

Thèse

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I

en Chimie et Physico-Chimie des Matériaux par

Toufic Jean DAOU

Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques

Soutenue publiquement le 26 Septembre 2007
devant la commission d'examen

Membres du jury

- Président du jury : Pr. Pascal Perriat, Professeur, INSA Lyon – GEMPPM, Lyon.
Directeur de Thèse : Pr. Sylvie Begin-Colin, Professeur, ULP – IPCMS, Strasbourg.
Co-directeur de Thèse : Dr. Geneviève Pourroy, Directeur de recherche, CNRS – IPCMS, Strasbourg.
Rapporteur Interne : Pr. Richard Welter, Professeur, ULP – DECOMET, Strasbourg.
Rapporteur Externe : Pr. Etienne Duguet, Professeur, Université de Bordeaux 1- ICMCB, Bordeaux.
Rapporteur Externe : Dr. Hubert Mutin, Directeur de Recherche, CNRS – CMOS, Montpellier.
Invités : Dr. Fabien Thomas, Directeur de recherche, CNRS – LEM, Nancy.
Dr. Jean-Marc Grenèche, Directeur de recherche, CNRS – LPEC, Le Mans.
Dr. Bertrand Donnio, Chargé de Recherche, CNRS – IPCMS, Strasbourg.

Remerciements

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein de l'Institut de Physique et de Chimie de Matériaux de Strasbourg (IPCMS) à l'Université de Louis Pasteur, Strasbourg I. Je remercie sincèrement son Directeur Monsieur Marc DRILLON de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma grande gratitude à Madame Sylvie BEGIN-COLIN et Madame Geneviève POURROY, pour avoir dirigé très judicieusement ce travail et pour m'avoir confié ce sujet de thèse. J'aimerais exprimer ma reconnaissance pour leurs intérêts et leurs disponibilités. Toutes leurs compétences, leurs qualités humaines, leurs optimismes et leurs joies de vivre m'ont été d'un grand soutien au cours de ces trois années de thèse. Je les remercie pour toutes leurs aides précieuses.

Ce travail doit énormément au groupe des matériaux organiques et plus précisément au Dr. Daniel GUILLON, Dr. Bertrand DONNIO, Dr. Delphine FELDER-FLESCH, Annabelle BERTIN et Saiwan BUATHONG qui ont été d'une aide précieuse dans ce travail, en nous fournissant les molécules organiques. Je leurs adresse mes plus chaleureux remerciements pour leurs compétences et leurs disponibilités.

Je remercie vivement le Professeur Richard WELTER, (ULP – DECOMET, Strasbourg), le Professeur Etienne DUGUET, (Université de Bordeaux 1- ICMCB) et Dr. Hubert MUTIN, Directeur de Recherche, (CNRS – CMOS, Montpellier) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait le professeur Pascal PERRIAT, en acceptant de présider mon jury de thèse. Je le remercie pour son investissement et l'aide qu'il m'a procuré, pour les mesures de relaxation.

J'ai plaisir à remercier M ; Fabien THOMAS, Directeur de recherche, (CNRS – LEM, Nancy) et le Professeur Frédéric VILLIERAS pour leur soutien, leur disponibilité et leur patience lors des nombreuses discussions concernant les phénomènes de surface (titrage, potentiel zêta et adsorption de gaz).

Je désire témoigner toute ma gratitude au Dr. Jean-Marc GRENECHE, Directeur de recherche, (CNRS – LPEC, Le Mans), pour les expériences et tout le temps passé sur mes échantillons, ses conseils et ses compétences dans le domaine de la spectroscopie Mössbauer, qui m'ont permis d'avancer.

Je souhaite exprimer toute mon amitié au Dr. Jimmy SANTOYO-SALAZAR (Mexique) pour les expériences de Microscopie à force magnétique.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes de l'IPCMS et surtout le Groupe de Matériaux inorganiques avec lesquelles j'ai pu passer ces années qui n'auraient pas été ce qu'elles ont été : Cédric, Didier, Corinne, Guillaume, Sylvie, Nathalie, Pierre, Jeannot, Aziz, Silviu, Alain, Driss, Benoit et tous les autres.

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement mes parents et ma future femme, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance, ainsi que pour leur patience et leur amour. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Je remercie également très chaleureusement tous les thésards qui par leurs conseils et soutien, m'ont permis d'y arriver : Nicolas le grand, Nicolas le petit, Aude, Rodaina, Sylvain, Morgan, Fayna, Yves, Herrade, Diane, Erwan, Maud ...

Mes derniers mots et pensées seront pour le rayon de soleil de ma vie Lydie.

A

la femme de ma vie Lydie
mes parents, frère et sœurs
et ma belle famille

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	5
Partie 1 : Synthèse de nanoparticules à base de magnétite et monodisperses	10
Chapitre I : Les oxydes de fer et leurs propriétés magnétiques	11
I.1 Structure cristalline de la magnétite et de la maghémite	11
I.2 Propriétés magnétiques des nanoparticules d'oxydes spinelles	15
I.2.1 Introduction au magnétisme	15
<i>a. Généralités</i>	15
<i>b. Structuration en domaines</i>	16
<i>c. Anisotropie magnétocristalline</i>	17
<i>d. Anisotropie de forme</i>	17
<i>e. Influence de la réduction de la taille des particules sur les propriétés magnétiques</i>	18
I.2.2 Structure et propriétés magnétiques de la magnétite et de la maghémite	20
<i>a. Structure magnétique</i>	20
<i>b. Propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite et de maghémite</i>	22
I.3 Principales méthodes de synthèse de nanoparticules de magnétite	23
I.3.1 La coprécipitation	24
I.3.2 Synthèse en microémulsion	28
I.3.3 Décomposition thermique	29
I.3.4 La méthode polyol	29
I.3.5 La voie hydrothermale	30
I.3.6 Bilan	30
I.4 Conclusion	31
Chapitre II : Synthèse de nanoparticules de magnétite monodisperses	32
II.1 Procédure expérimentale	32
II.1.1 Conditions de synthèse	32
II.1.2 Caractérisation des produits	34
<i>a. Composition chimique</i>	34
<i>b. Morphologie et taille des nanoparticules</i>	37
II.2 Détermination des paramètres de base	38
II.2.1 Influence du rapport molaire X	38
II.2.2 Influence de la température et de la durée du traitement hydrothermal	38
II.2.3 Influence de la vitesse d'injection de la base	39
II.2.4 Conditions de synthèse et paramètres étudiés	39
II.3 Influence de la nature et de la concentration de la base à pH = 9 et 10 sur la stœchiométrie et la morphologie de la magnétite	41
II.3.1 Précipitation à 70°C à pH 9 et pH 10	41
<i>a. Identification des phases</i>	41
<i>b. Taille des particules</i>	43
<i>c. Mesures d'aimantation</i>	45
<i>d. Bilan</i>	47

II.3.2 Précipitation à 70°C à pH 9 et pH 10 puis traitement hydrothermal à 250°C	47
<i>a. Identification des phases</i>	47
<i>b. Taille des particules</i>	50
<i>c. Mesures d'aimantation</i>	51
<i>d. Bilan</i>	52
II.4 Influence d'un rapport molaire Base/Fe constant et fixé à 4,8	52
II.4.1 Conditions expérimentales	52
II.4.2 Résultats	53
<i>a. Identification des phases</i>	53
<i>b. Taille des particules</i>	55
<i>c. Mesures d'aimantation</i>	56
<i>d. Bilan</i>	56
II.5 Conclusion	57
Chapitre III : Caractérisation des nanoparticules de magnétite de 12 nm et 39 nm élaborées dans les conditions optimales	61
III.1 Caractérisation microstructurale	62
III.1.1 Composition chimique des poudres	62
<i>a. Diffraction des rayons X</i>	62
<i>b. Spectroscopies Infrarouge et Raman</i>	63
<i>c. Spectrométrie Mössbauer</i>	64
III.1.2 Morphologie et taille des nanoparticules	67
III.2 Propriétés magnétiques et thermiques des nanoparticules	69
III.2.1 Propriétés magnétiques	69
III.2.2 La microscopie à force magnétique	73
III.2.3 Stabilité thermique sous air	74
III.3 Conclusion sur les différentes caractérisations en « volume »	75
III.4 Caractérisation de la surface des particules	76
III.4.1 Généralités	76
III.4.2 Composition de surface	77
III.4.3 Caractérisation de la surface par interaction avec l'eau	80
<i>a. Principe des mesures de titration potentiométrique et de mobilité électrophorétique</i>	80
<i>b. Mesures de potentiel zêta en fonction du pH</i>	83
<i>c. Résultats des titrages</i>	85
III.4.4 Caractérisation de propriétés interfaciales par interactions avec des gaz	86
III.5 Conclusion générale	89
Références bibliographiques	91
Partie 2 : Fonctionnalisation des nanoparticules à base de magnétite	98
Chapitre I : Généralités	99
I.1 Principales méthodes de greffage de molécules organiques à la surface de nanoparticules d'oxyde de fer	99
I.1.1 Contexte général	99
I.1.2 Cas des phosphates et des molécules phosphonates	101

I.2	Type de complexe de surface formé suivant l'agent de couplage phosphate, phosphonate ou carboxylate	102
I.3	Influence du greffage sur les propriétés de nanoparticules d'oxyde de fer	103
I.3.1	Stabilité chimique de la magnétite	103
I.3.2	Stabilité thermique	103
I.3.3	Propriétés magnétiques	104
I.4	Généralités sur l'adsorption	105
	Chapitre II : Etude de la phosphatation des nanoparticules à base de magnétite	108
II.1	Etude de l'adsorption des phosphates à la surface des nanoparticules	108
II.1.1	Conditions expérimentales	108
II.1.2	Isothermes d'adsorption de l'acide orthophosphorique sur les particules à base de magnétite	110
<i>a.</i>	<i>Isotherme d'adsorption à pH = 3</i>	<i>110</i>
<i>b.</i>	<i>Isotherme d'adsorption en fonction du pH</i>	<i>112</i>
<i>c.</i>	<i>Cycle de désorption-adsorption</i>	<i>113</i>
II.1.3	Taux de greffage et densité des sites de surface	114
II.2	Caractérisation du complexe de surface	115
II.2.1	Spectroscopie infra-rouge	115
II.2.2	Photoémission X (XPS)	119
II.3	Caractérisation microstructurale	123
II.3.1	Morphologie et taille des nanoparticules phosphatées	123
II.3.2	Composition des poudres	124
II.4	Considérations cristallographiques	129
II.5	Effet de la phosphatation sur les propriétés de la magnétite	132
II.5.1	Stabilité thermique	132
II.5.2	Propriétés magnétiques	133
II.6	Conclusion	134
	Chapitre III : Fonctionnalisation des nanoparticules en milieu organique en utilisant un groupement phosphonate ou carboxylate comme agent de couplage	135
III.1	Etude de l'adsorption des molécules phosphonatées et carboxylatées à la surface des nanoparticules	135
III.1.1	Conditions expérimentales	135
III.1.2	Isothermes d'adsorption des molécules OPVC et OPVP à la surface des nanoparticules de 39 nm	137
III.1.3	Taux de greffage et taux de recouvrement	141
III.2	Caractérisation du complexe de surface	141
III.2.1	Considération cristallographique	141
III.2.2	Spectroscopie infra-rouge	144
III.2.3	Photoémission X (XPS)	150
III.2.4	Conclusion	152

III.3	Caractérisation microstructurale de l'oxyde de fer	153
III.3.1	Morphologie et taille des nanoparticules greffées	153
III.3.2	Composition des poudres	155
III.4	Propriétés des nanoparticules fonctionnalisées	158
III.4.1	Propriétés magnétiques	158
III.4.2	Stabilité thermique	160
III.5	Stabilité des suspensions dans le THF	161
III.6	Conclusion	163
Chapitre IV	: Fonctionnalisation et stabilisation des nanoparticules en milieu aqueux	164
IV.1	Généralités	166
IV.1.1	l'IRM	166
IV.1.2	Les oxydes de fer développés pour l'IRM	168
<i>a.</i>	<i>Les agents actuellement utilisés</i>	<i>168</i>
<i>b.</i>	<i>Voies d'élaboration développées</i>	<i>169</i>
IV.2	Fonctionnalisation des nanoparticules en milieu aqueux	171
IV.2.1	Procédure expérimentale	171
<i>a.</i>	<i>Etape de fonctionnalisation</i>	<i>171</i>
<i>b.</i>	<i>Evaluation du taux de greffage</i>	<i>172</i>
IV.2.2	Résultats de la fonctionnalisation	172
<i>a.</i>	<i>Isothermes d'adsorption</i>	<i>172</i>
<i>b.</i>	<i>Stabilité des suspensions</i>	<i>175</i>
<i>c.</i>	<i>Caractérisation microstructurale</i>	<i>176</i>
<i>d.</i>	<i>Propriétés magnétiques et thermiques</i>	<i>182</i>
IV.3	Résultats préliminaires des mesures T1 et T2	184
IV.4	Conclusion	185
	Références bibliographiques	187
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	195
	ANNEXES	199

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les poudres d'oxydes magnétiques ont suscité beaucoup de travaux depuis plusieurs décennies et connu de très nombreuses applications en particulier pour l'enregistrement magnétique. La réduction de la taille des particules a conduit à des propriétés magnétiques nouvelles et à des applications potentielles en électronique de spin (ou spintronique), en catalyse et surtout dans les domaines de la biologie et du biomédical. Les nanoparticules magnétiques y sont déjà utilisées comme agents de contraste en IRM, pour le traitement de cancer par hyperthermie, pour l'immobilisation d'enzymes, la séparation des protéines des cellules, pour la libération contrôlée de médicaments etc.^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14}

Pour ces nouvelles utilisations, il est nécessaire de disposer de nanoparticules fonctionnalisées avec une taille et une distribution de taille contrôlées et de plus, stables en suspension. Diverses méthodes de synthèse ont été décrites dans la littérature pour préparer des particules magnétiques avec des tailles de grain nanométriques et généralement inférieures à 15 nm. Cependant, peu de travaux ont été consacrés à la synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer de dimension comprise entre 30 nm et 100 nm car il est très difficile d'obtenir des nanoparticules présentant une distribution de taille monodisperse et une composition homogène. Les nanoparticules dans cette gamme de taille ont la plupart du temps un comportement ferrimagnétique à température ambiante, qu'il serait intéressant d'explorer dans des domaines d'application comme le biomédical, l'enregistrement magnétique....

Nous avons choisi de nous intéresser à la magnétite Fe_3O_4 de structure spinelle inverse et ferrimagnétique. La présence des cations de fer dans les deux états de valence, Fe^{2+} et Fe^{3+} , et l'oxydation facile des Fe^{2+} implique un contrôle soigneux des différentes étapes de la synthèse si on veut obtenir une magnétite stœchiométrique et explique que la plupart des études concernent la maghémite. Néanmoins, des nanoparticules avec une taille supérieure à 30 nm devraient être moins sensibles à l'oxydation, cette sensibilité étant d'autant plus importante que la taille est petite.

Dans ce contexte, l'objectif de la première partie de cette thèse est de mettre au point la synthèse de nanoparticules de magnétite avec un diamètre moyen supérieur à 30 nm les plus monodisperses possibles tout en contrôlant leur stœchiométrie.

Un autre aspect essentiel et fondamental pour une utilisation des nanoparticules magnétiques est la fonctionnalisation de leur surface par greffage de molécules organiques.

Dans un premier temps, la modification de la surface a été surtout étudiée pour obtenir des nanoparticules monodisperses et des suspensions colloïdales très stables dans le temps. Dans les travaux récents, les molécules sont également utilisées pour apporter des nouvelles fonctions aux nanoparticules. Dans le domaine des nanotechnologies et plus particulièrement dans l'approche « bottom-up », les nanoparticules fonctionnalisées sont maintenant considérées comme des briques de base devant entrer dans la fabrication des futurs dispositifs miniaturisés. Des assemblages multidimensionnels de nanoparticules pourront être utilisés pour la fabrication de dispositifs originaux comme des mémoires de type MRAM (Magnetic Random Access Memory) et autres dispositifs logiques électroniques. Dans cette approche « bottom-up », la fonctionnalisation des nanoparticules constitue une étape-clé car elle va conditionner la mise en forme des nano-objets, leur organisation sous forme de films (auto-assemblage) ou en volume.

La fonctionnalisation des nanoparticules est également un moyen d'apporter de nouvelles fonctions aux nanoparticules et ainsi conduire à des nanomatériaux hybrides multifonctionnels présentant des propriétés (magnétiques, optiques, opto-électroniques...) nouvelles. En effet, le greffage de molécules fonctionnelles (bioactive, luminescente...) sur des nanoparticules va permettre de combiner voire coupler les propriétés des molécules à celles des nanoparticules. Des effets photo-magnétiques induits ont ainsi été mis en évidence.¹⁵ Mais actuellement cette fonctionnalisation est surtout orientée vers des applications biomédicales et le cahier des charges est très exigeant. Elle doit permettre d'assurer une biocompatibilité des nanoparticules, de les cibler vers des cellules cancéreuses, de traiter des cancers, de réaliser de l'imagerie par résonance magnétique (IRM)... Cependant pour ces applications, les nanoparticules fonctionnalisées doivent être de taille contrôlée et les plus monodisperses possibles pour assurer leur biodistribution et les suspensions de ces nanoparticules fonctionnalisées doivent être très stables même sous un aimant (cas de l'IRM).

La conception de nanoparticules monodisperses, la mise en place de procédures de fonctionnalisation par une couche organique stable, contrôlée et avec des propriétés fonctionnelles modulables (biocompatibilité, luminescentes, ciblantes) et conduisant à des suspensions stables de nanoparticules fonctionnalisées font partie des défis actuels. La fonctionnalisation dans le domaine biomédical se fait principalement via une interaction avec des groupements carboxylates, mais la surface des nanoparticules est généralement modifiée au préalable par une couche de dextran et/ou de silice.^{16,17,18} Cependant il s'avère que cette fonctionnalisation et les interactions de surface peuvent modifier la composition et les

propriétés notamment magnétiques du nano-objet final et qu'il est difficile d'obtenir des suspensions stables.

Dans ce contexte, un des objectifs de cette thèse a été de mettre en place une méthodologie pour greffer directement (sans couche intermédiaire) à leur surface et avec une liaison forte des molécules organiques fonctionnelles et d'observer leur stabilité en suspension. Nous avons choisi de tester un agent de couplage phosphonate qui a beaucoup été utilisé pour réaliser des couches autoassemblées (SAM) sur des surfaces et qui maintenant est utilisé pour greffer des molécules bioactives. L'objectif est donc de montrer que les phosphonates sont des agents de couplage intéressants pour greffer directement à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer des molécules fonctionnelles et qu'ils permettent de conserver les propriétés des nanoparticules. Au niveau du greffage, des techniques de dosage ont été mises au point pour contrôler le taux de molécules greffées et la structure du complexe formé à la surface du solide a été étudié. Une attention particulière a été portée sur la composition des nanoparticules et leurs propriétés magnétiques et thermiques.

Obtenir des nanoparticules de taille calibrée supérieure à 30 nm, fonctionnalisées avec des groupements phosphonates et avec des taux de greffage contrôlés, conservant leurs propriétés magnétiques et si possibles stables en suspension est l'objectif de ce travail.

Ce mémoire est divisé en deux parties.

La première partie consacrée à la mise en place d'une méthode de synthèse de nanoparticules monocristallines et monodisperses avec une taille supérieure à 30 nm comporte trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, les données structurales et magnétiques relatives à la magnétite et à la maghémite et les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des propriétés magnétiques de la matière sont données. Nous rappelons en fin de ce chapitre les principales méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxydes de fer.
- Le second chapitre est consacré à la détermination des conditions d'élaboration de nanoparticules de magnétite de taille contrôlée et monodisperses. L'objectif étant d'obtenir des nanoparticules avec une taille supérieure à 30 nm, nous avons choisi une méthode de synthèse en deux étapes : une coprécipitation en milieu basique suivie d'un traitement hydrothermal destiné à favoriser la croissance. Plusieurs paramètres sont testés et en particulier le pH, la nature de la base et le rapport molaire base/fer.

- Dans le troisième chapitre, les nanoparticules de 12 nm et 39 nm sélectionnées au niveau du chapitre 2 sont caractérisées en volume et en surface.

La seconde partie est consacrée à l'étude de la fonctionnalisation des nanoparticules avec un groupement phosphate ou phosphonate et est partagée en quatre chapitres.

- Le premier chapitre résume les principales voies utilisées pour greffer des molécules à la surface de nanoparticules d'oxydes de fer en particulier via des groupements phosphate ou phosphonate, et fait le point sur la nature du complexe de surface suivant l'agent de couplage phosphate, phosphonate ou carboxylate utilisés. Des généralités sur l'adsorption sont rappelées.
- Le second chapitre est consacré à l'étude des mécanismes d'interaction de l'acide orthophosphorique avec la surface des nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques. L'objectif est d'essayer, à l'aide de cette molécule « simple », de déterminer le type de complexe de surface, l'effet de phosphatation sur les propriétés des oxydes spinelles et d'évaluer l'application potentielle des nanoparticules à base de magnétite pour l'élimination de déchets à base de phosphore dans le traitement de l'eau.
- Dans le troisième chapitre, l'influence des agents de couplage phosphonate et carboxylate sur le greffage d'une molécule stilbène est comparée. Le mode d'interaction de ces groupements avec la surface des nanoparticules et l'influence de ce greffage sur les propriétés des nanoparticules (magnétique, thermique et en suspension) sont étudiés.
- Dans le dernier chapitre, après des rappels bibliographiques sur les nanoparticules fonctionnalisées dans le domaine biomédical et pour l'IRM, une étude du greffage de molécules biocompatibles à la surface des nanoparticules de 8,5 et de 39 nm via un groupement phosphonate est menée et les résultats préliminaires des mesures des temps de relaxation sont commentés.

¹ Morrall, P.; Schedin, F.; Case, G.S.; Thomas, M.F.; Dudzik, E.; van der Laan, G.; Thornton, G. *Phys. Rev. B.* **2003**, 214408.

² Ito, A.; Shinkai, M.; Honda, H.; Kobayashi, T. *J. Biosci. Bioeng.* **2005**, 100, 1, 1.

³ Shinkai, M. *J. Biosci. Bioeng.* **2002**, 94, 6, 606.

