'aimantation facile et le retournement de l'aimantation se produit à la fréquence  $\tau = \tau_0 \exp E_B$ .  $E_B$ , l'énergie de barrière, est donnée par  $E_B = KV/kT$  (Fig. 1.3).  $K$  est la constante d'anisotropie magnétocristalline,  $V$  le volume du domaine magnétique et  $kT$  le paramètre d'agitation thermique. Dans le solide massif, l'énergie de barrière est grande et le retournement de l'aimantation n'a pas lieu sauf si la température est très élevée. Avec des particules de taille nanométrique, l'énergie de barrière devient comparable à  $kT$ , de sorte que le moment magnétique fluctue et relaxe à température ambiante. Le phénomène est mis en évidence par la spectroscopie Mössbauer de nanoparticules de différentes tailles dispersées dans des matrices rigides formées par un polymère (Fig. 1.3d). Le spectre à température ambiante de particules de 30 nm de diamètre est formé d'un sextuplet caractéristique d'un système magnétique bloqué (l'énergie de barrière est

largement supérieure à l'agitation thermique). Le spectre de particules de taille plus faible, formé d'un doublet paramagnétique est en revanche caractéristique d'un système dynamique. Des nanoparticules de 6 nm de diamètre par exemple se comportent comme des ions paramagnétiques avec une aimantation qui relaxe totalement à température ambiante, l'énergie de barrière étant devenue très inférieure à l'agitation thermique. C'est le phénomène de superparamagnétisme, car le moment qui relaxe est celui de la particule entière (les moments individuels restent ferrimagnétiquement couplés) et non celui d'un ion isolé (Dormann 1997).

Un autre exemple d'effet de volume concerne l'insertion du lithium dans la structure rutile de  $\text{TiO}_2$  selon la réaction :



L'insertion d'un ion  $\text{Li}^+$  dans le solide est compensée par la réduction d'un ion  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  en  $\text{Ti}^{\text{III}}$ . Avec des particules de rutile microniques, la réaction n'a pratiquement pas lieu ( $x = 0,03$ ) à cause de la compacité et de la rigidité de la structure qui ne peut pas tolérer l'augmentation de la taille de l'ion titane ( $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,60 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ti}^{3+}} = 0,67 \text{ \AA}$ ), donc l'introduction du lithium. Avec des particules de  $\text{TiO}_2$  d'environ 10 nm d'épaisseur et 200 nm de longueur synthétisées par précipitation à partir de solutions aqueuses acides de  $\text{TiCl}_4$  (Chap. 7), la réaction peut s'accomplir jusqu'à  $x \approx 0,85$  à température ambiante selon différents processus (Baudrin 2007) : électrochimiquement (dans une cellule de type Swagelok, l'échantillon étant mélangé avec du carbone en présence de  $\text{LiPF}_6$  pour assurer la conduction électrique) (Fig. 1.5), chimiquement (avec du n-butyl lithium en solution dans l'hexane) ou encore mécaniquement (par broyage de  $\text{TiO}_2$  et de lithium métallique sous atmosphère d'argon). L'étude structurale montre que la réaction induit l'expansion de la maille cristalline d'environ 10 % pour  $x = 0,6$  (Fig. 1.4). Pour un taux de réduction et donc d'intercalation plus élevé, le  $\text{TiO}_2$  rutile se transforme irréversiblement en  $\text{LiTiO}_2$  (structure type NaCl) qui possède une capacité électrochimique réversible de 0,5 Li/Ti avec une bonne cyclabilité. Ainsi, du fait de leur très petite taille, les particules de dioxyde de titane rutile permettent l'intercalation d'ions  $\text{Li}^+$  et offrent la possibilité de former d'intéressants matériaux d'électrodes.