⁴ Hilger, I.; Kiessling, A.; Romanus, E.; Hiergeist, R.; Hergt, R.; Andrä, W.; Roskos, M.; Linss, W.; Weber, P.; Weitschies, W.; Kaiser, W.A. *Nanotechnology.* **2004**, 15, 1027.

-
- ⁵ Chen, F.Y.; Su, C.-H.; Yang, Y.S.; Yen, C.-S.; Tsai, C.-Y.; Wu, C.-L.; Wu, M.-T.; Shieh, D.-B. *Biomaterials*. **2005**, 26, 729.
- ⁶ Gupta, A.K.; Gupta, M. *Biomaterials*. **2005**, 26, 3995.
- ⁷ Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Duguet, E. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2161.
- ⁸ Bate, G.; E.D. Wohlfarth (Ed), *Ferromagnetic materials, Recording Materials*, vol 2, North Holland, Amsterdam, **1980**, 381.
- ⁹ Schedin, F.; Hewitt, L.; Morrall, P.; Petrov, V.N.; Thornton, G.; Case, S.; Thomas, M.F.; Uzdin, V.M. *Phys. Rev. B*. **1998**, 58, R11861.
- ¹⁰ Schedin, F.; Morrall, P.; Petrov, V.N.; Case, S.; Thomas, M.F.; Dudzik, E.; van der Laan, G.; Thornton, G. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 211, 266.
- ¹¹ Raj, K.; Moskowitz, R.J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, 85, 233.
- ¹² Tartaj, P.; Morales M.P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Gonzales-Carreno, T.; Serna, C.J. *J. Phys. D : Applied Physics*. **2003**, 36 R182.
- ¹³ Sonvico, F.; Mornet, S.; Vasseur, S.; Dubernet, C.; Jaillard, D.; Degrouard, J.; Hoebeke, J.; Duguet, E.; Colombo, P.; Couvreur, P. *Bioconjugate Chemistry*. **2005**, 16(5), 1181.
- ¹⁴ Lu, A.H.; Salabas, E.L.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1222.
- ¹⁵ Mikami, R.; Taguchi, M.; Yamada, K.; Suzuki, K.; Sato, O.; Einaga, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6135.
- ¹⁶ Mornet, S.; Duguet, E.; Portier, J. *French patent*. **2004**, 2, 855, 315.
- ¹⁷ Mornet, S.; Portier, J.; Duguet, E. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 293, 27.
- ¹⁸ Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Veverka, P.; Goglio, G.; Demourgues, A.; Portier, J.; Pollert, E.; Duguet, E. *Progress in Solide State Chemistry*. **2006**, 34, 237.

Partie I :

Synthèse de nanoparticules à base de magnétite monodisperses

PARTIE 1

Synthèse de nanoparticules à base de magnétite monodisperses

L'objectif de la première partie de ces travaux est de développer la synthèse de nanoparticules de magnétite avec un diamètre moyen supérieur à 30 nm les plus monodisperses possibles tout en contrôlant leur stœchiométrie, avant d'étudier leur fonctionnalisation dans la partie 2.

Après un rappel de la structure, des propriétés magnétiques de la magnétite et de la maghémite ainsi que les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer dans un premier chapitre ; le deuxième chapitre est consacré à la détermination des conditions expérimentales permettant d'atteindre les objectifs de composition et de taille fixés. Puis dans le dernier chapitre, les meilleurs lots de nanoparticules issues de l'optimisation des conditions de synthèse sont caractérisés en volume et en surface.

Chapitre I

Les oxydes de fer et leurs propriétés magnétiques

Nous présentons, dans ce chapitre, les données structurales et magnétiques relatives à la magnétite et à la maghémite, toutes deux de structure spinelle. Nous explicitons ensuite les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des propriétés magnétiques de la matière. Nous décrivons les propriétés magnétiques de la magnétite et de la maghémite et montrons ensuite comment elles sont modifiées quand les dimensions du matériau diminuent pour se situer dans le domaine nanométrique. Nous rappelons en fin de chapitre les principales méthodes de synthèse utilisées pour obtenir des nanoparticules d'oxydes de fer.

I.1 Structure cristalline de la magnétite et de la maghémite

La magnétite et la maghémite, de formule chimique respective Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, adoptent la structure spinelle. Celle-ci fut décrite pour la première fois par Bragg¹ et Nishikawa² en 1915 et doit son nom au minéral MgAl_2O_4 . Les spinelles ont pour formule chimique générale AB_2X_4 dans laquelle A et B représentent les cations et X les anions. Ils cristallisent dans le système cubique appartenant au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Les 32 anions X (anions oxygènes O^{2-}) composent le réseau cubique d'empilement compact (cubique à faces centrées) qui délimitent les sites tétraédrique et octaédrique dans lesquels différents cations peuvent venir se placer. La maille consiste en 32 atomes d'oxygènes qui génèrent 64 sites tétraédriques dont seulement le huitième est normalement occupé (sites A) et 32 sites octaédriques dont la moitié peut être occupée (sites B).

La structure spinelle est construite à l'aide d'octaèdres FeO_6 et de tétraèdres FeO_4 (Figure I.1). Chaque octaèdre est relié à six autres octaèdres par six côtés et à six différents tétraèdres par six sommets. Quand à l'environnement tétraédrique du fer, chaque tétraèdre est relié à douze octaèdres par ses quatre sommets (Figure I.2). L'environnement de l'oxygène est constitué de quatre atomes de fer, trois en sites octaédriques et un en site tétraédrique. Les atomes d'oxygène définissent des couches à empilement compact de type cubique à face centrées (cfc : ABC).³ Les formes macroscopiques des cristaux de magnétite font apparaître les faces (111) et (110) (Figure I.3).

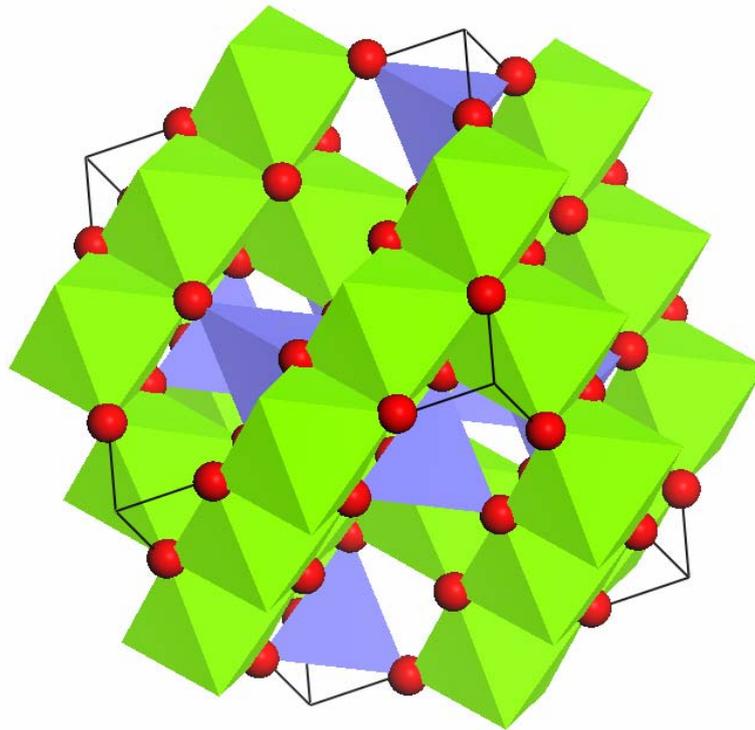


Figure I.1 Structure spinelle : les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge. La maille élémentaire est représentée en trait plein noir.

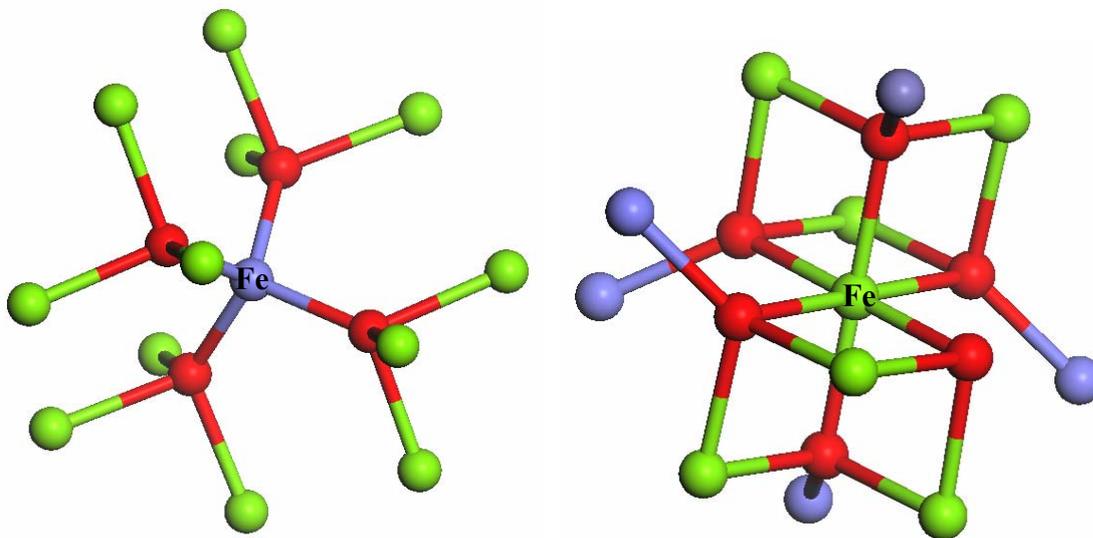


Figure I.2 Environnement du fer dans un site tétraédrique (à gauche) et du fer dans un site octaédrique (à droite) de la structure spinelle. Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge.

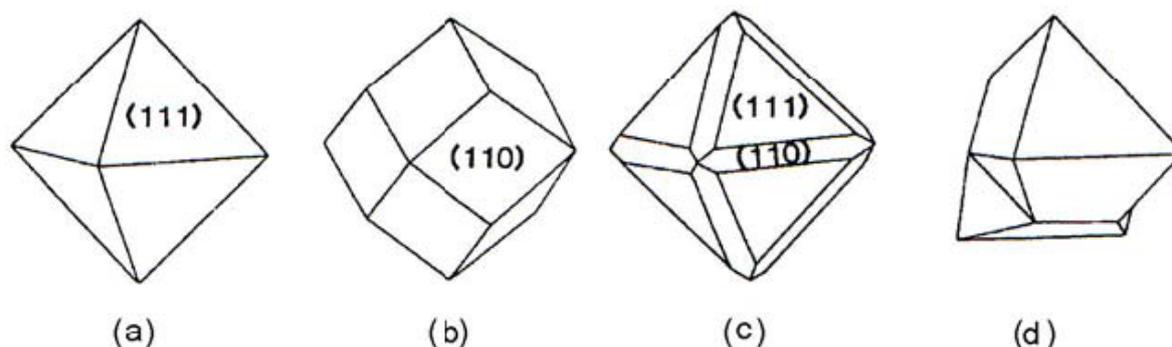


Figure I.3 Formes les plus courantes de cristaux de magnétite : **(a)** et **(c)** octaédrique, **(b)** rhombodecaédrique et **(d)** twinned (jumelé).⁴

La magnétite est un oxyde mixte de Fe^{2+} et de Fe^{3+} de structure spinelle inverse $(Fe^{3+})^{tétra} [Fe^{3+} Fe^{2+}]^{octa} O_4$. Les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent et les sites octaédriques par les cations divalent et trivalent. Son paramètre de maille est égal à $0,8396 \pm 0,0001$ nm à température ambiante.⁵

La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est obtenue par oxydation de la magnétite. Le fer se trouve entièrement dans l'état trivalent ce qui se traduit par l'apparition de lacunes cationiques, notées \square , dans les sites octaédriques. La formule de la maghémite peut s'écrire de la manière suivante :



ou



En effet, les lacunes en sites octaédrique peuvent s'organiser de plusieurs façons suivant les conditions d'élaboration.^{6,7,8,9,10} Trois distributions de lacunes ont été identifiées pour la maghémite (Figure I.4) :

- De manière aléatoire sans déformation de la maille ce qui permet la conservation du groupe d'espace Fd3m. Toutes les positions sont identiques avec un taux d'occupation de $5/6$.⁶

- De manière analogue au cation Li^+ dans la structure $Fe_8[Li_4Fe_{12}]O_{32}$ toujours sans déformation de la maille mais selon le groupe d'espace $P4_132$. Il s'agit d'un ordre partiel sur les sites octaédriques.⁷ Toutes les positions de type 2 et 3, données dans la figure I.4 sont équivalentes, avec une occupation statistique de $1/3$. Les positions de type 1 (Figure I.4) sont complètement occupées.

- De façon totalement ordonnée avec le passage d'une maille cubique à une maille tétragonale selon le groupe d'espace $P4_32_12$. Toutes les lacunes se trouvent en position de type 3. Les positions de type 1 et 2 sont complètement occupées par les cations de fer (Figure I.4).

L'ordre des lacunes est visible par spectroscopie IR. Dans une phase désordonnée le caractère statistique de la distribution des cations et des lacunes entraîne un élargissement des bandes d'adsorption dû à un étalement des fréquences des vibrations différentes d'une maille à une autre. Les bandes d'adsorption d'une phase ordonnée sont plus fines et plus nombreuses.^{11,12,13}

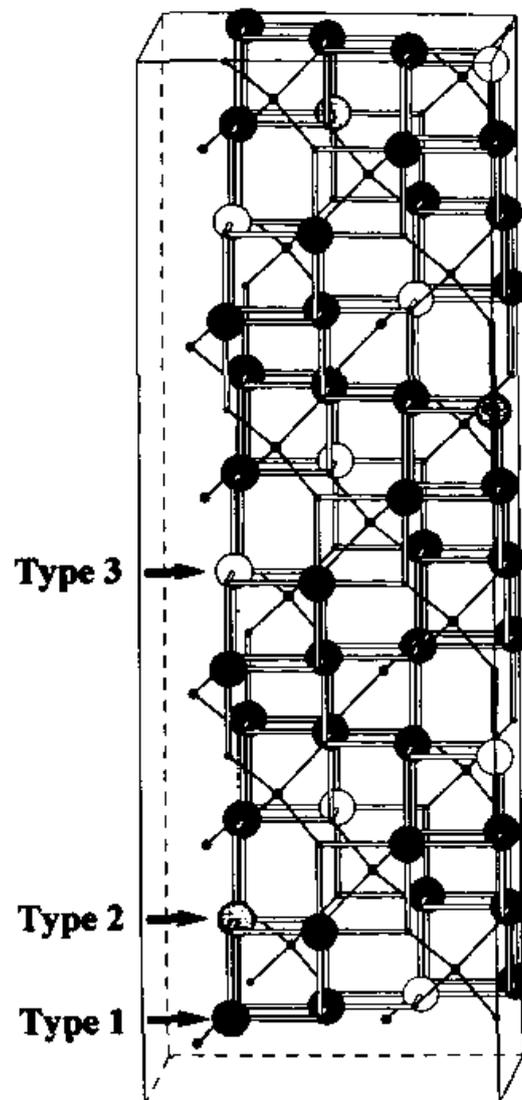


Figure I.4 Représentation schématique de l'ordre des lacunes cationiques représentées par des cercles vides pour la position octaédrique dans $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.⁶

I.2 Propriétés magnétiques des nanoparticules d'oxydes spinelles

I.2.1 Introduction au magnétisme

a. Généralités

Les champs magnétiques sont produits par des courants électriques. A l'échelle atomique, les orbites électroniques ou spin des électrons créent des champs magnétiques, donc des moments magnétiques élémentaires. Le résultat de l'alignement plus ou moins rigoureux des aimants élémentaires dans un corps solide se présente comme une aimantation M qui est le moment magnétique par unité de volume. Pour réaliser cet alignement, il sera en général nécessaire d'appliquer un champ magnétique H ; on peut alors définir la susceptibilité magnétique χ d'un matériau par : $\chi = M/H$ où χ est la susceptibilité par cm^3 .

De façon très générale, les composés solides se partagent, d'un point de vue magnétique, en deux grandes familles, les magnétiques non ordonnés (magnétisme non-coopératif) et les magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif).

Dans le premier cas (magnétisme non-coopératif), les interactions entre atomes dans le réseau cristallin sont faibles (absence d'interactions à longue distance) et donc incapables de développer un ordre magnétique. Ces matériaux ne présentent donc pas d'aimantation spontanée macroscopique. On distingue (Tableau I.1) :

- Le diamagnétisme qui est une propriété intrinsèque de la matière conduisant à une valeur négative de la susceptibilité magnétique.
- Le paramagnétisme, dû aux électrons aux électrons non appariés des ions ou aux électrons libres des métaux.

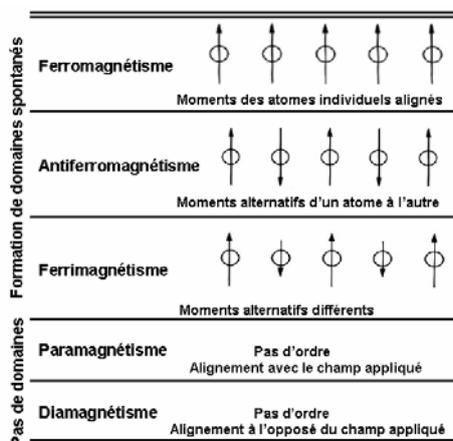


Tableau I.1 Les différents types de comportements magnétiques.¹⁴

En revanche, certaines substances présentent un arrangement magnétique spontané (magnétisme coopératif), c'est-à-dire que même en l'absence d'un champ extérieur, les spins électroniques et les moments magnétiques sont arrangés de façon régulière en raison de l'existence d'une interaction de nature électrostatique, l'interaction d'échange. Cet arrangement peut être parallèle (ferromagnétisme), antiparallèle avec compensation des moments (antiferromagnétisme) ou antiparallèle sans compensation des moments (ferrimagnétisme) (Tableau I.1).

L'ordre magnétique à longue distance disparaît au-dessus de la température d'ordre appelée température de Curie (T_C) pour les composés ferromagnétiques ou température de Néel (T_N) pour les composés ferrimagnétiques. L'agitation thermique est suffisante pour supprimer l'aimantation spontanée, et le composé devient paramagnétique.

b. Structuration en domaines

Pour optimiser l'énergie magnétostatique, un matériau magnétique se divise en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, et séparés par des parois, appelées paroi de Bloch (Figure I.5). A l'intérieur de ces domaines, les moments magnétiques sont colinéaires. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les parois se déplacent, conduisant à une extension des domaines présentant la même orientation que le champ appliqué, aux dépens des autres domaines. Des défauts dans le cristal (dislocations, hétérogénéités, présence d'autres phases...) peuvent entraver le mouvement des parois et former des points d'ancrage; un champ magnétique élevé sera alors nécessaire pour libérer les parois. Ce phénomène est à l'origine de l'aimantation rémanente et du cycle d'hystérésis observés lorsqu'on mesure l'aimantation d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué (Figure I.6).

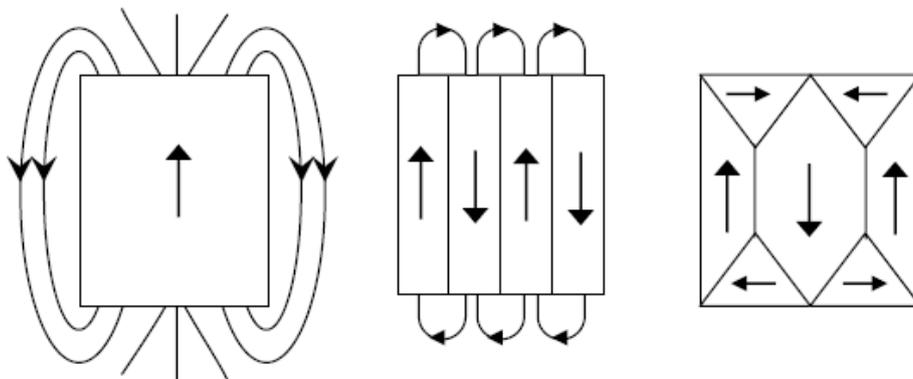


Figure I.5 Diminution de l'énergie dipolaire par création de domaines.

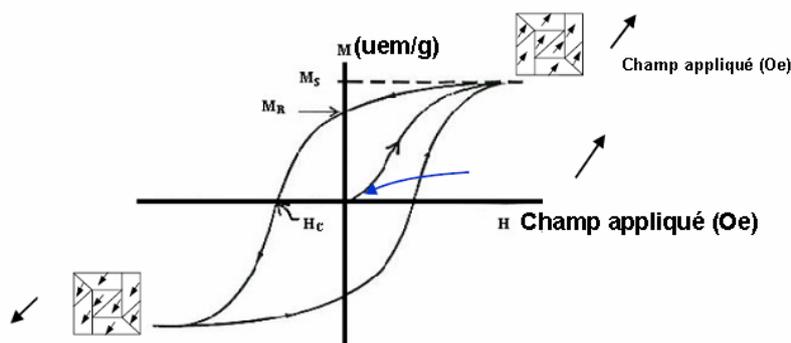


Figure I.6 Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (H) où M_s est l'aimantation à saturation, M_R est l'aimantation rémanente et H_c est le champ coercitif.¹⁵

Dans le cas des matériaux ferro- ou ferrimagnétiques, l'aimantation est uniforme à l'intérieur de chaque domaine mais varie d'un domaine à l'autre de sorte qu'en l'absence d'un champ magnétique extérieur, il n'y a pas d'aimantation globale.

c. Anisotropie magnétocristalline

Le vecteur aimantation dans un cristal n'est pas isotrope; la direction des spins par rapport au réseau cristallin dépend de l'anisotropie magnétocristalline. Cette anisotropie provient de l'existence de directions de « facile aimantation » au sein d'un cristal et peut être associée à un champ magnétique fictif H_K . L'énergie nécessaire pour dévier le vecteur d'aimantation par rapport à une direction de facile aimantation est de la forme :

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_1^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline et α_i les cosinus des angles entre l'aimantation et les axes cristallographiques.¹⁶ Les directions de facile aimantation sont déterminées par le signe de K_1 et le rapport $K_2/|K_1|$. Pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $K_1 = -4,7 \cdot 10^3 \text{ J.m}^{-3}$, et $K_2/|K_1| > 9/4$. Les directions faciles sont parallèles aux axes $[110]$. Pour Fe_3O_4 , $K_1 = -1,35 \cdot 10^3 \text{ J.m}^{-3}$, et $K_2 = -0,28 \cdot 10^3 \text{ J.m}^{-3}$ à température ambiante. La direction d'aimantation est la direction $[111]$.¹⁷ La constante K_1 devient positive en dessous de 135 K. Au-dessous de cette température, la localisation électronique donne des ions Fe^{2+} , qui sont anisotropes.

d. Anisotropie de forme

Le champ démagnétisant est le champ créé par l'aimantation du système considéré. L'énergie dipolaire E_D est issue de l'interaction entre le champ démagnétisant et la distribution d'aimantation. Elle dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport à la forme

de l'échantillon : on parle d'anisotropie de forme. Dans tout système ouvert, non sphérique, et possédant une aimantation résultante non nulle, celle-ci tend à s'aligner selon la plus grande dimension. Cette énergie est proportionnelle au carré de l'aimantation à saturation M_s^2 , elle est souvent dominante par rapport aux autres sources d'anisotropie. Elle impose la direction de l'aimantation à l'équilibre en l'absence de champ extérieur.

e. Influence de la réduction de la taille des particules sur les propriétés magnétiques

Le passage du matériau massif à des particules de taille nanométrique modifie un certain nombre de propriétés magnétiques :

- Le diamètre des particules devient inférieur à la valeur critique en dessous de laquelle la création de parois devient défavorable. Les parois de Bloch séparant les domaines magnétiques disparaissent, de manière à minimiser l'énergie magnétostatique. Les particules deviennent monodomaines. Le diamètre critique peut être calculé par l'expression :

$$D_{MD} = 4\gamma / \mu_0 N_{MD} M_s^2$$

où N_{MD} est le facteur démagnétisant pour un monodomaine et γ représente l'énergie de la paroi. Pour la magnétite et la maghémite, la taille critique est d'environ 30 nm.^{18,19}

- Le mode d'alignement du moment magnétique parallèlement au champ appliqué dépend du rapport de l'énergie d'anisotropie KV et l'énergie d'agitation thermique kT ; K est la constante d'anisotropie, qui dépend du matériau magnétique et de la forme de la particule; k est la constante de Boltzmann et T la température thermodynamique. On distingue : a) les grains ferromagnétiques pour lesquels $KV \geq kT$; le moment magnétique est bloqué dans une direction de facile aimantation de la matrice du grain : une rotation du moment magnétique entraîne donc, en solution, une rotation mécanique de l'ensemble de la particule. b) les grains superparamagnétiques pour lesquels $KV \leq kT$; l'agitation thermique l'emporte et le moment magnétique est libre de tourner par rapport à sa matrice.

En dessous d'un diamètre critique, l'aimantation des particules relaxe au dessus des barrières d'énergie d'anisotropie. Si le volume de la particule est suffisamment petit, les barrières d'énergie séparant les directions d'énergie minimale (directions faciles) peuvent être de l'ordre de l'énergie thermique à température ambiante. Le moment magnétique peut fluctuer d'une direction facile à une autre. Ce phénomène thermiquement activé constitue la relaxation superparamagnétique.

En présence d'une excitation magnétique extérieure H , parallèle à la direction de facile aimantation, l'énergie magnétique d'une particule uniaxiale isolée est donnée par :

$$E = KV \sin^2 \theta - M_s HV \cos \theta$$

θ est l'angle entre M_s et H . Pour une excitation magnétique suffisamment faible, telle que $h = \frac{M_s H}{2K} < 1$, l'énergie présente deux puits de potentiel, qui donnent lieu à la relaxation superparamagnétique par franchissement de la barrière d'énergie. Pour $h \geq 1$, il n'y a qu'un seul puits d'énergie, dans la direction du champ et donc pas de relaxation.

Le premier calcul du temps de relaxation a été effectué par Néel. Le temps de relaxation τ pour une particule magnétiquement indépendante est l'inverse de la probabilité de basculements de m par unité de temps.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)$$

Avec $\tau_0 \sim 10^{-9} - 10^{-11}$ s.^{20,21} La taille critique pour qu'une particule soit superparamagnétique dans des conditions données est définie en considérant que l'aimantation bascule une fois par seconde, ce qui correspond à $E = KV \sim 25k_B T$.²¹

Ainsi :

$$d_s \sim \left(\frac{25k_B T}{K}\right)^{1/3}$$

L'observation du phénomène de relaxation superparamagnétique dépend du temps caractéristique de la mesure τ_m .

- Si $\tau \gg \tau_m$, le moment magnétique de la particule apparaît bloqué.
- Si $\tau \ll \tau_m$, les moments magnétiques fluctuent un grand nombre de fois pendant la mesure. Le moment, de moyenne nulle sur le temps, ressemble à celui d'un matériau paramagnétique.

Pour un temps de mesure fixé, le comportement observé varie avec la température. On définit la température de blocage T_B , pour une particule de volume V , comme la température à

laquelle $\tau = \tau_m$. En champ nul ou très faible, si $\frac{KV}{k_B T} \gg 1$:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m / \tau)}$$

Une distribution de taille entraîne une distribution des temps de relaxation, donc une distribution des températures de blocage.

- Le renforcement de l'anisotropie de surface entraîne une coercivité accrue des particules, par rapport au matériau massif.
- Il peut exister une diminution de l'aimantation « non relaxante » par rapport au matériau massif, due à un défaut d'alignement des spins par rapport à la direction de l'aimantation globale de la particule. Ce défaut d'alignement est appelé « canting de spin ».

I.2.2 Structure et propriétés magnétiques de la magnétite et de la maghémite

a. Structure magnétique

Les ferrites de structure spinelle sont des matériaux ferrimagnétiques en dessous de leur température de Néel. L'intensité de l'aimantation dépend du nombre d'électrons célibataires présents par maille élémentaire (unité de formule). Le Tableau I.2 donne le nombre d'électrons célibataires pour Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ainsi que les valeurs observées et calculées du moment magnétique.

Ferrite	Nombre d'électrons Célibataires	Moment observé μ_B	Moment calculé (Néel) μ_B
Fe_3O_4	14	4.2	4
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13,33	3,15-3,17	3,33

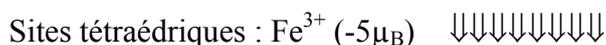
Tableau I.2 Nombre d'électrons célibataires, moment magnétique observés et calculés par unité de formule, exprimés en magnétons de Bohr (μ_B).^{17,22}

Si tous les électrons d'une substance étaient alignés dans la même direction, le moment magnétique par unité de formule devrait être égal, en magnétons de Bohr, au nombre d'électrons célibataires. Or ce n'est pas le cas. L'explication a été donnée par Néel.²³

En effet, dans la structure spinelle, les sites des cations sont de deux espèces désignées par A et B. Néel a considéré trois espèces d'interactions d'échange : Entre les électrons célibataires de deux ions placés séparément dans des sites A (interaction AA), des sites B (interaction BB) ou un site A et un site B (interaction AB). Lorsqu'il existe une interaction AB, c'est-à-dire quand des électrons célibataires sont présents dans les deux types de sites, elle prédomine sur les deux autres types d'interactions ; en effet, la distance entre sites voisins de même nature est plus grande qu'entre un site A et le site B le plus proche. Les spins des sites A et B sont alors antiparallèles. S'il n'y a pas d'interaction AB, l'interaction BB entre en jeu : L'effet est d'aligner la moitié des électrons (spins) dans un sens, la moitié dans le sens opposé, ce qui fait que les plans alternés de sites B sont aimantés dans des sens opposés.

L'interaction AA n'entre pas en jeu en l'absence d'interaction AB car la non-existence de cette dernière implique l'absence d'électrons célibataires dans les sites A.

La magnétite Fe_3O_4 est l'exemple typique de composé ferrimagnétique où l'interaction AB prédomine. On peut rappeler que sa structure est celle d'une maille c.f.c. d'ions O^{2-} , les ions Fe^{2+} étant situés dans $\frac{1}{4}$ des sites octaédriques, et les ions Fe^{3+} pour moitié dans $\frac{1}{4}$ des sites octaédriques, et pour moitié dans $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques. A 300 K, la magnétite a une conductivité élevée, attribuée à un saut d'électrons entre les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} et comprise entre 10^2 et $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'expérience montre l'existence dans la structure de bande de Fe_3O_4 d'un gap de 0,14 eV.^{24,25} Les moments magnétiques sont alignés dans chaque type de site et de sens opposés entre les sites : (-) dans les sites tétraédriques (sites A) et (+) dans les sites octaédriques (sites B). On a donc la disposition suivante pour les petits moments :



On constate que les moments magnétiques des ions ferriques s'annulent ; Ne restent que les moments magnétiques des ions ferreux, qui confèrent à la magnétite une aimantation permanente proportionnelle au seul état de spin des Fe^{2+} (le moment magnétique résultant par maille est $32\mu_B$).

La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un semi-conducteur dopé n, avec un gap de 2,03 eV. L'occupation des sites donnée par la formule $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{5/3}^{3+}\square_{1/3}]\text{O}_4$ conduit à un moment de $(5/3-1) * 5\mu_B = 3,33 \mu_B$. Les valeurs expérimentales déterminées sont 3,15 à $3,17\mu_B$.^{17,26,27}

En dessous d'une température d'environ 120 K, Fe_3O_4 subit une transition de phase du premier ordre, qui se traduit par une modification de plusieurs propriétés. La symétrie cristalline appartient alors au groupe d'espace monoclinique C_c . La conductivité chute de deux ordres de grandeur et la valeur de l'aimantation rémanente diminue également. Cette transition est appelée transition de Verwey et la température de transition, T_V , la température de Verwey.²⁸ Elle est attribuée à une localisation de charge, c'est-à-dire à la disparition du « hopping » (saut d'électrons entre Fe^{2+} et Fe^{3+}). Verwey a ainsi proposé une mise en ordre des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} respectivement selon les directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ alternativement dans les plans (001).^{16,29} La localisation des électrons est observée en spectroscopie Mössbauer, le déplacement isomérique au dessus de T_V correspondant à une valence de $2,5^+$ des atomes de fer et en dessous de T_V à des valences 2^+ et 3^+ .³⁰

b. Propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite et de maghémite

Les valeurs d'aimantation à saturation des nanoparticules de magnétite ou de maghémite synthétique, données dans la littérature sont inférieures aux valeurs des matériaux massifs. Elles sont dans la gamme 30-68 uem.g⁻¹ pour la magnétite (92 uem.g⁻¹ pour le matériau massif).³¹ Les valeurs trouvées pour la maghémite nanométrique sont de 20 % inférieures aux valeurs du matériau massif (74 uem.g⁻¹ pour la maghémite massive).

Dans le cas de la magnétite, sa sensibilité à l'oxydation explique en partie la faiblesse de ces valeurs et la difficulté de contrôler sa stoechiométrie fait que la plupart des études sur ce problème ont été conduites sur la maghémite. Bien que de nombreux chercheurs se soient intéressés à cette question, les interprétations des résultats expérimentaux sont encore très discutées.^{10,20,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50} L'aimantation à saturation de nanoparticules de γ -Fe₂O₃ diminue avec la diminution de la taille des particules.

Cependant bien que les propriétés magnétiques des nanoparticules soient fortement influencées par des effets de taille et de surface, des propriétés magnétiques très différentes ont été observées dans des matériaux avec des tailles de grain similaires mais obtenus par des méthodes différentes. La réduction de l'aimantation à saturation est donc difficile à interpréter en considérant seulement des effets de taille et de surface. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses concernant un désordre structural dans l'ensemble du volume de la structure cristalline, ou dans une couche de surface, ont été proposées. Cependant il n'y a pas de moyens sans équivoque qui permettent de clairement différencier les contributions individuelles de l'effet de taille, des effets de surface et du désordre structural des nanoparticules et d'identifier leur effet sur des propriétés magnétiques spécifiques.⁵¹

La transition de Verwey est elle aussi, très sensible à la taille et à la déviation en stoechiométrie (δ) de la magnétite. Guigue-Millot *et al.*⁵² observent que, jusqu'à présent, la transition de Verwey a été étudiée principalement sur des monocristaux ou des échantillons polycristallins de gros grains avec une composition très proche de celle de la magnétite. Aragon *et al.*⁵³ ont étudié l'influence de δ sur la transition de Verwey sur des cristaux de magnétite avec $\delta \leq 0,06$. La variation de T_V avec δ est sensiblement linéaire, et pour $\delta = 0,045$, $T_V \sim 80$ K. Coey *et al.*⁵⁴ ont montré qu'en augmentant δ , le paramètre de maille diminue et T_V chute au-dessous de 4.2 K pour $\delta = 0,09$. Dans le cas de nanoparticules de magnétite sous stoechiométriques, Guigue-Millot *et al.* mettent en évidence une transition de Verwey à 94K, alors que d'après le modèle de Honig établi pour des monocristaux, elle devrait être à 16 K.⁵⁵

Ils en concluent que celui-ci ne s'applique pas à des poudres nanométriques. Une étude menée sur des ferrites de titane leur permet de conclure que la taille nanométrique décale la transition de Verwey vers les hautes températures et que l'amplitude, la température et l'ordre de la transition dépendent seulement du nombre de paires $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en sites octaédriques.

I.3 Principales méthodes de synthèse de nanoparticules de magnétite

Le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules d'oxydes formées par précipitation en solution aqueuse a fait depuis longtemps l'objet de très nombreuses recherches et des techniques variées sont utilisées à cette fin. Les unes consistent à séparer les étapes cinétiques de nucléation et de croissance du phénomène de précipitation. Certaines consistent à contrôler la concentration du précurseur (sels des ions de fer) en solution par la formation d'une phase solide transitoire avec des anions de pouvoir complexant variable.

D'autres méthodes sont basées sur l'idée de compartimenter l'espace offert à la croissance des objets. La synthèse est alors le plus souvent conduite en milieu multiphasé. Le réacteur peut être constitué par des micelles ou des vésicules formées dans des émulsions (ou des microémulsions), ou encore dans des résines échangeuses d'ions. La synthèse peut aussi être effectuée en milieu homogène mais visqueux (gels, solutions de polymères), l'abaissement de la vitesse de diffusion des précurseurs limitant par conséquent la taille des objets. Toutes ces méthodes de synthèse ont été utilisées pour la préparation de particules de magnétite avec des tailles de grain inférieures à 15 nm. En revanche, la synthèse de nanoparticules d'oxydes de fer de dimension comprises entre 30 nm et 100 nm, et présentant une distribution de taille monodisperse et une composition homogène, a suscité très peu de travaux, bien que de telles nanoparticules soient d'un grand intérêt. En effet, les nanoparticules de magnétite dont les tailles de grain sont supérieures à 30 nm sont ferrimagnétiques à température ambiante et présentent une aimantation à saturation importante.

Nous présenterons tout d'abord la méthode de synthèse par coprécipitation, méthode la plus utilisée pour obtenir la magnétite de taille nanométrique et que nous utiliserons dans ce travail. Nous décrirons ensuite succinctement la synthèse en microémulsion, les décompositions thermiques, et la méthode polyol.

I.3.1 La coprécipitation

La coprécipitation des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} entraîne la formation de particules solides en suspension. Elle se déroule en quatre étapes selon le modèle de la Mer (Figures I.7-8).⁵⁶

La première étape est la formation par une réaction de polycondensation inorganique de deux précurseurs de charge nulle $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^0$ et $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^0$ (zone I) dont la concentration croît avec le temps (variation du pH par addition de base). Lorsque la concentration dépasse une certaine valeur C_{min} , les réactions de condensation entre précurseurs par ololation et/ou oxolation s'accroissent : Il y a apparition de germes au sein de la solution (zone II). Les germes sont des espèces polynucléaires instables et leur formation est un processus très rapide en raison de l'ordre cinétique élevé par rapport à la concentration du précurseur. Il s'ensuit une diminution brusque de la concentration en précurseur et si cette diminution est suffisante (inférieure à C_{min}), la formation ultérieure de germes est bloquée. Cette étape correspond à la phase de nucléation.

La croissance des germes procède par incorporation de précurseurs par des réactions d'olations et/ou d'oxolation (zone III). La séparation dans le temps des phases de nucléation et de croissance permet l'obtention de particules de taille homogène. La croissance se poursuit tant que la concentration en précurseur de charge nulle excède la solubilité du solide précipité. La dernière phase est le vieillissement, étape importante puisqu'elle va donner les caractéristiques finales des particules (zone IV).

Les étapes précédentes de nucléation-croissance ont lieu sous contrôle cinétique (le chemin réactionnel de plus faible énergie d'activation est toujours choisi par le système) et les particules formées dans ces conditions doivent évoluer pour atteindre l'état thermodynamique le plus stable tant sur le plan dimensionnel que morphologique ou structural. Le vieillissement peut entraîner l'augmentation de la taille des particules par mûrissement d'Ostwald : Les petites particules se dissolvent au profit des plus grosses (la solubilité étant inversement proportionnelle au rayon de la particule). Le moteur de cette transformation est la diminution de l'énergie interfaciale.

Pour la même raison, le vieillissement peut conduire à un changement de la morphologie lorsque les faces cristallines que peut présenter la particule ont des tensions de surface différentes. Enfin, un phénomène très classique dans la phase de vieillissement est la cristallisation de phases amorphes ou un changement de structure cristalline (les phases métastables sont toujours précipitées en premier). Ce dernier cas est très important pour la synthèse de particules de taille homogène car la précipitation d'une phase transitoire permet

de découpler les étapes de nucléation et de croissance de la phase stable en abaissant fortement la concentration en précurseur de charge nulle (qui reste néanmoins supérieur à la solubilité de la phase stable).

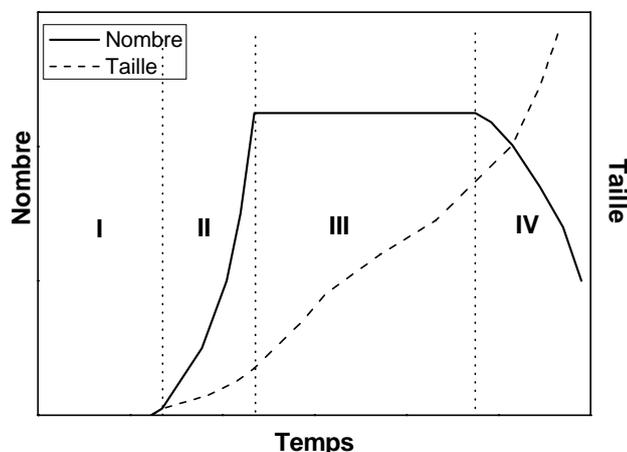


Figure I.7 Variation du nombre et de la taille des particules au cours de la précipitation.⁵⁷

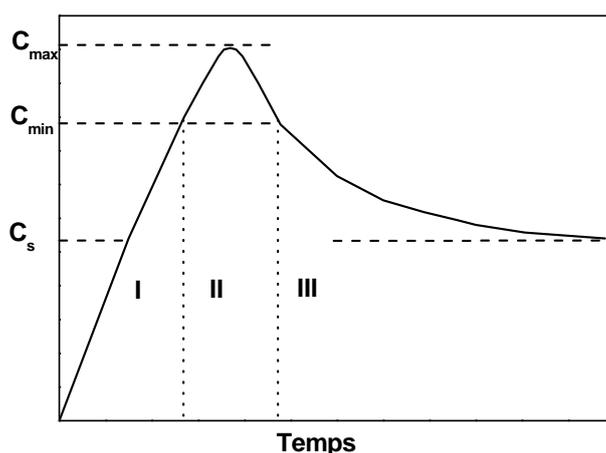


Figure I.8 Variation de la concentration en précurseur au cours de la précipitation. C_s est la solubilité du solide.

La co-précipitation est la manière la plus commode et la plus facile pour la synthèse des oxydes de fer comme Fe_3O_4 ou $\gamma-Fe_2O_3$ par l'addition d'une base sur des solutions aqueuses de sel de Fe^{2+}/Fe^{3+} sous atmosphère inerte à température ambiante ou à température élevée.^{58,59,60} La taille, la forme, et la composition des nanoparticules magnétiques dépend beaucoup du type de sels utilisés (par exemple des chlorures, des sulfates, des nitrates), du rapport de Fe^{2+}/Fe^{3+} , de la température de réaction, de la valeur du pH, de la concentration ionique des réactifs et de la nature de la base. L'ajustement et la détermination précise de ces paramètres permettent d'obtenir des nanoparticules de magnétite aux caractéristiques structurales et morphologiques contrôlées avec une grande reproductibilité (Figure I.9).