### 1.1.2 Effets de surface

La diminution de taille des objets s'accompagne d'un effet de surface car le rapport surface/volume croît considérablement quand la taille de l'objet diminue. Pour des sphères de rayon  $r$ , ce rapport varie comme  $3/r$ . Pour un oxyde métallique dont la structure forme un empilement compact, environ 5 % des atomes d'oxygène d'une sphère de 20 nm de diamètre sont des atomes de surface, tandis que pour une sphère de 15 nm, 15 % des atomes sont des

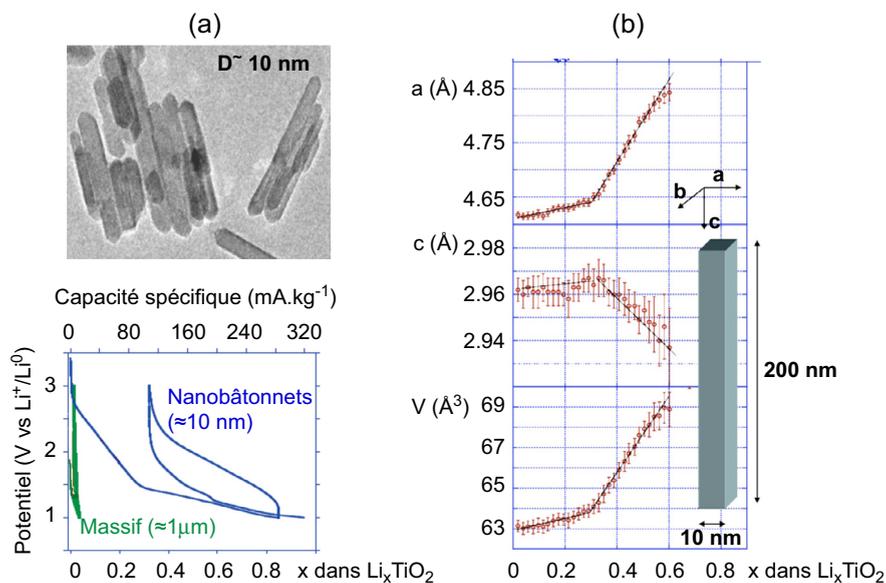


FIG. 1.4 – (a) Image MET de nanobâtonnets de rutile TiO<sub>2</sub> et courbes de cyclage galvanostatique de particules micro- et nanométriques. (b) Variation des paramètres et du volume de la maille cristalline rutile des nanobâtonnets au cours de l'insertion électrochimique du lithium. Pour  $x > 0,6$ , la structure se transforme en LiTiO<sub>2</sub> de type NaCl (reproduit d'après Baudrin 2007 avec l'autorisation de Elsevier).

atomes de surface et la proportion atteint 60 % pour des sphères de 2 nm. Dans les nanomatériaux densifiés, il en résulte des propriétés nouvelles et intéressantes. On obtient ainsi des métaux nanostructurés ultradurs à mesure que la taille des cristaux est faible (Fig. 1.5), tandis qu'avec des céramiques, le matériau devient « superplastique » par rapport au solide renfermant des grains de taille micronique ou plus (Siegel 1994). L'origine de ce comportement inhabituel réside dans l'accroissement de la quantité des joints de grains dans le matériau provoqué par la diminution de taille des grains. Dans le cas des métaux, les joints de grains agissent comme des barrières qui limitent le glissement des plans atomiques sous contrainte mécanique, ce qui accroît la dureté et la résistance à la déformation des métaux nanotexturés. Dans le cas des céramiques, matériaux intrinsèquement durs et cassants, les joints permettent au contraire le mouvement relatif des grains ce qui confère une certaine déformabilité qui rend le matériau nanotexturé moins fragile que le matériau classique.

La très grande surface spécifique des systèmes nanométriques leur confère une réactivité physicochimique élevée. Il en résulte de fortes interactions des