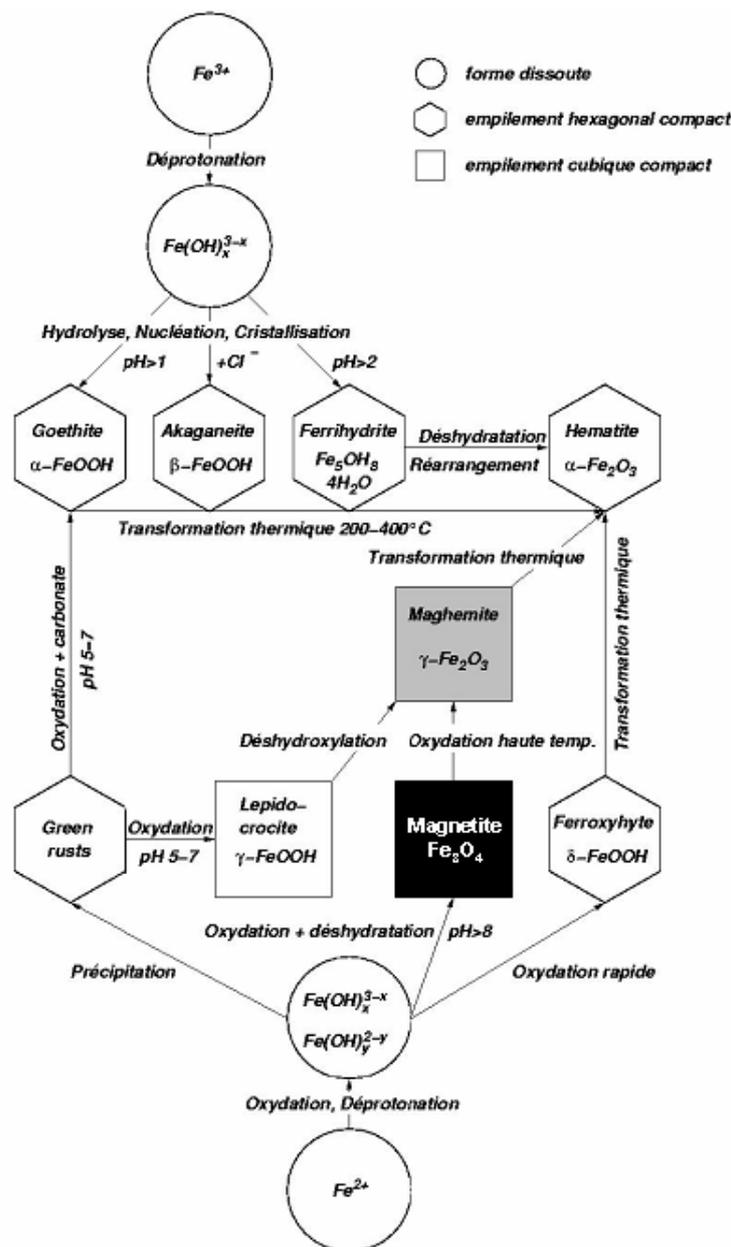


Figure I.9 Phases obtenues à partir de cations Fe^{2+} et Fe^{3+} en solution en fonction des conditions opératoires.⁶¹

Massart et Cabuil ont été parmi les pionniers de la synthèse par coprécipitation de magnétite ou de maghémite, du contrôle du rendement et de la taille des particules.^{58,62,63} Ils ont montré que l'obtention de particules magnétiques est concurrencée par celle de la goethite non magnétique et que le rendement en composé magnétique dépend principalement de deux facteurs : La fraction molaire en fer ferreux dans le mélange ferreux-ferrique ($X = [Fe^{2+}]/([Fe^{2+} + Fe^{3+}])$) et la composition du milieu alcalin utilisé pour la coprécipitation. Lors de synthèses avec diverses bases, ils ont montré que la taille diminue comme le rendement selon la séquence : $NH_4OH - CH_3NH_2 - NaOH - KOH$. Ils ont aussi montré que de meilleurs rendement en produit magnétique (magnétite ou maghémite) ont été obtenus à des valeurs de

pH relativement basses (8,6 - 9,6) et que la taille des particules a tendance à diminuer avec l'augmentation du pH. De même ils ont montré qu'une diminution de taille et de polydispersité est observée dans le cas où la base est ajoutée dans le mélange Fe(II) - Fe(III) au lieu du processus inverse. Jolivet et son groupe ont décortiqué toutes les étapes de la coprécipitation en expliquant les étapes déterminantes pour la formation de la magnétite avec une taille contrôlée entre 2 - 12 nm.^{64,65,66} Ils ont montré, en fixant X égal à 0,33, que les seuls facteurs qui influencent la taille et la distribution de taille sont le pH et la force ionique (I) imposée par le sel. Ils ont ainsi défini les meilleures conditions pour obtenir des particules de taille homogène ($8,5 \leq \text{pH} \leq 12$ et $0,5 \leq I \leq 3 \text{ mol.L}^{-1}$). Ils ont aussi montré que la taille des particules diminue linéairement quand le pH augmente (Figure I.10).^{59,67,68}

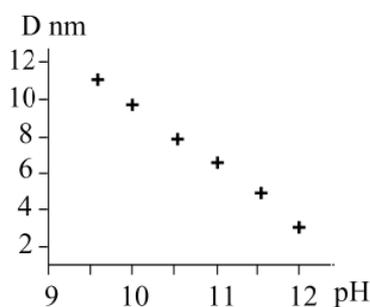


Figure I.10 Influence du pH de la précipitation sur la taille moyenne des particules (force ionique de 3 mol.L⁻¹ imposée par NaNO₃).⁶⁷

De plus, il est bien connu que pour obtenir des particules avec une taille homogène et une bonne stœchiométrie, une courte étape de nucléation et une étape de croissance lente et contrôlée sont indispensables. Le contrôle de ces processus est donc la clef dans la production de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques monodisperses.

Récemment, des progrès significatifs ont été réalisés, par l'utilisation d'additifs organiques comme stabilisateurs et/ou d'agents réducteurs. Ainsi des nanoparticules de magnétite monodisperses, de différentes tailles comprises entre 4 et 10 nm ont pu être préparées. Par exemple, ces nanoparticules peuvent être stabilisées dans une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA, 1 % en masse). Cependant, en utilisant le PVA qui contient 0,1 mole % de groupes carboxyliques comme agent stabilisant, des nanoparticules de magnétite précipitent sous forme d'assemblage de cristaux déterminé par la conformation linéaire du polymère.⁶⁹ Ce résultat indique que le choix d'un agent tensio-actif approprié est une question importante pour la stabilisation de telles particules.⁷⁰ Les effets de plusieurs anions organiques, tels que les carboxylates, sur la formation des oxydes ou des oxyhydroxydes de fer ont été étudiées intensivement.^{71,72,73,74} Les études récentes ont prouvé que l'acide oléique

est le meilleur candidat pour la synthèse et la stabilisation de la magnétite.^{75,76} L'effet des ions organiques sur la formation des oxydes métalliques ou des oxyhydroxides peut être expliqué par deux mécanismes en concurrence. La complexation des ions métalliques peut empêcher la nucléation et mener à la formation de plus grandes particules parce que le nombre de noyaux formés est petit et le système est dominé par la croissance des particules. A l'opposé, l'adsorption des additifs sur les noyaux et les cristaux peut empêcher la croissance des particules, ce qui favorise la formation de petites unités.

I.3.2 Synthèse en microémulsion

Une microémulsion est une dispersion isotropique thermodynamiquement stable de deux liquides non-miscibles, dans laquelle le microdomaine de l'un ou de l'autre liquide ou même des deux est stabilisé par un film interfacial de tensio-actifs.⁷⁷ Dans les microémulsions d'eau dans l'huile, la phase aqueuse est dispersée en microgouttes (en général 1 - 50 nm de diamètre) entourées par une monocouche d'agent tensio-actif. La taille de micelle est déterminée par le rapport molaire de l'eau à l'agent tensio-actif.⁷⁸ En mélangeant deux microémulsions identiques eau-huile contenant les réactifs désirés, les microgouttes se heurteront, fusionneront, et se casseront encore sans interruption, pour donner finalement naissance à un précipité dans les micelles.⁷⁹ Par addition d'un solvant, tels que l'acétone ou l'éthanol, aux microémulsions, le précipité peut être extrait en filtrant ou en centrifugeant le mélange. Dans ce sens, une microémulsion peut être un nanoréacteur pour la formation de nanoparticules. En utilisant cette technique, les phases MFe_2O_4 ($M = Fe, Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, \text{ ou } Cd, \text{ etc.}$) ont été obtenues avec des tailles contrôlables d'environ 4 - 15 nm, ainsi que des alliages de cobalt/platine et des nanoparticules cobalt/platine enrobés d'une couche d'or dans des micelles inverses de type eau-huile.^{80,81,82,83} Woo *et al.*⁸² ont décrit la synthèse de nanobâtonnets d'oxyde de fer par une réaction de type sol-gel dans des micelles inverses formées par l'acide oléique et de l'éther benzylique, en utilisant $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ comme source de fer et l'oxyde de propylène comme extracteur de proton.

En résumé, la technique de microémulsion permet la synthèse de nanoparticules sphériques, en bâtonnets ou même sous forme de tubes.⁸⁴ Bien que de nombreux types de nanoparticules magnétiques aient été synthétisés d'une façon contrôlée avec cette méthode, son utilisation reste limitée car le rendement est très bas. Ajouté à cela, de grandes quantités de solvant sont nécessaires pour synthétiser des quantités appréciables d'un matériau, ce qui rend ce processus délicat à utiliser à l'échelle industrielle.

I.3.3 Décomposition thermique

Les méthodes de synthèse par décomposition thermique s'inspirent de la synthèse de nanocristaux semi-conducteur de haute qualité et des oxydes en milieu non aqueux.^{85,86,87} La synthèse de particules magnétiques avec des tailles et des formes contrôlées est réalisée par décomposition thermique de composés organométalliques dans des solvants organiques ayant une température d'ébullition élevée et en présence d'agents tensio-actifs stabilisants.^{88,89,90} Les précurseurs sont des complexes organométalliques de type $M(\text{acac})_n$ (avec $M=\text{Fe}$, Mn , Co , Ni , Cr , $n=2$ ou 3 et acac = acétylacétonate), $[M^x\text{Cup}_x]$ (avec M = ion métallique et $\text{Cup}=\text{N-nitrosophenylhydroxylamine}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}^-$),⁹¹ ou $M(\text{CO})_x$ (carbonyles).⁹² Les acides gras,⁹³ l'acide oléique,⁹⁴ et l'hexadécylamine⁹⁵ sont employés souvent comme agents tensio-actifs. En principe, les rapports entre les réactifs de départ comprenant les composés organométalliques, l'agent tensio-actif, et le solvant sont des paramètres décisifs pour le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules. La température, le temps de réaction, ainsi que la période de vieillissement doivent être judicieusement fixés pour obtenir un contrôle précis de la taille et de la morphologie. Ainsi, des nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques monodisperses de tailles comprises entre 5 et 20 nm peuvent être formées.^{93,96,97,98,99,100,101}

I.3.4 La méthode polyol

L'hydrolyse forcée de sels d'ions de métaux de transition en milieu polyol est une autre voie de synthèse de ferrites spinelle. Les sels ioniques de métaux de transition se dissolvent dans les solvants polyol en raison de leur permittivité diélectrique élevée ($\epsilon = 32$ pour le propane-1,2-diol). La taille et la morphologie des particules sont essentiellement fixées par deux paramètres : Le taux d'hydrolyse, qui est le rapport de la quantité d'eau sur la quantité de matière des cations métalliques dans le milieu et le rapport de la quantité de contre-ions (souvent des ions acétates) des sels ioniques sur la quantité des cations métalliques.¹⁰² La taille des particules obtenues est inférieure à 10 nm.

I.3.5 La voie hydrothermale

Les particules obtenues par les précédentes voies de synthèse peuvent subir un traitement supplémentaire en milieu hydrothermal, de manière à modifier par exemple la taille, la morphologie et la structure cristalline des particules. La synthèse hydrothermale met en jeu différents mécanismes :

- Un phénomène de dissolution-cristallisation qui assure le transport de matière via la solution : C'est le cas du mûrissement d'Ostwald qui entraîne la croissance secondaire des particules. Dans le cas où le précipité initial n'est pas la phase thermodynamiquement stable, un nouveau régime de nucléation (le plus souvent hétérogène) et de croissance se met en place et conduit à la nouvelle phase.

- Un réarrangement à l'état solide qui entraîne la réorganisation locale de la structure initiale, par exemple, comme la cristallisation d'une phase amorphe ou la déshydratation d'un hydroxyde.

- Une agrégation de particules primaires qui peut contribuer à abaisser l'énergie interfaciale et à accroître fortement la taille des particules finales. Ce dernier mécanisme est actuellement l'objet d'une controverse pour savoir s'il permet d'obtenir une dispersion monodisperse de particules.^{103,104,105,106} Ce problème est d'autant plus intéressant que l'agrégation peut être parfois ordonnée et conduire à la formation de monocristaux par élimination des joints de grains (liaison chimique entre les surfaces ou recristallisation des zones de joints).

I.3.6 Bilan

Les avantages et les inconvénients des cinq méthodes de synthèse mentionnées ci-dessus sont brièvement récapitulés dans le Tableau I.3. La co-précipitation est la méthode la plus simple. Elle permet un contrôle de la composition et de la morphologie, une pureté des composés très satisfaisante. En terme de contrôle de taille et de morphologie des nanoparticules, la décomposition thermique semble la meilleure méthode développée jusqu'ici. Les microémulsions peuvent être également employées pour synthétiser des nanoparticules monodisperses avec des morphologies spécifiques. Cependant, cette méthode exige une grande quantité de solvant. Finalement la synthèse hydrothermale reste une méthode relativement peu explorée pour la synthèse de nanoparticules magnétiques, bien qu'elle permette l'élaboration de matériaux d'excellente cristallinité.

Méthodes de synthèse	Conditions de synthèse	T (°C)	Temps de réaction	Solvant	Taille (nm)	Distribution de taille	Contrôle de la morphologie	Rdt
Coprécipitation	Très simple	20 - 90	Minutes	Eau	< 20	Relativement étroite	Correct	Elevé
Décomposition thermique	Complicé Atm. inerte	100 - 320	Heures et Jours	Organique	≤ 20	Très étroite	Très bon	Elevé
Microémulsion	Complicé	20 - 50	Heures	Organique	≤ 50	Relativement étroite	Bon	Passable
Milieu polyol	Très simple à T°C d'ébullition du solvant	> 180	Heures	Organique	< 10	Très étroite	Très bon	Moyen
Hydrothermal	Simple Haute pression	220	Heures et Jours	Eau Eau/éthanol	< 1000	Très étroite	Très bon	Moyen

Tableau I.3 Comparaison des caractéristiques principales des méthodes de synthèse d'oxyde de fer les plus utilisées.

I.4 Conclusion

La magnétite est une structure spinelle qui présente des propriétés magnétiques très intéressantes, notamment une forte aimantation à saturation. Cependant elle est très sensible à l'oxydation et les nanoparticules de magnétite superparamagnétiques présentent une aimantation à saturation plus faible que celle de la magnétite massive.

L'objectif du prochain chapitre est de développer une méthode de synthèse de nanoparticules de magnétite monocristallines et monodisperses avec une taille supérieure à 30 nm. La sensibilité à l'oxydation devrait être plus faible et les nanoparticules devraient présenter un comportement magnétique à température ambiante plus proche de celle de la magnétite stœchiométrique. De plus, peu de méthodes ont été développées dans la littérature pour élaborer des nanoparticules de magnétite monocristallines et monodisperses avec des tailles supérieures à 30 nm.

Pour synthétiser nos nanoparticules, nous souhaitons une méthode de mise en œuvre facile, avec un rendement le plus élevé possible et sans avoir recours à des tensio-actifs pour avoir une surface la plus propre possible pour l'étape de la fonctionnalisation. Nous avons donc choisi la méthode de coprécipitation, qui sera couplée dans un deuxième temps à un traitement hydrothermal visant à augmenter la taille moyenne des particules.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de magnétite monodisperses

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les conditions d'élaboration de nanoparticules de magnétite de taille contrôlées et monodisperses. Nous avons choisi d'utiliser la méthode la plus courante et la plus productive en termes de quantité de poudre, c'est-à-dire une coprécipitation en milieu basique. Cette étape a été suivie d'un traitement hydrothermal pour favoriser la croissance. Plusieurs bases ont été testées, ainsi que l'effet de la concentration des précurseurs, le pH, la température de synthèse hydrothermale, la vitesse d'injection, la nature de la base et le rapport molaire base/Fer. L'originalité réside dans l'utilisation comme base d'ammoniums quaternaires dont le comportement sera comparé à celui de bases « standards » telles que KOH, NaOH, NH₄OH. Nous n'avons pas cherché au travers de cette étude à déterminer les mécanismes de formation de la magnétite lors de la coprécipitation, ni à expliquer les mécanismes de dissolution/cristallisation au cours de l'étape hydrothermale. Nous avons essayé d'extraire les tendances nous permettant d'élaborer des nanoparticules de magnétite monodisperses avec des tailles de l'ordre de 10 nm d'une part et 30 - 60 nm d'autre part.

II.1 Procédure expérimentale

II.1.1 Conditions de synthèse

La méthode retenue pour la synthèse de nos particules repose sur 2 étapes, une coprécipitation à 70°C qui va conduire à la formation de germes, suivie d'un traitement hydrothermal visant à faire croître ces germes de façon homogène.¹⁰⁷

Des solutions de Fe²⁺ 2M et Fe³⁺ 1M sont préparées en dissolvant FeCl₂.4H₂O et FeCl₃.6H₂O dans une solution de HCl 2M. Nous n'avons pas choisi d'utiliser des sulfates de fer car ils conduisent préférentiellement à des oxysulfates dont l'élimination est difficile. Les précurseurs sous forme de nitrates n'ont pas, eux non plus été retenus car le nitrate ferreux n'est pas commercialisé parce qu'il s'oxyde très facilement à l'air.¹² Les sels de chlorures sont dissous dans une solution acide pour maintenir un pH inférieur à 0,5 de manière à éviter la précipitation des cations dans les solutions initiales et restreindre le nombre de phases attendues.

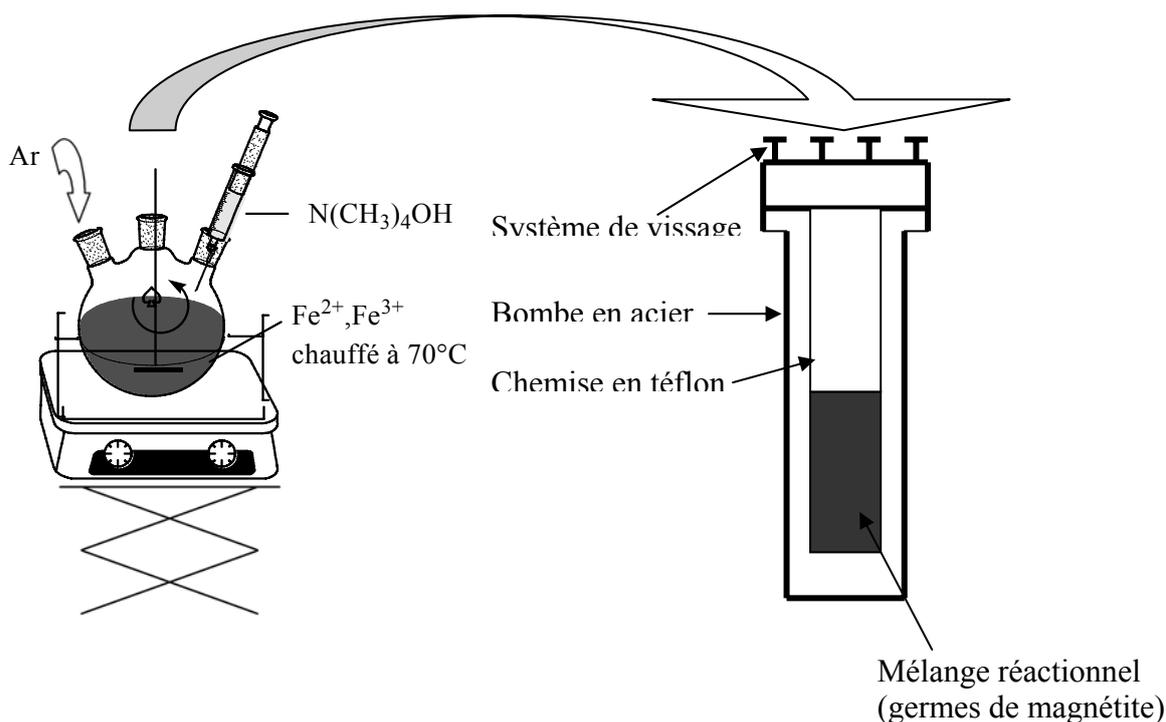


Figure II.1 Montage de la synthèse des nanoparticules par co-précipitation et traitement hydrothermal

10 mL de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 1M et 2,5 mL de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 2M sont mélangés dans un ballon tricol de 100 mL, chauffés à 70°C sous argon et sous agitation mécanique. À cette température, la redissolution des germes devient prépondérante devant la formation de ceux-ci. Belin *et al.*¹² ont montré qu'une température supérieure à 20°C est donc nécessaire pour former directement la phase spinelle. Une température inférieure à la température ambiante conduira à la phase goethite $\alpha-FeO(OH)$.

Une fois l'équilibre thermique atteint, le pH de la solution est augmenté par ajout d'une quantité adéquate de base à l'aide d'une pompe péristaltique, ce qui provoque le changement de couleur de la solution de l'orange au brun puis au noir marquant la fin de la réaction. Cette solution de nanoparticules, que nous appellerons dans la suite de ce chapitre les germes, est ensuite transférée soigneusement dans un autoclave et chauffée sous pression hydrothermale (Figure I.1). Toute la synthèse doit être réalisée sous atmosphère inerte à cause du risque de formation de l'hématite ($\alpha-Fe_2O_3$) ou de la maghémite ($\gamma-Fe_2O_3$) par oxydation du Fe^{2+} . Dans le cas où le mélange Fe(II) - Fe(III) est ajouté dans le milieu alcalin, on observe une augmentation de la polydispersité conformément aux travaux de Massart *et al.*⁵⁸

Les nanoparticules obtenues que ce soit après la première étape de précipitation à 70°C ou après le traitement hydrothermal, sont récupérées par décantation magnétique ou par centrifugation et lavées à plusieurs reprises avec de l'eau ultra pure désoxygénée pour éliminer le chlore et l'excès de base, puis séchées à l'aide du lyophilisateur. On obtient alors une fine poudre noire.

Nous avons tout d'abord conduit un certain nombre d'expériences à pH = 10 en utilisant comme base le tétraméthylammonium et nous avons fait varier le rapport molaire $X = \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, la vitesse d'injection de la base, la température et la durée du traitement hydrothermal. Nous avons ensuite abordé l'effet de la nature de la base, du pH et du rapport [Base] / [Fe total].

II.1.2 Caractérisation des produits

Les poudres ont été caractérisées par diffraction des RX, spectroscopie infrarouge, microscopies électroniques à balayage et en transmission, méthode BET et mesures d'aimantation. Les techniques de caractérisation sont détaillées dans l'annexe 1.

a. Composition chimique

❖ *Diffraction des RX* : Détermination du paramètre de maille et de la taille des cristallites.

Les valeurs de paramètre de maille nous ont permis de déterminer si les phases sont proches de la maghémite ou de la magnétite. En effet, la magnétite et la maghémite sont des spinelles de structure cubique qui présentent des diffractogrammes RX légèrement différents: les pics sont très proches mais décalés en raison de la différence entre les paramètres de maille, 0,8346 nm pour la maghémite (fiche JCPDS 39-1346) et 0,8396 nm pour la magnétite (Fe_3O_4) (fiche JCPDS 19-629).⁵ De plus, le diffractogramme RX de la maghémite contient des pics supplémentaires, (210) et (211), par rapport à celui de la magnétite (Figure II.2).

Cependant la largeur des pics étant très sensible à la taille des particules, il peut s'avérer difficile de distinguer ces pics dans les diffractogrammes. Quand le paramètre de maille est proche de celui de la magnétite, nous l'attribuons à une magnétite légèrement oxydée, que nous appellerons magnétite sous-stoechiométrique, s'il est légèrement supérieur à celui de la maghémite nous l'attribuons à une maghémite contenant du Fe^{2+} . La mesure précise de la stoechiométrie nécessite des études par spectroscopie Mössbauer qui seront

réalisées dans le chapitre suivant sur les échantillons sélectionnés pour les études de fonctionnalisation.

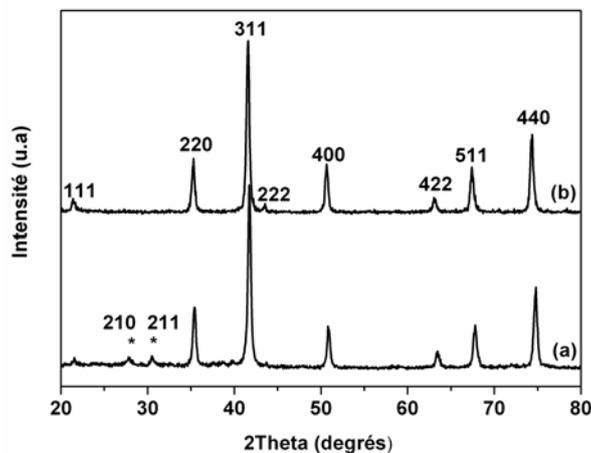


Figure II.2 Diffractogrammes RX de la maghémite (a) et de la magnétite Fe₃O₄ (b). Les positions des pics additionnels de la maghémite sont signalées avec une étoile*.

❖ *Spectroscopie infra-rouge* : Identification de la magnétite et de la maghémite et ordre des lacunes

Une technique complémentaire à la diffraction des rayons X pour confirmer la formation de la magnétite est la spectroscopie infrarouge. Elle permet non seulement de différencier aux faibles longueurs d'ondes ($< 800 \text{ cm}^{-1}$) la magnétite et la maghémite, mais elle est de plus sensible aux lacunes et à leur ordre éventuel.^{11,12}

En effet, une structure spinelle quasi-ordonnée développe un nombre de bandes infrarouges plus important et des bandes mieux résolues qu'un matériau désordonné.^{11,12,108} Les bandes et les spectres caractéristiques de l'hématite, la magnétite et la maghémite sont donnés respectivement dans le tableau II.1 et la figure II.3.^{27,61,109,110,111} Dans le cas de la maghémite, des bandes bien résolues sont dues à la structure spinelle quasi-ordonnée qui développe un nombre plus large de bandes infrarouges que le matériau désordonné.¹⁰⁸ Une structure spinelle désordonnée présente souvent deux modes de vibration caractéristiques ν_1 et ν_2 à 570 et 410 cm^{-1} . D'après R.D. Waldron¹¹⁰ et W.B. White¹¹¹, la bande ν_1 localisée vers 570 - 590 cm^{-1} correspond aux déformations Fe-O dans les sites octaédriques et tétraédriques tandis que la bande ν_2 vers 420 - 450 cm^{-1} correspond uniquement aux déformations Fe-O dans les sites octaédriques.

D'après B. Gillot,¹⁰⁸ une diminution de la taille des particules de 64 à 10 nm se traduit par une perte de l'ordre de la distribution cationique au sein des nanoparticules et par la disparition progressive des bandes de surstructure. Cependant T. Belin a synthétisé des nanoparticules de maghémite de $10,7 \pm 1$ nm parfaitement cristallisées et stoechiométriques,

qui présentent des raies de surstructure dues à un ordre des lacunes au sein des nanoparticules. Par conséquent, la présence de raies de surstructure ne dépend pas de la taille mais bien de la cristallinité et de l'ordre des lacunes.

Oxyde de fer	Bandes IR (cm^{-1}) ± 5
Magnétite (Fe_3O_4)	570-590, (400)
Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	730, 695, 630, 590, 560, 480, 440, (400)
Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	540, 470, (345)

Tableau II.1 Bandes IR des trois principaux oxydes de fer. Les valeurs entre parenthèses sont issues de calculs théoriques et correspondent à des bandes de plus faible intensité.^{27,61,109,112}

Ainsi une poudre constituée uniquement de magnétite présente un spectre avec une seule bande localisée à 580 - 590 cm^{-1} contrairement à la maghémite qui présente plusieurs bandes très proches dont la résolution va dépendre de l'ordre structural. Sur la figure II.3.B sont donnés les spectres IR de nanoparticules d'oxydes de fer obtenues par différentes méthodes. Les nanoparticules de maghémite de 14 nm préparées par coprécipitation sont au moins partiellement ordonnées, comme le montrent les nombreuses bandes d'adsorption alors que l'échantillon de 5 nm présente un nombre réduit de bandes associé à une augmentation du désordre. L'échantillon préparé par pyrolyse est également constitué de nanoparticules de 5 nm, il présente deux maximums à environ 600 et 450 cm^{-1} caractéristiques d'une distribution aléatoire des lacunes.

En conclusion, une poudre constituée uniquement de magnétite présente un spectre avec une bande localisée vers 580 cm^{-1} contrairement à la maghémite qui présente plusieurs bandes sur une plus large plage de longueurs d'onde 400 - 800 cm^{-1} . Le degré d'ordre de l'oxyde de fer va dépendre du nombre de bandes visibles et résolues, une maghémite désordonnée présentant une bande très large avec deux maximums (Figure II.3.B). Le spectromètre infra-rouge dont nous disposons débute les spectres à 400 cm^{-1} donc nous nous concentrerons sur les bandes principales.

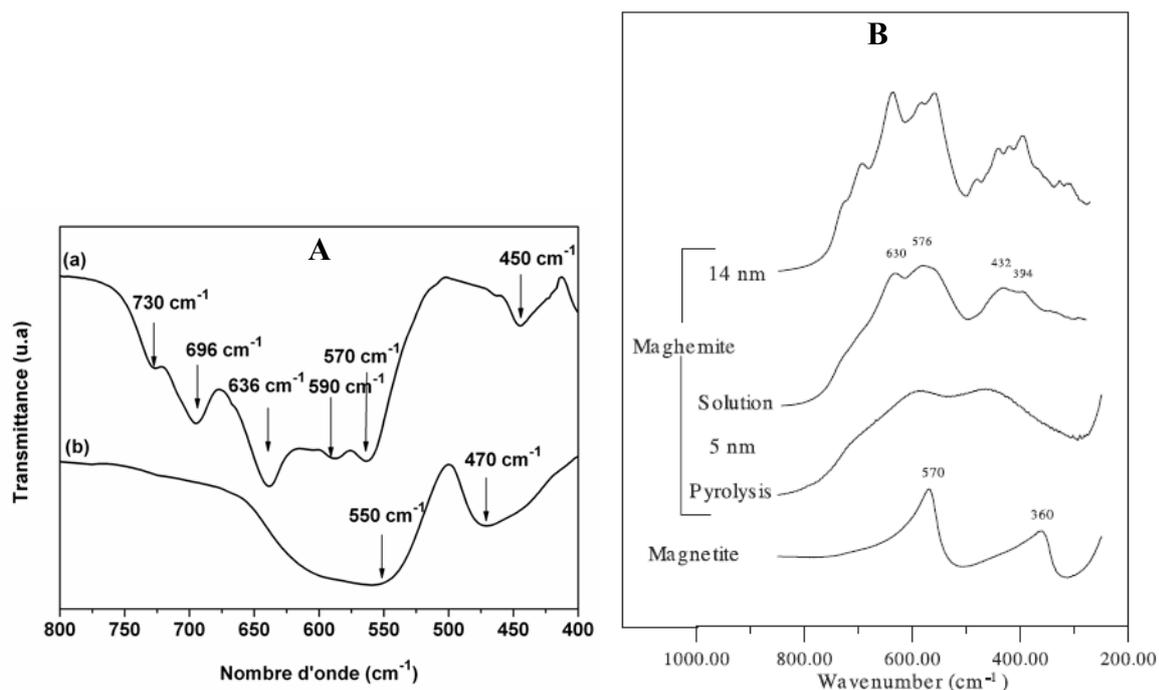


Figure II.3 A - Spectres IR de la maghémite obtenue par recuit sous air à 300°C de nanoparticules de magnétite (a) et de l'hématite obtenue par recuit sous air à 800°C (b) (nos résultats) et B - spectres IR de la magnétite et de maghémite obtenues par différentes méthodes.¹³

❖ *Mesures d'aimantation* : Détermination de l'aimantation à saturation

La valeur d'aimantation à saturation doit être la plus proche possible de celle de la magnétite stoechiométrique. La valeur de l'aimantation est également sensible à l'ordre de la distribution des lacunes.¹³ Elle sera comparée à celle de la maghémite (72 uem.g⁻¹) et celle de la magnétite (92 uem.g⁻¹).

b. Morphologie et taille des nanoparticules

❖ *Mesures BET, observations MET et MEB, diffraction des RX (taille des cristallites)* : Comparaison des tailles moyennes de particules déterminées par ces différentes techniques.

- La mesure BET donne une indication sur le degré d'homogénéité et/ou d'agglomération des poudres. On peut calculer une taille moyenne des particules à partir de cette mesure en considérant les particules comme sphériques (annexe 1).
- Le diamètre moyen, la distribution de taille des particules sont déterminés par MET de façon statistique à partir de la mesure du diamètre de 200 particules à l'aide du programme informatique Scion Image 5 (Annexe 2).
- La taille des cristallites est déterminée par diffraction des RX avec la formule de Scherrer (Annexe 1).

Si les valeurs données par ces trois techniques (diffraction des RX, MET, mesure BET) sont très proches, la poudre est constituée de particules monocristallines et non agglomérées. Une distribution de taille étroite ($\leq 10\%$ de la taille moyenne) dans les trois cas indiquera que la poudre est constituée de particules monocristallines, monodisperses et non agglomérées.

II.2 Détermination des paramètres de base

II.2.1 Influence du rapport molaire X

Trois valeurs du rapport molaire $X = \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ de la solution initiale ont été considérées à pH 10, en utilisant $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ comme base et avec une vitesse d'injection de $0,126 \text{ L.h}^{-1}$. Les paramètres de maille, la taille des particules et l'aimantation à saturation sont présentés dans le Tableau II.1. La taille des particules croît avec X ainsi que l'aimantation à saturation. Pour $X = 0,21$, c'est-à-dire un défaut de Fe^{2+} par rapport à la stoechiométrie, la présence d'hématite a été détectée. Ceci explique la faible valeur de l'aimantation à saturation. Pour $X = 0,48$ une polydispersité importante est observée. Le lot de nanoparticules les plus monodisperses avec un paramètre de maille et une aimantation les plus proches de la magnétite stoechiométrique a été obtenu pour $X = 0,33$.

T (°C)	Durée (heures)	X	a (nm)	Φ_{MET} (nm)	Aimantation (uem.g^{-1})
250	24	0,21	0,8386 (6)	22 ± 10	48 (2)
250	24	0,33	0,8395 (4)	40 ± 5	82 (2)
250	24	0,48	0,8392 (2)	46 ± 18 et particules microniques	88 (2)

Tableau II.2 Influence de la fraction molaire $X = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ sur la taille des particules, le paramètre de maille et l'aimantation à saturation en utilisant $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ comme base et un pH=10.

II.2.2 Influence de la température et de la durée du traitement hydrothermal

La précipitation a été réalisée avec les paramètres suivants : $X = 0,33$, pH = 10 et $V_{\text{injection}} = 0,126 \text{ L.h}^{-1}$. La synthèse hydrothermale a été effectuée à trois températures différentes 150°C, 200°C et 250°C (Tableau II.3). La température de 250°C est la température limite de l'appareillage, au-delà de laquelle une déformation des chemises en téflon des autoclaves est constatée. Une augmentation de la taille moyenne des particules, de l'aimantation à saturation ainsi que du paramètre de maille est observée avec l'augmentation de la température de synthèse hydrothermale. La température du traitement hydrothermal a

donc été fixée à 250°C. Le temps de séjour dans l'autoclave n'influence pas la taille des particules ainsi que les valeurs de l'aimantation. Cependant une légère augmentation du paramètre de maille avec le temps de séjour a été observée et il a donc été fixé à 24h.

T (°C)	Durée (heures)	a (nm)	Φ_{MET} (nm)	Aimantation (uem.g ⁻¹)
150	24	0,8389 (4)	30 ± 5	77 (2)
200	24	0,8392 (4)	35 ± 5	80 (2)
250	24	0,8395 (4)	40 ± 5	82 (2)
250	6	0,8385 (5)	40 ± 5	82 (2)
250	12	0,8390 (4)	40 ± 5	82 (2)
250	24	0,8395 (4)	40 ± 5	82 (2)

Tableau II.3 Influence de la température et de la durée du traitement hydrothermal sur la taille des particules, le paramètre de maille et l'aimantation à saturation en utilisant $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ comme base et pour un rapport molaire $X = 0,33$ et un $\text{pH} = 10$.

II.2.3 Influence de la vitesse d'injection de la base

Une diminution de la vitesse d'injection de la base de 0,126 L.h⁻¹ à 0,042 L.h⁻¹ tend à augmenter la taille des germes obtenus à 70°C (Tableau II.4). En revanche, aucun effet de la vitesse d'injection n'a été observé sur la taille et l'homogénéité des nanoparticules issues de la synthèse hydrothermale à 250°C. La vitesse d'injection a été fixée à 0,126 L.h⁻¹.

Etapes	T (°C)	Durée (heures)	a (nm)	Vitesse d'injection (L.h ⁻¹)	Φ_{DRX} (nm)	Φ_{BET} (nm)	Φ_{MET} (nm)
Coprécipitation (germes)	70		0,8383 (40)	0,126	8,5 ± 2.0	9,8 ± 2	8,4 ± 1.2
	70		0,8379 (4)	0,042	12 ± 2	10 ± 2	12 ± 2
Traitement hydrothermal	250	24	0,8395 (4)	0,126	39 ± 5	38 ± 5	40 ± 5
	250	24	0,8395 (4)	0,042	39 ± 5	38 ± 5	40 ± 5

Tableau II.4 Taille moyenne des cristallites des nanoparticules avant et après traitement hydrothermal à différents vitesses d'injections, calculée à partir des résultats des DRX et la taille moyenne des particules déduites des mesures de BET et des observations MET, en utilisant $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ comme base et un $\text{pH} = 10$.

II.2.4 Conditions de synthèse et paramètres étudiés

L'influence de la nature et de la concentration de la base et l'influence du pH et d'un rapport molaire Base/Fe = 4,8 ont été étudiées pour un rapport molaire $X = \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 0,33$, une vitesse d'injection de la base de 0,126 L.h⁻¹ et un traitement hydrothermal à 250°C pendant 24h.

Plusieurs bases ont été testées, l'hydroxyde de sodium NaOH, l'hydroxyde de potassium KOH et des ammoniums quaternaires $\text{N}(\text{R})_4\text{OH}$ (R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇) tels que

l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), l'hydroxyde de tetraméthylammonium ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$), l'hydroxyde de tétraéthylammonium ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$) et l'hydroxyde de tétrapropylammonium ($\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$). La basicité des ammoniums quaternaires augmente avec l'augmentation de la taille des groupements alkyl R connus pour leur effet donneur d'électrons, dans l'ordre suivant: $\text{NH}_4\text{OH} < \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} < \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH} < \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$. NaOH et KOH sont des bases très fortes. Ces bases se distinguent aussi par leur contre-ion, très polarisant dans le cas de Na^+ , K^+ ou NH_4^+ , peu polarisant pour $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ et $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$. En milieu alcalin, la surface des particules est négative et les cations vont venir interagir avec cette surface. L'effet plus ou moins polarisant peut favoriser ou non l'agrégation. Il est généralement reconnu que les cations de NH_4OH , KOH et NaOH vont pénétrer facilement dans la couche de solvation autour des nanoparticules alors que les autres bases, les ammoniums quaternaires, du fait de leur taille, ne la pénètrent pas.¹¹³

Dans un premier temps, deux séries de synthèse sont réalisées à $\text{pH} = 9$ et à $\text{pH} = 10$. Puis une série de synthèse est menée avec une fraction molaire Base/Fe de 4,8 (Tableau II.5). Le pH est mesuré à température ambiante après l'étape de coprécipitation. Sa valeur reste constante après le traitement hydrothermal.

Bases	Concentration de la base (moles.L ⁻¹)	Volume de base ajoutée (mL)	Quantité de base ajoutée (moles)	Fraction Molaire Base/Fe	pH à la fin de la réaction
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$	2,68	19,8	0,053	3,53	9
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$	3,92	15,7	0,0615	4,1	9
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	3,43	19,08	0,0654	4,36	9
NH_4OH	17,246	8,9	0,153	10,2	9
NaOH	3,43	14,8	0,0507	3,38	9
KOH	3,43	12,6	0,0432	2,88	9
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$	2,68	20,1	0,054	3,6	10
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$	3,92	15,85	0,062	4,13	10
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	3,43	21	0,072	4,8	10
NH_4OH	17,25	21,9	0,377	25,13	10
NaOH	3,43	15,5	0,053	3,53	10
KOH	3,43	14,6	0,050	3,33	10
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$	2,68	26,82	0,072	4,8	≥ 14
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$	3,92	18,38	0,072	4,8	≥ 14
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	3,43	21	0,072	4,8	10
NH_4OH	3,43	21	0,072	4,8	8,6
NaOH	3,43	21	0,072	4,8	≥ 14
KOH	3,43	21	0,072	4,8	≥ 14

Tableau II.5. Bases utilisées, concentration (moles.L⁻¹), volume (mL) et quantité (nombre de moles) de base ajoutée dans la solution de chlorure de fer, fraction molaire Base⁻ / ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) après addition de la base dans la solution de chlorures et pH mesuré à température ambiante après réaction.

II.3 Influence de la nature et de la concentration de la base à pH = 9 et 10 sur la stoechiométrie et la morphologie de la magnétite

II.3.1 Précipitation à 70°C à pH 9 et pH 10

Les résultats des différentes techniques de caractérisation sont rassemblés dans le Tableau II.6.

a. Identification des phases

La figure II.4 présente les diffractogrammes obtenus à pH= 9 et pH= 10 après l'étape de précipitation à 70°C.

70°C								
Bases utilisées	pH	a (nm)	Phases identifiées	Φ_{XRD} (nm)	S ($m^2.g^{-1}$)	Φ_{BET} (nm)	Φ_{MET} (nm)	Aimantation ($uem.g^{-1}$)
NH ₄ OH	9	0,8375 (32)	Proche Magn	9 ±2	128,7	9±2	7,8±2	64 (2)
N(CH ₃) ₄ OH	9	0,8383 (23)	Proche Magn	8,4±2	122	9,5±2	8,7±2,6	67 (2)
N(C ₂ H ₅) ₄ OH	9	0,8353 (20)	γ -Fe ₂ O ₃	8,3±2	31,62	36,6±6	8,4±1,7	60 (2)
N(C ₃ H ₇) ₄ OH	9	0,8350 (10)	γ -Fe ₂ O ₃	8,1±2	1,78	8±1,31	55 (2)
NaOH	9	0,8353 (13)	γ -Fe ₂ O ₃	7,3±2	161,4	7,2±2	7,6±2,1	53 (2)
KOH	9	0,8356 (24)	γ -Fe ₂ O ₃	6,7±2	201,4	5,8±2	6,9±2,1	41 (2)
NH ₄ OH	10	0,8375 (23)	Proche Magn	9,1±2	148,3	7,8±2	7,5±1,7	59 (2)
N(CH ₃) ₄ OH	10	0,8383 (40)	Proche Magn	8,5±2	117	9,8±2	8,4±1,2	60 (2)
N(C ₂ H ₅) ₄ OH	10	0,8350 (30)	γ -Fe ₂ O ₃	9±2	9,95	116,4±20	8,3±2,3	56 (2)
N(C ₃ H ₇) ₄ OH	10	0,8351 (21)	γ -Fe ₂ O ₃	8,6±2	2,61	7,8±1,6	54 (2)
NaOH	10	0,8377 (13)	Proche Magn	7,9±2	117,5	9,9±2	7,4±1,5	59 (2)
KOH	10	0,8378 (29)	Proche Magn	7,4±2	131,5	8,8±2	6,7±1,7	57 (2)

Tableau II.6 Echantillons obtenus après la précipitation à 70°C : Base, pH, phase identifiées par diffraction de Rayons X, paramètre de maille de la phase spinelle, taille des nanoparticules calculées à partir de la largeur des raies de diffraction, de la surface BET et des observations en microscopie électronique à transmission.

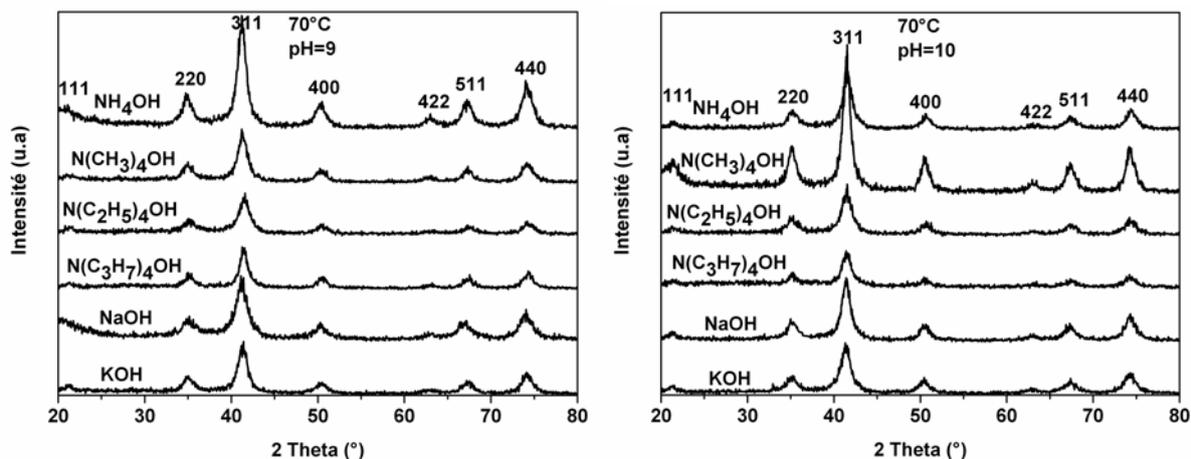


Figure II.4 Diagrammes de diffraction des Rayons X obtenus après coprécipitation à 70°C à pH = 9 (à gauche) et à pH = 10 (à droite) dans les différentes bases. Tous les pics s'indexent dans la structure spinelle.