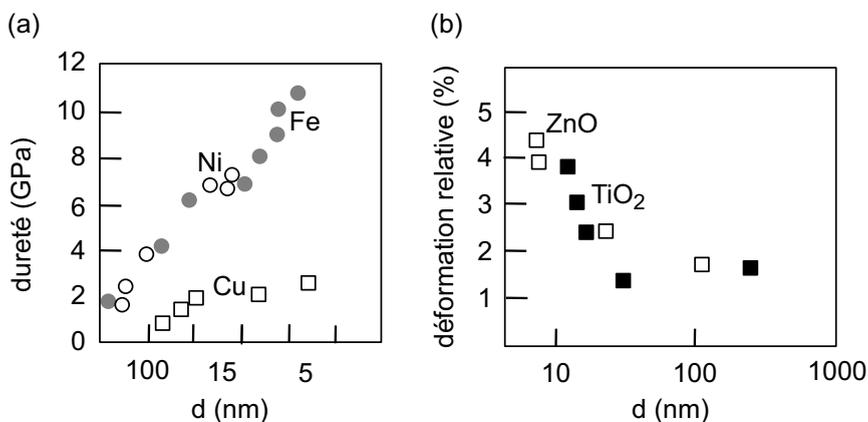


FIG. 1.5 – (a) Variation de la dureté à température ambiante de quelques métaux en fonction de la taille des grains. La dureté est de 2 à 5 fois plus importante pour les nanophases que pour les échantillons à gros grains. (b) Déformation relative d'échantillons nanophasés de ZnO et TiO<sub>2</sub> en fonction de la taille des grains (d'après Siegel 1994).

nanoparticules avec leur environnement qui donnent lieu à divers phénomènes mettant en jeu l'adsorption : solvatation, charge électrostatique de surface et dispersion des oxydes dans l'eau, adsorption et transport d'espèces ioniques ou moléculaires dans les eaux naturelles, effets biologiques et éventuellement toxicité lors de l'interaction avec des cellules ou des organismes vivants. Les effets de surface interviennent aussi sur la réactivité (électro)chimique des nanoparticules, comme l'a montré la catalyse hétérogène (Li 2010). Par exemple, l'activité du palladium sur l'hydrogénation du pyrène croît de deux ordres de grandeur lorsque la taille des particules passe de 10 à 2 nm (Wilcoxon 1994). L'oxyde de magnésium nanométrique s'avère un meilleur absorbant de gaz acides comme SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> et de dérivés chlorés du benzène que le composé conventionnel de granulométrie plus élevée (Li 1994, Stark 1994). À la fois, l'augmentation de la surface, la présence de défauts et des distorsions structurales contribuent à l'activité chimique du catalyseur. La réactivité accrue des nanomatériaux leur confère de bonnes performances dans la remédiation environnementale (Khin 2012). La forte réactivité de la surface peut aussi être mise à profit dans le contrôle de la forme et de la taille des nanoparticules au cours de leur synthèse (Chap. 4).

L'effet de taille s'exerce ainsi sur diverses propriétés de la matière et il est important d'examiner son influence sur les principaux facteurs de la réactivité que sont la stabilité thermodynamique, la structure cristalline et la structure électronique du solide.

### 1.1.3 Effets de taille

Les systèmes nanométriques d'oxydes présentent un intérêt technologique évident. Ils tiennent aussi une très grande importance dans l'environnement à cause de leur ubiquité et de leur diversité chimique et structurale (Hochella 2002, 2008). Certains de ces systèmes, en particulier les oxydes de fer et de manganèse, donnent lieu à de très importants phénomènes redox susceptibles de réguler le cycle de nombreux éléments dans l'environnement (Hem 1977, Stumm 1992). Les réactions redox entre les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  solubles et les phases solides ferriques jouent aussi un rôle important dans la mobilisation et la transformation d'éléments lourds tels l'arsenic et le plomb (Charlet 2011, Dong 2000). La compréhension du fonctionnement de tels systèmes nécessite de savoir comment la taille de nanoparticules influence leur réactivité. La question est complexe et demeure encore ouverte malgré un grand nombre d'études expérimentales.

Il est intuitif de penser que la réactivité d'un solide augmente avec la diminution de taille des cristaux, à cause d'une plus grande surface spécifique exposée, une plus forte proportion de zones catalytiquement actives comportant des sites de coordination spécifiques ou des défauts structuraux ou géométriques (marches, terrasses, coins) qui fournissent des avantages cinétiques. De nombreux exemples montrent qu'il en est effectivement ainsi, mais il existe certains cas où la réactivité des nanoparticules baisse lorsque leur taille diminue. Il convient par conséquent d'examiner brièvement les principales conséquences de l'effet de taille sur les caractéristiques thermodynamiques, structurales et électroniques des nano-oxydes. Afin de considérer des systèmes comparables avec des structures cristallines variées, les exemples choisis concernent les oxydes de fer, mais les concepts exposés sont transposables à bien d'autres systèmes nanostructurés.