Toutes les raies sont indexées dans la structure spinelle. Il n'existe pas d'autres phases dans la limite de détection de la diffraction des RX. L'évolution du paramètre de maille en fonction du pH est représentée sur la figure II.5. Pour les quatre bases organiques, le paramètre de maille est identique à pH 9 et à pH 10, alors qu'il augmente pour KOH et NaOH quand on passe de pH = 9 à pH = 10. L'utilisation de $N(C_2H_5)_4OH$ et $N(C_3H_7)_4OH$ à pH = 9 et 10, ou de KOH et NaOH à pH 9 conduit à la formation de maghémite $\gamma-Fe_2O_3$ ($a = 0,8346$ nm). Une magnétite sous-stoechiométrique est obtenue dans les autres cas. La formation de la maghémite avec les bases $N(C_2H_5)_4OH$ et $N(C_3H_7)_4OH$ quel que soit le pH peut s'expliquer par leur basicité mais aussi par la faible polarité du cation, l'encombrement stérique et leur localisation à l'extérieur de la couche de solvation, protégeant ainsi moins les nanoparticules de l'oxydation.

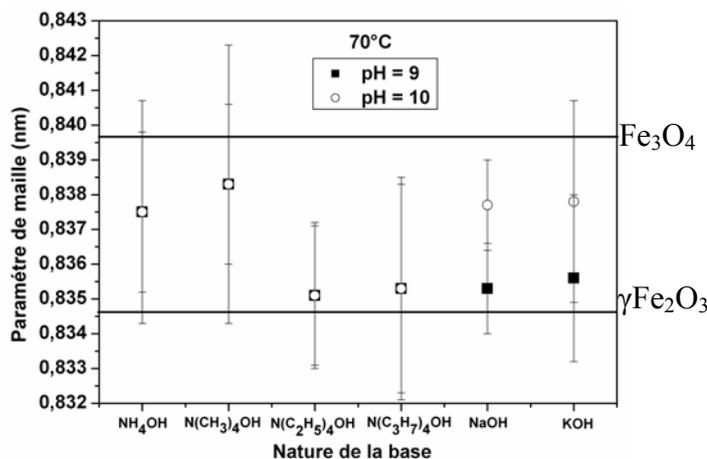


Figure II.5 Paramètres de maille de la phase spinelle après l'étape de précipitation à 70°C pour chaque base utilisée, à pH = 9 et pH = 10 à gauche. Les paramètres de maille de la magnétite et de la maghémite massive sont indiqués par des traits horizontaux.

Les spectres IR réalisés sur les nanoparticules obtenues après coprécipitation à 70°C ne présentent pas de bande à 470 cm⁻¹ caractéristique de l'hématite. Ils présentent tous une bande très large dans la zone 700 - 500 cm⁻¹ et une bande de faible intensité vers 450 - 440 cm⁻¹ caractéristique d'une maghémite désordonnée. Des épaulements sont visibles pour les échantillons présentant un paramètre de maille de 0,838 nm (Ils ne sont pas étiquetés « γ » sur la figure II.6), suggérant que ces échantillons seraient légèrement plus ordonnés que ceux que nous avons analysés comme étant de la maghémite.

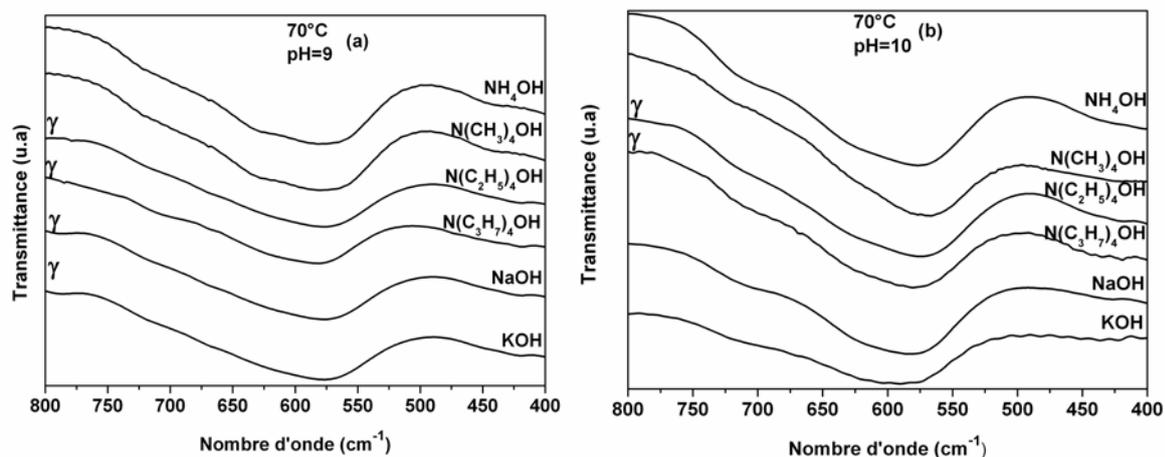


Figure II.6 Spectres infrarouges de nanoparticules obtenues après coprécipitation à 70°C à pH = 9 (a), pH = 10 (b) et à même fraction molaire OH/Fe. Les spectres indexés avec γ correspondent aux poudres avec un paramètre de maille $a = 0,835$ proche de γ -Fe₂O₃. Ceux qui ne sont pas indexés, ont un paramètre de maille $a = 0,838$ intermédiaire (magnétite sous-stœchiométrique).

A partir des figures II.6 a et b on peut conclure que :

Pour $a = 0,835$ nm \Rightarrow maghémite avec des lacunes désordonnées.

Pour $a = 0,838$ nm \Rightarrow maghémite avec des lacunes plus ordonnées ou magnétite sous stœchiométrique.

b. Taille des particules

Les tailles de grains déterminées à partir des largeurs des raies de diffraction X et la relation de Scherrer, la sorptométrie (BET) et la microscopie électronique à transmission (MET) (annexes 1 et 2) sont données dans le Tableau II.6. Après précipitation et que ce soit à pH 9 ou à pH 10, un bon accord entre les différentes techniques de mesures de la taille est observé pour les bases NaOH, KOH, NH₄OH, N(CH₃)₄OH indiquant que les poudres sont monocristallines et relativement bien monodisperses (7 - 9 nm) comme on peut le constater sur la Figure II.7.

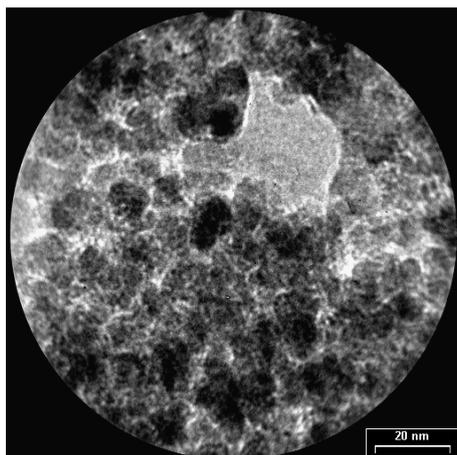


Figure II.7 Micrographies MET des nanoparticules après coprécipitation à pH = 9 avec NaOH.

Avec $N(C_2H_5)_4OH$ et $N(C_3H_7)_4OH$, il y a un bon accord entre les tailles déterminées par diffraction des RX et MET. Les valeurs de surface spécifique sont faibles de 1 à 7 $m^2.g^{-1}$, et ne peuvent pas être utilisées pour calculer une taille car les incertitudes sur cette gamme de surface spécifique sont très élevées. Elles indiquent néanmoins que la poudre est, soit très hétérogène en taille, soit agglomérée. Comme on peut le voir sur la Figure II.8 montrant une micrographie MET de la poudre après coprécipitation à pH = 10 avec la base $N(C_3H_7)_4OH$, la distribution en taille est large. Cependant, les tailles sont dans la gamme 5 - 11 nm. La comparaison des spectres infra-rouge de la poudre obtenue avec $N(C_3H_7)_4OH$ d'une part et celui de la base organique d'autre part indique que des bandes caractéristiques de la base de départ sont présentes dans le spectre de ces poudres. Par conséquent, il reste des molécules organiques même après plusieurs lavages, qui peuvent favoriser une agglomération de la poudre.

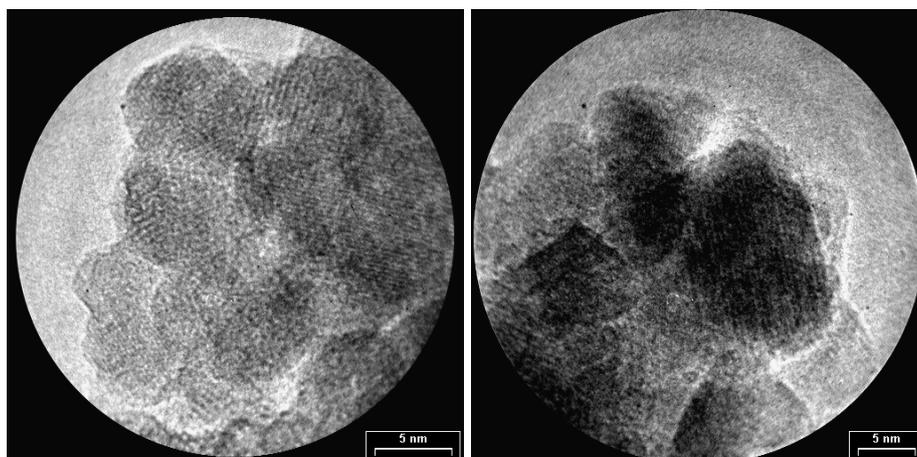


Figure II.8 Micrographies MET des nanoparticules après coprécipitation à pH = 10 avec $N(CH_3)_4OH$ (à gauche) et $N(C_3H_7)_4OH$ (à droite).

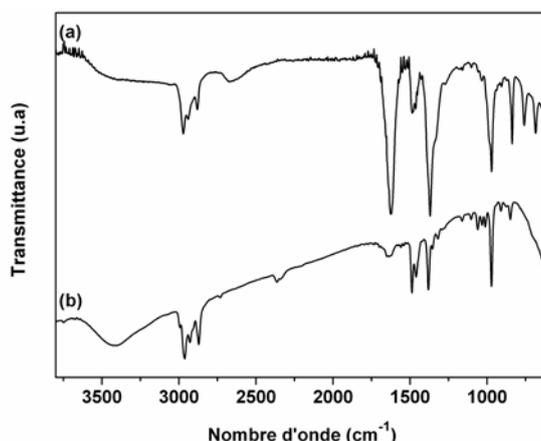


Figure II.9 Spectres IR de la base N(C₃H₇)₄OH (a) et des poudres obtenues après coprécipitation à pH 10 avec cette base (b).

La taille moyenne des particules (la référence au niveau de la taille est la taille moyenne déterminée par MET) ne varie quasiment pas avec le pH et elle semble légèrement plus importante avec les bases d'ammonium quaternaires (≥ 8 nm alors qu'avec les autres 7 - 8 nm) mais cela n'est pas significatif.

c. Mesures d'aimantation

Les cycles d'hystérésis enregistrés à température ambiante, des composés obtenus à 70°C sont caractéristiques de composés superparamagnétiques. La saturation n'est pas atteinte pour le champ maximum de 18000 Oe. Toutes les nanoparticules identifiées comme étant γ -Fe₂O₃ (Tableau II.6), ayant un paramètre de maille d'environ 0,835 nm et une taille moyenne de particule d'environ 7 - 8,5 nm ont une aimantation à saturation entre 41 et 60 uem.g⁻¹. Ces valeurs sont inférieures à l'aimantation à saturation de la maghémite, des effets de taille et de surface mais également le désordre observé par spectroscopie IR peuvent expliquer ces valeurs plus faibles. Si on trace la variation de l'aimantation en fonction de la taille (Figure II.10a), nous observons globalement une augmentation quand la taille augmente.

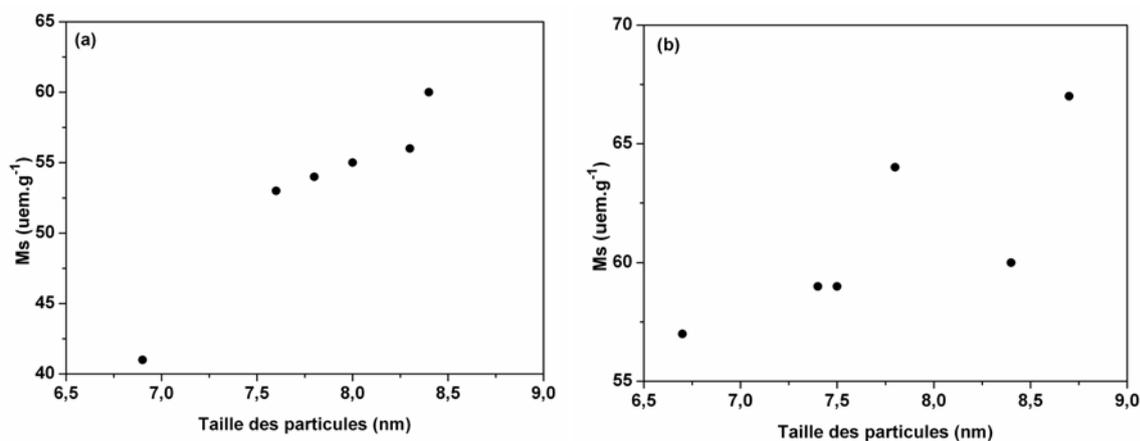


Figure II.10 Taille moyenne des particules en fonction de l'aimantation à saturation pour les nanoparticules de maghémite (a) et celles proche de la magnétite (b).

Pour les nanoparticules proches de la magnétite, dont le paramètre de maille est de l'ordre de 0,838 nm, la taille moyenne des particules est aux alentours de 7 - 9 nm et les valeurs d'aimantation sont plus élevées mais varient toujours d'un échantillon à un autre (57 - 67 uem.g⁻¹). Elles ne dépendent pas de la taille des particules (Figure II.10b). Nous allons comparer le désordre structural des échantillons.

Les spectres IR des deux échantillons présentant des tailles très proches mais des valeurs d'aimantation différentes sont donnés dans la figure II.11. Le spectre à pH 9 ressemble à celui de la maghémite avec la présence d'une bande large et des épaulements, alors que celui à pH 10 présente une bande centrée sur 580 cm⁻¹ semblable à celle attendue pour de la magnétite. Ainsi deux échantillons avec une taille et un paramètre de maille similaires vont présenter des distributions de cations et lacunes différentes et même des structures intermédiaires entre la magnétite et la maghémite. D'ailleurs, les spectres IR des nanoparticules élaborées avec KOH à pH = 9 et pH=10 correspondraient plutôt à deux structures maghémite mais avec des degrés d'ordre différents. Les bandes semblent similaires avec des épaulements à pH = 10 (plus d'ordre) alors que les paramètres de maille sont différents, plutôt maghémite à pH = 9 et intermédiaire à pH = 10.

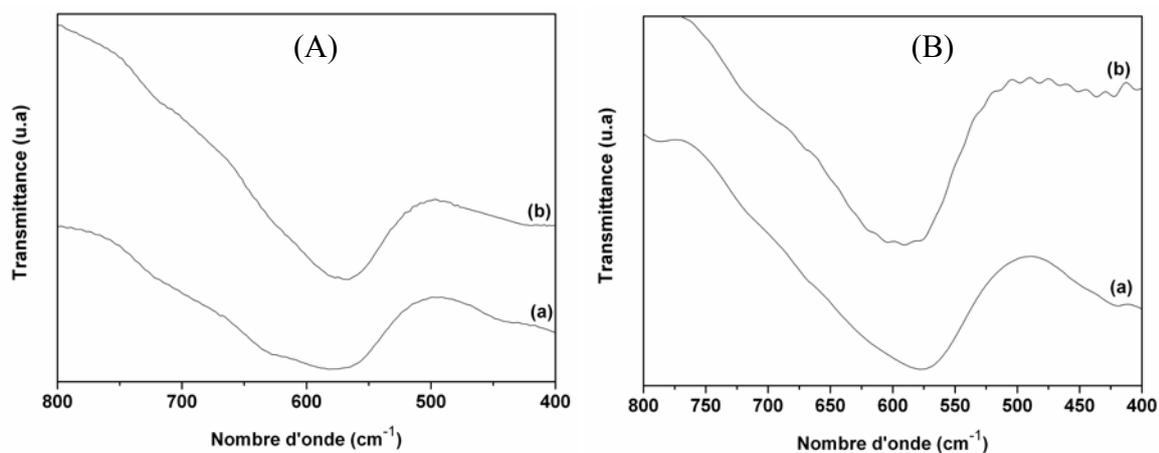


Figure II.11 A - Spectres IR des nanoparticules obtenues avec N(CH₃)₄OH à pH = 9 (Ms = 67 uem.g⁻¹) (a) et pH = 10 (Ms = 60 uem.g⁻¹) (b). B - Spectres IR des nanoparticules obtenues avec KOH pH = 9 (Ms = 41 uem.g⁻¹) (a) et à pH = 10 (Ms = 57 uem.g⁻¹) (b).

Nous pouvons donc conclure que pour des échantillons ayant une structure proche de la maghémite ($0,8346 < \mathbf{0,835} < 0,8396$ nm), les valeurs d'aimantation inférieures à la valeur théorique peuvent être attribuées à des effets de taille et de surface. Dans le cas où la structure est intermédiaire entre celle de la maghémite et celle de la magnétite ($0,8346 < \mathbf{0,838} < 0,8396$ nm), la distribution cationique est lacunaire et même la structure peut varier d'un échantillon à l'autre conduisant à des variations d'aimantation.

d. Bilan

A pH 9 et 10, la taille moyenne des particules, comprise entre 7 et 8,7 nm ne variant quasiment pas d'une base à l'autre.

D'un point de vue structural, deux types d'échantillons sont obtenus, l'un avec un paramètre de maille proche de la maghémite et l'autre avec un paramètre de maille intermédiaire entre celui de la maghémite et de la magnétite. D'après les spectres IR et les mesures d'aimantation, les échantillons de maghémite sont relativement homogènes et les valeurs d'aimantation à saturation augmentent avec la taille. Par contre pour les échantillons intermédiaires, la structure fine (distribution des lacunes et cations) de ces échantillons peut varier suivant la base et le pH et les valeurs d'aimantation mesurées varient.

II.3.2 Précipitation à 70°C à pH 9 et pH 10 puis traitement hydrothermal à 250°C

a. Identification des phases

Les diffractogrammes RX des poudres après le traitement hydrothermal sont donnés dans la Figure II.12 et l'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau II.7. De l'hématite est détectée dans tous les échantillons élaborés à pH = 9. A pH = 10, l'hématite n'est détectée que pour les poudres synthétisées avec KOH et NH₄OH.

Après le traitement hydrothermal à 250°C								
Bases utilisées	pH	a (nm)	Phases identifiées	Φ_{XRD} (nm)	S (m ² .g ⁻¹)	Φ_{BET} (nm)	Φ_{MET} (nm)	Aimantation (uem.g ⁻¹)
NH ₄ OH	9	0,8393 (5)	Magn+Hém	104+20	1,2	73+23	80 (2)
N(CH ₃) ₄ OH	9	0,8395 (4)	Magn+Hém	95+20	1,2	79+23	89 (3)
N(C ₂ H ₅) ₄ OH	9	0,8389 (5)	Magn+Hém	77+20	1,7	58+17	78 (2)
N(C ₃ H ₇) ₄ OH	9	0,8389 (4)	Magn+Hém	1,7	100+26	75 (2)
NaOH	9	0,8384 (3)	Magn+Hém	90+20	3,3	82+33	68 (2)
KOH	9	0,8386 (2)	Magn+Hém	85+20	4,9	77+24	80 (2)
NH ₄ OH	10	0,8394 (3)	Magn+Hém	0	73+21	78 (2)
N(CH ₃) ₄ OH	10	0,8395 (4)	Magn	39+5	31	38+5	40+5	83 (2)
N(C ₂ H ₅) ₄ OH	10	0,8389 (5)	Magn	65+20	0	67+12	74 (2)
N(C ₃ H ₇) ₄ OH	10	0,8389 (4)	Magn	56+20	11,4	101,6+20	57+18	73 (2)
NaOH	10	0,8394 (6)	Magn	42,1	28+2	73+20	76 (2)
KOH	10	0,8394 (4)	Magn+Hém	7,9	147+100	73+27	80 (2)

Tableau II.7. Echantillons obtenus après le traitement hydrothermal à 250°C : base, pH, phase identifiées par diffraction de Rayons X, paramètre de maille de la phase spinelle, taille des nanoparticules calculées à partir de la largeur des raies de diffraction, de la surface BET et des observations en microscopie électronique à transmission. Quand la largeur des pics RX est très faible, l'incertitude sur la mesure de la taille est trop importante pour être donnée.

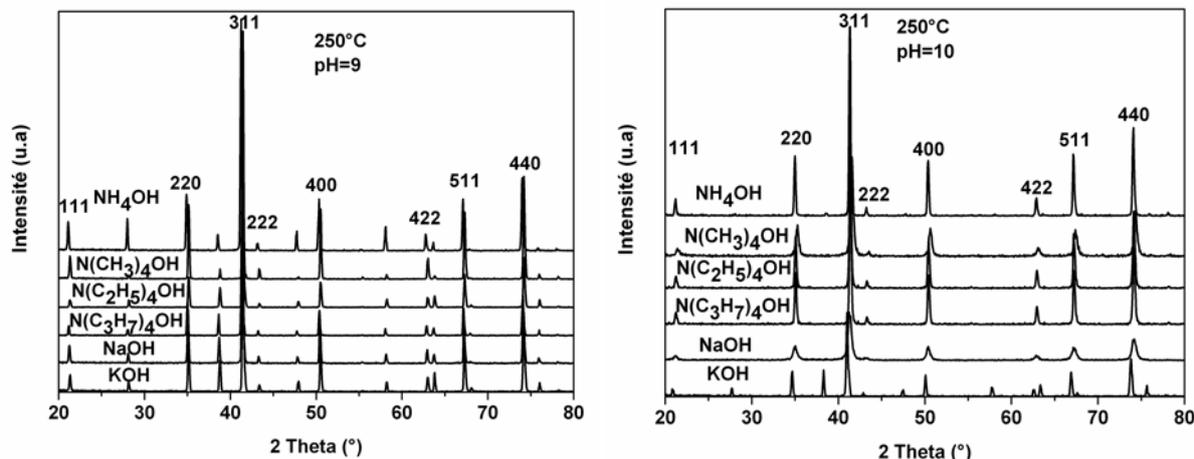


Figure II.12 Diffractogrammes RX obtenus après traitement hydrothermal à pH = 9 (à gauche) et à pH = 10 (à droite) avec les différentes bases (Les pics non indexés sur les diffractogrammes correspondent à l'hématite)

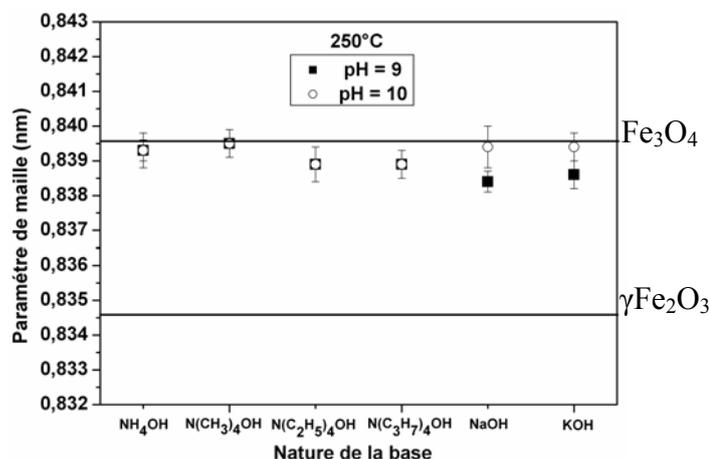


Figure II.13 Paramètres de maille de la phase spinelle après l'étape de précipitation à 250°C pour chaque base à pH = 9 et pH = 10. Les paramètres de maille magnétite et de la maghémite massive sont indiqués par des traits horizontaux.

La Figure II.13 montre l'évolution du paramètre de maille en fonction du pH. Comme précédemment après la coprécipitation, les paramètres de maille sont identiques à pH 9 et pH 10 pour les quatre bases organiques. Il augmente quand on passe de pH9 à pH10 pour NaOH et KOH. L'évolution est certes semblable à celle observée après co-précipitation mais les valeurs des paramètres de maille sont plus élevées. Cette étape permet donc de disposer de poudres présentant une déviation à la stœchiométrie beaucoup moins importante avec une structure très proche de la magnétite. On constate également pour les pH 9 et 10, que la base N(CH₃)₄OH est celle qui conduit au paramètre de maille (0,8395 nm) le plus proche de Fe₃O₄ (0,8396 nm).

Les spectres IR portent la signature de la magnétite avec une bande centrée à 575 - 580 cm^{-1} , ainsi que celle de l'hématite (bande caractéristique à 470 cm^{-1}) pour les échantillons synthétisés à $\text{pH} = 9$ et pour KOH et NH_4OH à $\text{pH} 10$ (Figure II.14). Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats de diffraction des RX. Les spectres IR des échantillons de magnétite présentent une bande centrée sur 570 cm^{-1} , mais elle est dissymétrique avec des épaulements entre 700 et 600 cm^{-1} . Une comparaison des spectres IR des poudres obtenues avec $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ après précipitation à $\text{pH} = 9$ et $\text{pH} = 10$ et après traitement hydrothermal à $\text{pH} = 10$ montre qu'après traitement hydrothermal, la bande à 570 cm^{-1} est beaucoup plus « fine » mais l'épaulement vers les plus grands nombres d'onde est toujours présent (Figure II.14).

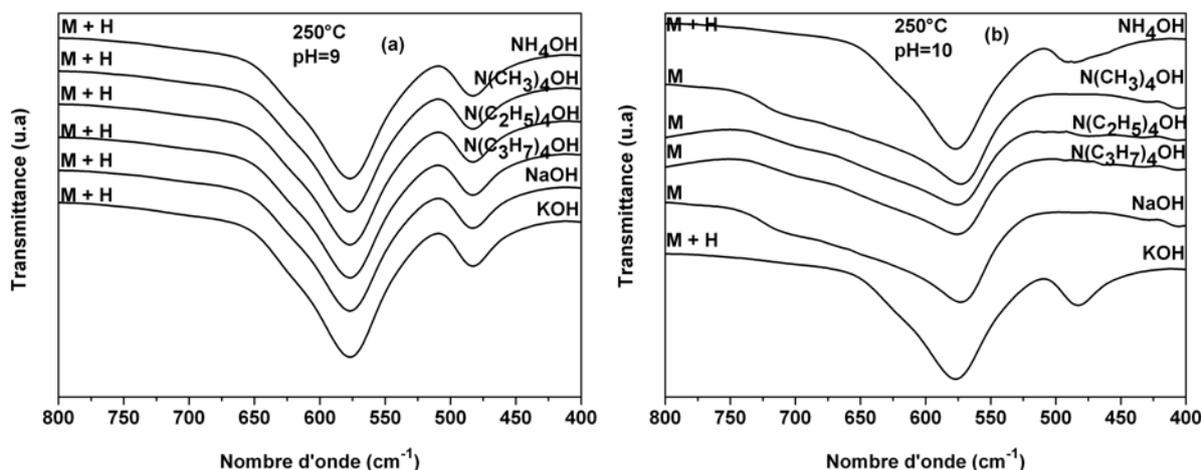


Figure II.14 Spectres infrarouges de nanoparticules obtenues après coprécipitation à 250°C à $\text{pH} = 9$ (a), $\text{pH} = 10$ (b). (M = magnétite et H = hématite).

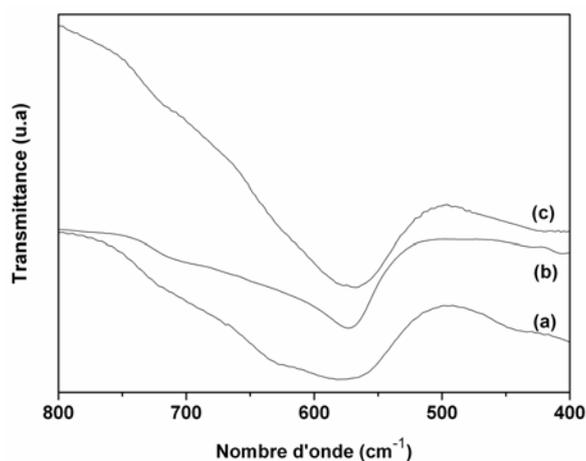


Figure II.15 Spectres IR des nanoparticules obtenues par co-précipitation à $\text{pH} = 9$ (a) et $\text{pH} = 10$ (c) et après traitement hydrothermal à 250°C $\text{pH} = 10$ (b) avec $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$.

b. Taille des particules

Excepté pour $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ et NaOH à pH 10, les valeurs des surfaces spécifiques sont très faibles et ne permettent pas de donner une valeur de taille représentative des échantillons (Tableau II.7). De plus, les distributions obtenues à partir de la diffraction des RX et des observations MET sont larges. Les poudres sont très hétérogènes en taille comme le prouve d'ailleurs les micrographies MEB et MET caractéristique des différents échantillons (Figure II.16).

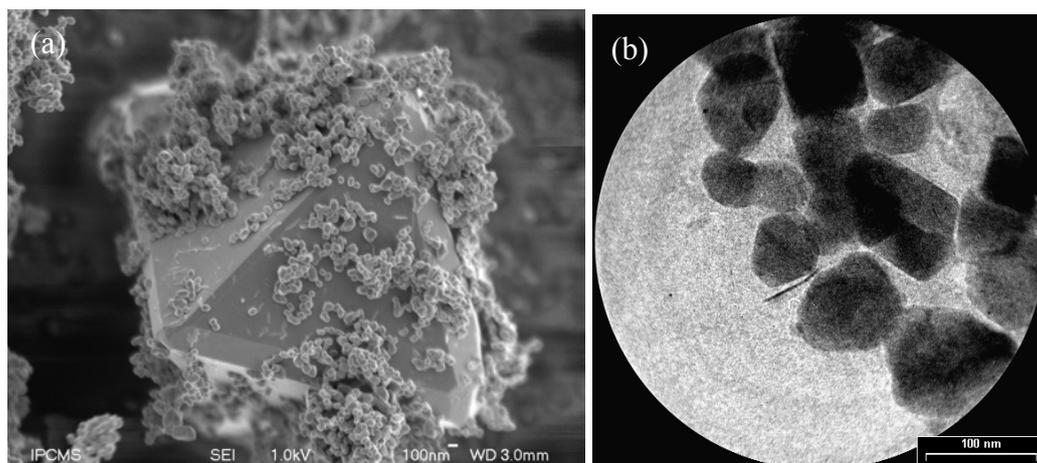


Figure II.16. Micrographie MEB des nanoparticules après traitement hydrothermal à pH = 9 et en utilisant $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ comme base (a) et micrographie MET des nanoparticules après traitement hydrothermal à pH = 10 et en utilisant $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ comme base (b).

Après traitement hydrothermal et parmi les échantillons contenant uniquement de la magnétite, seul l'échantillon obtenu avec la base $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ présente des tailles de particule cohérentes entre les trois techniques et une distribution de taille étroite. Dans ce cas, la poudre est constituée de particules monocristallines, monodisperses de 39 ± 5 nm et non agglomérées (Figure II.17). Les nanoparticules obtenues avec les bases $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ et $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$ sont très agglomérées. Cette agglomération est certainement due comme avec les nanoparticules après co-précipitation à des interactions entre les nanoparticules via les chaînes alkyl portées par ces bases, en plus des interactions magnétiques.

Les résultats nous montrent que pour avoir des tailles de particules supérieures à 30 nm avec la distribution la plus restreinte possible, les meilleures conditions sont : $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ comme base, pH = 10 et température de synthèse hydrothermale de 250°C. Ce résultat ne peut pas être expliqué seulement par l'effet du pH et la nature du milieu alcalin mais d'autres facteurs doivent rentrer en jeu tel que le rapport molaire OH/Fer (Tableau II.5). Ce rapport va jouer un rôle important dans la limitation des échanges d'ions. En effet la taille des

nanoparticules est plus grande et la distribution de taille plus large avec les bases $N(C_2H_5)_4OH$ et $N(C_3H_7)_4OH$ qu'avec $N(CH_3)_4OH$, la diffusion des ions fer avec ces bases doit être moins contrôlée car outre le fait qu'elles sont situées en périphérie de la couche de solvation, leur fraction molaire est plus faible. Elles « couvrent » moins la surface, également en raison de l'encombrement stérique généré par les plus grandes chaînes.

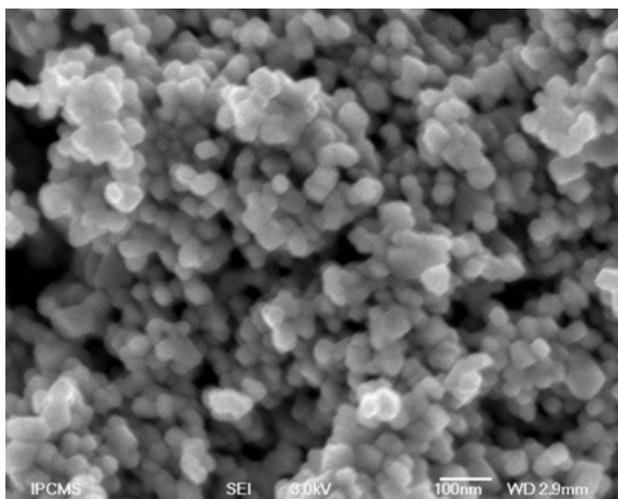


Figure II.17. Micrographie MEB des nanoparticules après traitement hydrothermal à $pH = 10$ et en utilisant $N(CH_3)_4OH$ comme base.

c. Mesures d'aimantation

Les courbes d'aimantation présentent un cycle d'hystérésis et l'aimantation est saturée pour un champ de 1000 Oe. Pour les échantillons qui contiennent seulement la phase spinelle, le paramètre de maille est égal à 0,839 nm et est très proche de celui de la magnétite stoechiométrique. Les tailles de particules (MET) varient de 40 à 73 nm et l'aimantation de 73 à 83 $uem.g^{-1}$. La meilleure aimantation est obtenue avec une taille de 39 nm, elle ne s'explique donc pas uniquement par un effet de taille. La légère déviation à la stoechiométrie doit aussi intervenir avec l'ordre des distributions de cations et des lacunes. La comparaison des spectres IR des nanoparticules obtenues avec les bases $N(C_3H_7)_4OH$ et $N(CH_3)_4OH$ montre que la bande correspondant à la magnétite est mieux résolue et l'épaulement vers les grands nombres d'onde moins important avec la base $N(CH_3)_4OH$. L'ordre est donc différent entre ces deux échantillons.

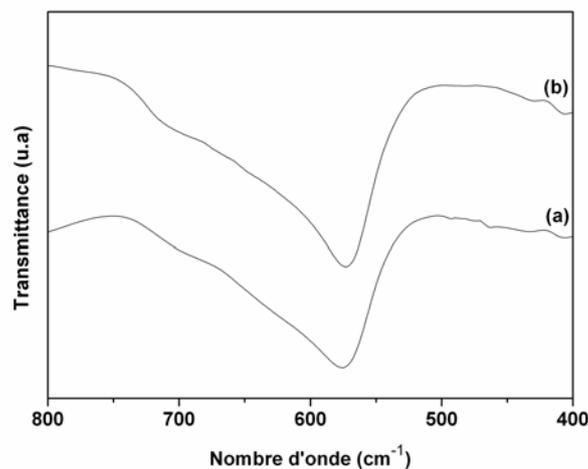


Figure II.18 Spectre IR des nanoparticules obtenues après traitement hydrothermal et pH=10 avec la base $N(C_3H_7)_4OH$ (a) et $N(CH_3)_4OH$ (b).

d. Bilan

Après l'étape hydrothermale, la majeure partie des échantillons contient de l'hématite en plus de la magnétite. La distribution en taille des nanoparticules de magnétite est large avec toutes les bases et quel que soit le pH, sauf avec la base $N(CH_3)_4OH$ à pH = 10. C'est également avec cette base que le paramètre de maille est le plus proche de la magnétite stoechiométrique, que l'aimantation à saturation est maximale et que l'ordre semble le plus élevé. La fraction base/fer est plus élevée avec cette base qu'avec les deux autres bases d'ammonium. Ce paramètre a donc été fixé à 4,8 pour toutes les bases comme avec $N(CH_3)_4OH$ à pH = 10 ; l'effet est présenté dans le paragraphe suivant.

II.4 Influence d'un rapport molaire Base/Fe constant et fixé à 4,8

II.4.1 Conditions expérimentales

Quand le pH est constant, le rapport molaire Base/Fe varie. Nous avons donc choisi de tester, pour chacune des bases, le rapport, ayant conduit jusqu'à maintenant aux meilleurs résultats, c'est-à-dire Base/Fe = 4,8 (Tableau II.5). Les résultats obtenus après précipitation et traitement hydrothermal et le pH résultant de la fixation du rapport molaire base/fer sont rassemblés dans le Tableau II.8.

70°C								
Bases utilisées	pH	a (nm)	Phases identifiées	Φ_{XRD} (nm)	S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Φ_{BET} (nm)	Φ_{MET} (nm)	Aimantation ($\text{uem} \cdot \text{g}^{-1}$)
NH ₄ OH	8,6	0,8367 (20)	γ -Fe ₂ O ₃	8,3±2	123	9,4±2	8±2,8	64 (2)
N(CH ₃) ₄ OH	10	0,8380 (40)	γ -Fe ₂ O ₃	8,5±2	117	9,8±2	8,4±1,2	60 (2)
N(C ₂ H ₅) ₄ OH	≥ 14	0,8395 (6)	Magn	8,2±2	85,1	13,6±2	7,5±1,9	63 (2)
N(C ₃ H ₇) ₄ OH	≥ 14	0,8395 (10)	γ -Fe ₂ O ₃	8,9±2	93,9	12,3±2	7,2±1,4	60 (2)
NaOH	≥ 14	0,8394 (22)	Magn	8,4±2	127,5	9,1±2	7,1±3,2	60 (2)
KOH	≥ 14	0,8395 (14)	Magn	7,5±2	150,5	7,7±2	6,7±1,7	59 (2)
Après le traitement hydrothermal à 250°C								
NH ₄ OH	8,6	0,8390 (4)	Magn	26±6	47	25±6	25±6	77 (2)
N(CH ₃) ₄ OH	10	0,8395 (4)	Magn	39±5	31	38±5	40±5	83 (2)
N(C ₂ H ₅) ₄ OH	≥ 14	0,8396 (4)	Magn	60±20	8	141±20	64±20	91 (2)
N(C ₃ H ₇) ₄ OH	≥ 14	0,8393 (4)	Magn	44±10	19	60,1±10	46±9	85 (2)
NaOH	≥ 14	0,8394 (8)	Magn	13±4	65	18±4	14±4	65 (2)
KOH	≥ 14	0,8394 (4)	Magn	11±4	93	13±4	12±4	60 (2)

Tableau II.8 Résultats obtenus après la précipitation à 70°C et après le traitement hydrothermal.

II.4.2 Résultats

a. Identification des phases

De la magnétite est identifiée dans tous les échantillons par diffraction des RX (Figure II.19). Les valeurs des paramètres de maille (Figure II.20) montrent que la magnétite est quasi stoechiométrique dans tous les échantillons, sauf ceux obtenus avec la base NH₄OH (avant et après traitement hydrothermal) et celui obtenu avec N(CH₃)₄OH après précipitation pour lesquels la magnétite est sous-stoechiométrique.

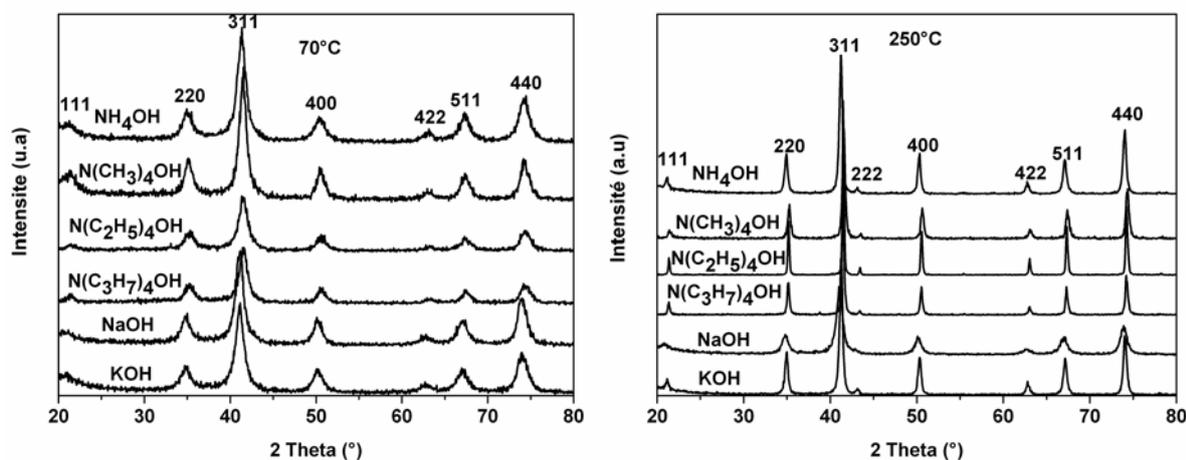


Figure II.19 Diffractogrammes RX des échantillons après coprécipitation à 70°C et après traitement hydrothermal à 250°C.

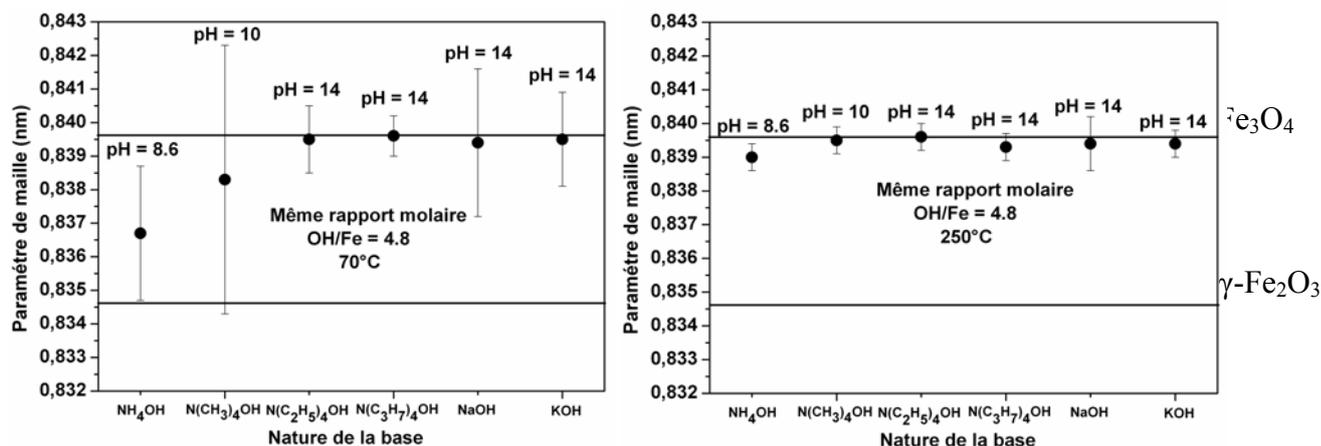


Figure II.20 Paramètres de maille de la phase spinelle pour chaque base utilisée après précipitation à 70°C (à gauche) et après traitement hydrothermal à 250°C (à droite).

Pour les bases N(C₃H₇)₄OH, N(C₂H₅)₄OH, KOH et NaOH, les spectres IR sont caractéristiques d'une maghémite plutôt ordonnée avant traitement hydrothermal, alors qu'après traitement hydrothermal ils présentent la bande caractéristique de la magnétite avec un épaulement vers les grands nombres d'onde. Les spectres infra-rouge suggèrent qu'après l'étape de co-précipitation, la structure est plus proche d'une maghémite ordonnée que de la magnétite. Ces nanoparticules ont un paramètre de maille proche de la magnétite mais sont en fait oxydées. Cela est cohérent avec le fait que les Fe²⁺ dans les ferrites sont thermodynamiquement instables et s'oxydent d'autant plus que la taille est petite. (après précipitation, la taille est comprise entre 6,7 et 7,5 nm). D'après les travaux de P. Perriat *et al.*¹¹⁴, l'oxydation de ferrites génère des contraintes dans le matériau T. Belin a démontré que le paramètre de maille de la maghémite ne dépendait pas de la taille des particules mais plutôt de leur composition notamment en surface.¹²

Ainsi, nous proposons qu'après l'étape de précipitation la taille des nanoparticules est telle qu'elles s'oxydent en surface et qu'un gradient d'oxydation dans le matériau génère des contraintes conduisant à un paramètre proche de celui de magnétite, alors qu'une structure proche d'une maghémite ordonnée est mise en évidence par spectroscopie infra-rouge plus sensible à la surface que la diffraction des RX.