#### a) Stabilité thermodynamique

L'augmentation de la quantité de surface avec la diminution de la taille des nanoparticules, depuis le domaine milli- ou micrométrique jusqu'au domaine nanométrique, fait que la composante énergétique de surface (toujours positive) devient compétitive avec la composante de volume (toujours négative) de l'enthalpie libre de formation ( $\Delta G = \Delta G_{\text{vol}} + \Delta G_{\text{surf}}$ ) du système ultradivisé (§ 3.2.2). Cela montre que le système ultradivisé est intrinsèquement métastable par rapport au système massif et si des transformations sont cinétiquement possibles (par vieillissement d'Ostwald et/ou par agrégation dans des dispersions aqueuses (§ 3.2.3), un tel système évolue spontanément pour réduire la quantité des interfaces. Dans le cas de systèmes polymorphes tels les oxydes de fer, de manganèse, de titane, d'aluminium, cela entraîne le changement des stabilités relatives des différents polymorphes. En effet, à l'état

massif, leurs enthalpies de formation ( $\Delta H$ ) ne sont en général pas très différentes et leur entropie ( $\Delta S$ ) est similaire, de sorte que la métastabilité ( $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$ ) des phases les moins stables n'est pas très élevée. Il s'ensuit qu'une phase métastable à l'état massif peut devenir, grâce à la composante de surface, le plus stable des polymorphes à l'état nanométrique (Navrotsky 2003, 2008, Laberty 1998, Zhang 1998, Fritsch 1997, Birkner 2012). Il est intéressant de remarquer que si des nanoparticules d'une phase métastable sont placées dans des conditions expérimentales dans lesquelles la croissance (la diminution de la quantité de surface) n'est pas possible ou est très limitée, par exemple par dispersion dans une matrice rigide inerte tel un verre de silice ou un polymère, cette phase est considérablement stabilisée vis-à-vis de sa transformation cristalline même à température élevée. C'est par exemple le cas de nanoparticules d'anatase  $\text{TiO}_2$  dont la transformation en rutile, qui intervient vers 300 °C dans les échantillons pulvérulents, est repoussée à 800 °C lorsque les particules sont dispersées dans un verre de silice (Pottier 2003). Des nanoparticules de maghémite à l'état de poudre se transforment en hématite vers 400 °C mais dispersées dans un verre de silice, la formation de l'hématite n'a lieu que vers 1 400 °C lorsque la matrice de silice cristallise en cristobalite, en permettant l'agrégation des particules (Chanéac 1996). Vers 1 200 °C, lorsque la matrice de silice commence à ramollir et permet la diffusion et l'agrégation limitée des particules, on peut obtenir une phase rare d'oxyde de fer,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Chap. 5) (Tronc 1998). Cette phase, isotype de l'alumine  $\kappa$  (alumine de transition), peut être considérée comme intermédiaire entre la maghémite (isotype de l'alumine  $\gamma$ ) et l'hématite (isotype du corindon,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Sans effet de confinement, la maghémite se transforme directement en hématite à basse température. Ainsi, tant que le système ne peut pas dissiper l'énergie de surface, l'abaissement de l'enthalpie libre ne peut pas avoir lieu et la transformation est bloquée.

L'hydratation des surfaces joue aussi un rôle très important car elle abaisse notablement la tension interfaciale (§ 4.4.4). En outre, la solubilité des particules croît en général avec la diminution de taille (Alexander 1957, Stumm 1996), ce qui peut être un facteur important de la réactivité, notamment lorsque des phénomènes biogéochimiques sont impliqués. Ainsi, en environnement aqueux, des transformations de phases complexes peuvent intervenir (Fig. 1.6). Typiquement, la goéthite,  $\alpha\text{-FeOOH}$ , devient thermodynamiquement stable par rapport à l'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pour une taille de particule supposée sphérique plus petite que 60 nm, tandis que la lépidocrocite,  $\gamma\text{-FeOOH}$ , devient plus stable que la maghémite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pour des tailles de particules plus petites que 12 nm (Navrotsky 2008). Des phénomènes similaires ont aussi lieu avec les oxydes de titane (Gribb 1997, Zhang 1998) et les oxydes de manganèse qui présentent une cristallochimie très variée (Birkner 2012) (Chap. 7). La taille des particules exerce donc un rôle majeur sur la formation et la stabilité des différentes phases, mais des facteurs cinétiques peuvent limiter les transformations.