Les spectres après traitement hydrothermal présentent une bande maximale à environ 570 cm⁻¹ et un épaulement vers les grands nombres d'onde plus ou moins important suivant la base. Nous anticipons sur les résultats obtenus dans le prochain chapitre de cette partie pour tenter de les expliquer. Nous allons montrer que les nanoparticules à base de N(CH₃)₄OH après traitement hydrothermal sont constituées d'un cœur de magnétite stoechiométrique avec une couche oxydée en surface. Les spectres IR obtenus après traitement hydrothermal seraient

donc une superposition du spectre de la magnétite stoechiométrique et du spectre de la maghémite plus ou moins ordonnée (résultat de l'oxydation). La présence d'une couche plus ou moins oxydée expliquerait l'épaulement plus ou moins important observé vers les grands nombres d'onde.

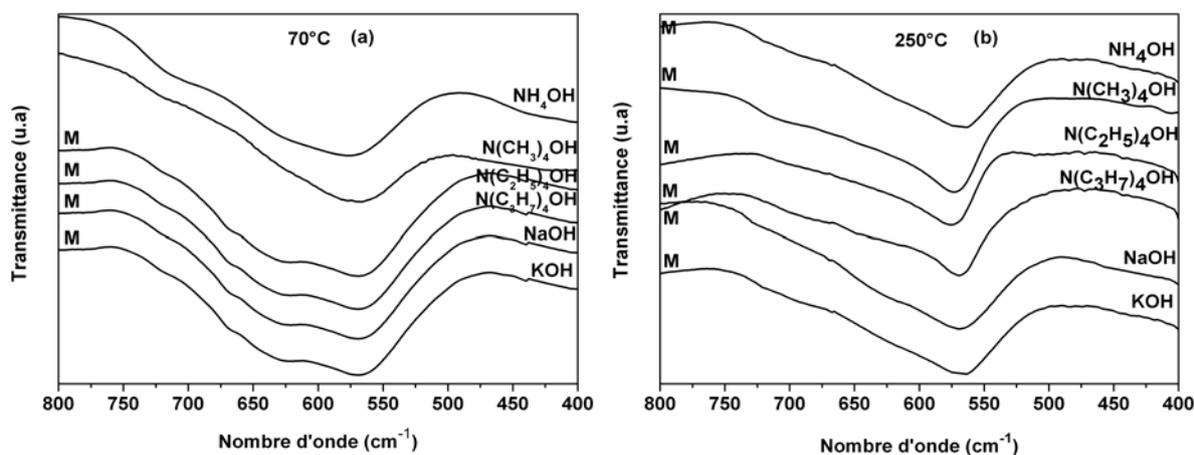


Figure II.21 Spectres infrarouge des nanoparticules après coprécipitation **(a)** et après traitement hydrothermal à 250°C **(b)** (M=magnétite et rien=magnétite sous-stœchiométrique) pour un rapport OH/Fe = 4,8.

b. Taille des particules

D'une manière générale, la taille moyenne des particules, déterminée par micrographie MET, est comprise entre 6,7 et 8,4 nm après co-précipitation et entre 12 et 64 nm après le traitement hydrothermal. Le traitement hydrothermal a donc bien favorisé la croissance des particules (Figure II.22). Nous observons qu'après traitement hydrothermal, les bases à base d'ammonium conduisent à des tailles de particules plus élevées.

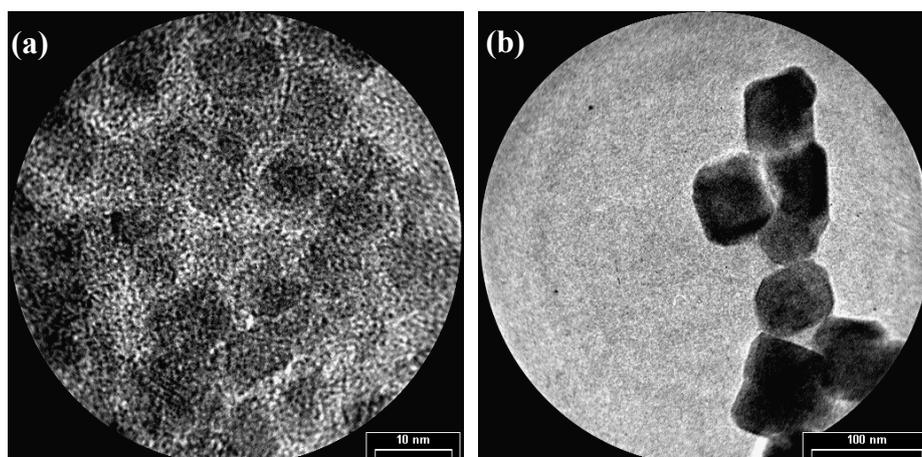


Figure II.22 Micrographies MET des nanoparticules après coprécipitation avec NH_4OH **(a)** et après traitement hydrothermal avec $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ **(b)**.

c. Mesures d'aimantation

Les valeurs des aimantations à saturation sont plus élevées après traitement hydrothermal avec toutes les bases sauf NaOH et KOH, alors que les paramètres de maille de tous les échantillons sont très proches de celui de la magnétite stoechiométrique sauf pour les bases NH_4OH et $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ après précipitation. Cette évolution peut être corrélée aux résultats de spectroscopie infrarouge. En effet, les spectres infra-rouge des nanoparticules après précipitation sont plutôt caractéristiques d'une maghémite ordonnée et après traitement hydrothermal, les nanoparticules obtenues avec les bases NaOH et KOH présentent un épaulement, attribué à une couche oxydée, plus important que celui observé avec les autres échantillons.

Par contre, avec les nanoparticules présentant un spectre IR similaire (une bande maximale à 570 cm^{-1} et un léger épaulement vers les grands nombres d'onde), une augmentation de l'aimantation à saturation avec l'augmentation de la taille est observée (Figure II.23).

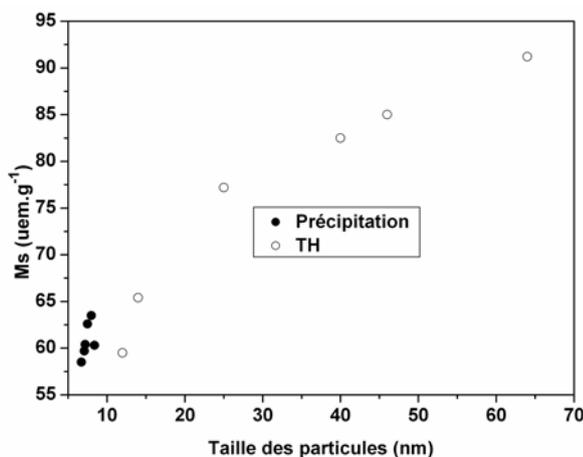


Figure II.23 Valeurs de l'aimantation à saturation en fonction de la taille des nanoparticules pour les nanoparticules présentant un paramètre de maille proche de celui de la magnétite stoechiométrique.

d. Bilan

Le paramètre de maille peut être très proche de celui de la magnétite stœchiométrique mais la spectroscopie infra rouge et les mesures d'aimantation montrent que la composition des nanoparticules n'est pas celle d'une magnétite. Une configuration des nanoparticules avec un cœur de magnétite stœchiométrique et une couche oxydée en surface, que nous confirmerons dans le chapitre suivant, explique les résultats obtenus. La présence d'une couche oxydée en surface explique que l'aimantation à saturation de la magnétite stœchiométrique n'est jamais atteinte. De plus l'augmentation de l'aimantation à saturation

avec la taille des nanoparticules est cohérente avec une diminution de la sensibilité à l'oxydation des nanoparticules quand leur taille augmente (l'épaisseur de la couche oxydée diminue et de plus devient négligeable par rapport au volume).

Le fait que le paramètre de maille soit proche d'une magnétite stœchiométrique et que la structure fine varie tout de même d'un échantillon à l'autre, peut s'expliquer par des contraintes dans le matériau généré par l'oxydation (Perriat *et al.*) mais des études plus fines par exemple par diffraction des RX (analyses de profil de raies, contribution des déformations) seraient nécessaires pour mieux expliquer cette observation.

II.5 Conclusion

La phase spinelle obtenue **après la coprécipitation** est :

- Proche de la maghémite à pH 9 et pH 10 pour les bases $N(C_2H_5)_4OH$ et $N(C_3H_7)_4OH$, à pH 9 pour KOH et NaOH.
- Proche de la magnétite à pH 14 pour $N(C_2H_5)_4OH$, $N(C_3H_7)_4OH$, KOH et NaOH.
- Intermédiaire dans les autres cas.

On constate qu'il est difficile d'obtenir des germes, ou plus précisément des nanoparticules avec une taille moyenne d'environ 7-8 nm, présentant un paramètre de maille proche de celui de la magnétite car les poudres doivent s'oxyder pendant la mesure. Quelle que soit la base utilisée, il faut un pH très basique pour obtenir un paramètre de maille proche de celui de la magnétite. La présence à ce pH d'hydroxyle de surface et de ponts oxos rendrait la surface des particules plus résistante vis-à-vis de l'oxydation. Cependant la spectroscopie infrarouge et les mesures d'aimantation montrent que même dans ces conditions la structure obtenue n'est pas celle de la magnétite mais plutôt d'une maghémite ordonnée.

On peut conclure qu'après précipitation et quelle que soit la base, il n'est pas possible d'obtenir une magnétite stœchiométrique et que même si le paramètre de maille est proche de celui de la magnétite, la structure fine est perturbée par des phénomènes d'oxydation.

Après le traitement hydrothermal, les phases sont plus proches de la magnétite qu'après la coprécipitation.

- A pH 9 et 10 : L'augmentation du paramètre de maille observé entre ces deux valeurs de pH avec les bases KOH et NaOH peut s'expliquer par le fait que le rapport Base/Fe n'est pas suffisant à pH 9 pour former de la magnétite. En effet, Jolivet *et al.*⁶⁷ ont montré que pour former de la magnétite, il faut au minimum un rapport de $OH/Fe = 3$.

Pour les pH 9 et 10, on constate que la déviation à la stœchiométrie la plus faible a été observée avec la base $N(CH_3)_4OH$. Elle ne peut pas être seulement expliquée par l'effet du pH et du rapport Base/Fe. Une hypothèse est la nature et le pouvoir polarisant des cations. En milieu basique, la surface de l'oxyde de fer est chargée négativement. Les contre-ions vont se lier par attraction électrostatique à la surface des nanoparticules en les protégeant de l'oxydation mais aussi en neutralisant la surface et limitant les interactions électrostatiques. Par conséquent les nanoparticules flocculent. Comme on l'a déjà précisé dans le paragraphe sur le choix de la base, on distingue des contre-ions flocculant comme les cations de sodium Na^+ , potassium K^+ ou ammonium NH_4^+ , par opposition à des contre-ions solubilisant (peu polarisants) comme le tétraméthylammonium $N(CH_3)_4^+$, tétraéthylammonium $N(C_2H_5)_4^+$, tétrapropylammonium $N(C_3H_7)_4^+$ qui de plus se trouveraient en périphérie de la couche de solvation. Mais plus la chaîne alkyl est longue, plus l'interaction électrostatique (effet inducteur des groupements alkyls) avec la surface est faible et plus l'encombrement stérique va être important. Par conséquent moins de molécules vont interagir avec la surface et vont donc laisser de la surface « libre » pour l'oxydation.

Cependant, de l'hématite se forme pendant le traitement hydrothermal. Des études précédentes ont montré qu'un traitement hydrothermal de nanoparticules de maghémite conduisait à la formation de plaquettes d'hématite.¹¹⁵ Il est vraisemblable que les germes obtenus à 70°C ne sont pas homogènes en composition et que ceux dont la composition est proche de la maghémite se transforment en hématite.

- L'étude pour un rapport molaire Base/Fe constant montre que ce rapport est un paramètre important si on veut obtenir des poudres monodisperses et monocristallines de magnétite. Cependant, la force ionique de la solution joue vraisemblablement un rôle. Pour le contrôler et le comprendre, il faudrait utiliser des solutions tampons pour ne pas faire varier à la fois le rapport molaire Base/Fe et le pH. Ceci nécessite une étude plus approfondie.

L'évolution de la taille des particules en fonction du pH et la nature de la base est présentée sur les Figures II.24. Après coprécipitation et traitement hydrothermal, d'une manière générale, quand le pH augmente, la taille moyenne des particules diminue. Le même phénomène a été observé par Jolivet *et al.* qui, en imposant une force ionique de 3 mol.L^{-1} par l'utilisation de $NaNO_3$, ont observé une diminution de la taille de 11 à 2 nm en passant d'un pH de 8,6 à 12.^{59,67,68}

Après l'étape de coprécipitation, la taille diminue selon la séquence : $N(CH_3)_4OH$ – $N(C_2H_5)_4OH$ – $N(C_3H_7)_4OH$ – NH_4OH – $NaOH$ – KOH . Après traitement hydrothermal, il est

difficile de conclure sur l'effet de la nature de la base en raison de la présence de l'hématite dans certaines des échantillons et la distribution de taille élevée. En revanche, si on regarde les expériences réalisées à pH ~14 pour lequel la distribution de taille est la moins élevée, on remarque que la diminution de la taille suit la même séquence : $N(C_2H_5)_4OH$ – $N(C_3H_7)_4OH$ – $NaOH$ – KOH . La présence des bases à base d'ammonium à la périphérie de la couche de solvation des nanoparticules et leur contre-ion peu polarisant expliquent en partie les différences de germination/croissance observées avec les autres bases (localisées à la surface de la nanoparticule).

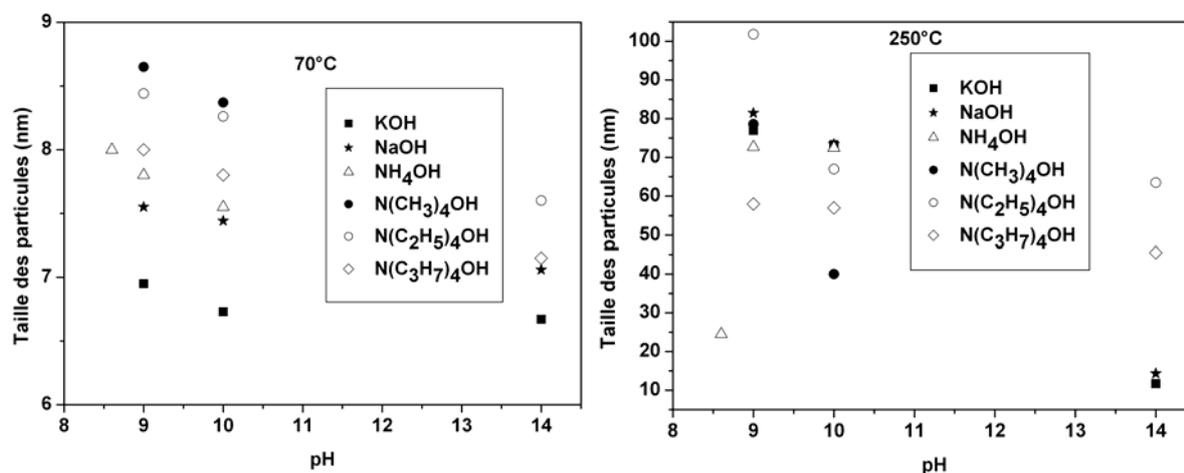


Figure II.24 Influence du pH sur la taille des particules. (Les incertitudes sur les mesures ne sont pas données dans un souci de clarté de la figure).

Enfin, nous avons pu conclure sur le fait qu'un paramètre de maille proche de la magnétite n'est pas la garantie d'une structure de magnétite homogène sur toute la particule puisque pour des paramètres de maille similaires et très proches de celui de la magnétite, les spectres infra-rouge et les valeurs d'aimantation varient. La spectroscopie infra-rouge montre que la structure fine des oxydes de fer varie et une structure de maghémite ordonnée donne des valeurs d'aimantation d'environ 60 uem.g^{-1} alors que les nanoparticules présentant une bande maximale à 570 cm^{-1} conduisent à des valeurs d'aimantation plus élevées. Ces valeurs augmentent avec la taille des particules. En fait, ces observations s'expliquent toutes par l'état d'oxydation des nanoparticules. Les nanoparticules avec des tailles supérieures à 20 nm sont constituées d'un cœur de magnétite stœchiométrique avec une couche oxydée en surface donc plus la taille augmente plus la couche oxydée diminue et moins elle devient prépondérante par rapport au volume donc plus on s'approche des propriétés de la magnétite. L'observation d'un paramètre de maille proche de la magnétite peut s'expliquer par la faible déviation à la stœchiométrie observée, mais aussi par les contraintes générées par l'oxydation. Cependant des caractérisations supplémentaires sont nécessaires pour valider ces hypothèses.

Nous avons montré que nous pouvions avoir à notre disposition des poudres monodisperses et monocristallines de magnétite sous-stœchiométrique dans quatre cas résumés dans le tableau ci-dessous :

Bases utilisées	pH	a (nm)	Phases identifiées	Φ_{XRD} (nm)	S ($m^2.g^{-1}$)	Φ_{BET} (nm)	Φ_{MET} (nm)	Aimantation ($uem.g^{-1}$)
NH ₄ OH	8,6	0,8390 (4)	Magn	26 ₊₆	47	25 ₊₆	25 ₊₆	77 (2)
N(CH ₃) ₄ OH	10	0,8395 (4)	Magn	39 ₊₅	31	38 ₊₅	40 ₊₅	83 (2)
NaOH	≥ 14	0,8394 (8)	Magn	13 ₊₄	65	18 ₊₄	14 ₊₄	65 (2)
KOH	≥ 14	0,8394 (4)	Magn	11 ₊₄	93	13 ₊₄	12 ₊₄	60 (2)

Tableau II.9 Récapitulatif des meilleurs résultats obtenus

Pour mener les études de fonctionnalisation, nous avons choisi de travailler sur la poudre présentant l'aimantation à saturation la plus élevée et magnétique à température ambiante. Notre choix s'est donc porté sur les nanoparticules obtenues avec N(CH₃)₄OH comme base. Dans le chapitre suivant, les nanoparticules obtenues avec N(CH₃)₄OH avant et après traitement hydrothermal ont été caractérisées de façon plus approfondie. Ces nanoparticules ont été précipitées avec une vitesse d'injection plus faible donc la taille des nanoparticules après précipitation est de l'ordre de 12 nm contrairement à ce que nous avons étudié dans ce chapitre. Après traitement hydrothermal, les poudres ont une taille de 39 nm en effet, comme nous l'avons montré, la vitesse d'injection n'a pas d'influence sur les poudres après la synthèse hydrothermale.

Chapitre III

Caractérisation des nanoparticules de magnétite de 12 nm et 39 nm élaborées dans les conditions optimales

Un des objectifs de ce travail est l'élaboration de nano-objets constitués de nanoparticules de magnétite sur lesquelles des molécules organiques vont être greffées. L'étude du greffage nécessite une connaissance approfondie de la composition et de la structure de la particule et en particulier de sa surface. Parmi les échantillons de magnétite que nous avons obtenus et caractérisés dans le chapitre précédent, nous avons sélectionné les poudres de magnétite de 12 nm et 39 nm préparées avec la base tétraméthylammonium à pH = 10 avec une vitesse d'injection de la base de 0,042 L.h⁻¹. Cette vitesse permet d'obtenir des germes de taille plus importante donc un peu moins sensibles à l'oxydation. Après avoir rappelé ci-dessous les conditions de synthèse de ces échantillons et les résultats des caractérisations par diffraction de Rayons X, spectroscopie infra-rouge et microscopie électronique, nous compléterons la caractérisation microstructurale par une étude par spectroscopie Mössbauer et des caractérisations de surface.

Les deux échantillons ont été élaborés selon le protocole suivant :

1- Les nanoparticules de 12 nm (échantillon PT) : Des solutions de Fe²⁺ 2M et Fe³⁺ 1M sont préparées en dissolvant FeCl₂.4H₂O et FeCl₃.6H₂O dans une solution de HCl 2M. 10 mL de FeCl₃.6H₂O 1M et 2,5 mL de FeCl₂.4H₂O 2M sont mélangés dans un tricol de 100 mL, chauffés à 70°C sous argon sous agitation mécanique. 21mL d'une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium 3,43 mol.L⁻¹ sont ajoutés goutte à goutte pendant 30 minutes (**V_{Inj} = 0,042 L.h⁻¹**) à cette solution. Un précipité noir se forme, marquant la formation de la magnétite et le pH est proche de 10. La poudre est récupérée par décantation magnétique ou centrifugation et lavée avec de l'eau ultra pure désoxygénée à plusieurs reprises pour éliminer l'excès de base et de chlore, puis séchées par lyophilisation.

2- Les nanoparticules de 39 nm (échantillon HT) : Le précipité noir obtenu comme précédemment est transféré sous argon soigneusement dans un autoclave chauffé à 250°C pendant 24h. La poudre est récupérée, lavée et séchée comme précédemment.

III.1 Caractérisation microstructurale

III.1.1 Composition chimique des poudres

a. Diffraction des rayons X

Tous les pics de diffractions observés dans les diffractogrammes RX (Figure III.1) peuvent être attribués à la structure spinelle, indiquant que l'échantillon ne contient ni de l'hématite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ni des hydroxydes de fer. D'ailleurs les pics (210) et (211) caractéristiques de la maghémite ne sont pas observés. Les paramètres de maille sont respectivement $0,8379 \pm 0,0004$ nm et $0,8395 \pm 0,0004$ nm avant (PT) et après le traitement hydrothermal (HT). La comparaison de ces valeurs à celles de la maghémite ($0,8346$ nm Fiche JCPDS 39-1346) et de la magnétite ($0,8396$ nm Fiche JCPDS 19-629), montre que les nanoparticules obtenues à 70°C ont un paramètre de maille intermédiaire entre la magnétite et la maghémite. Les ions Fe^{2+} ont été partiellement oxydés.

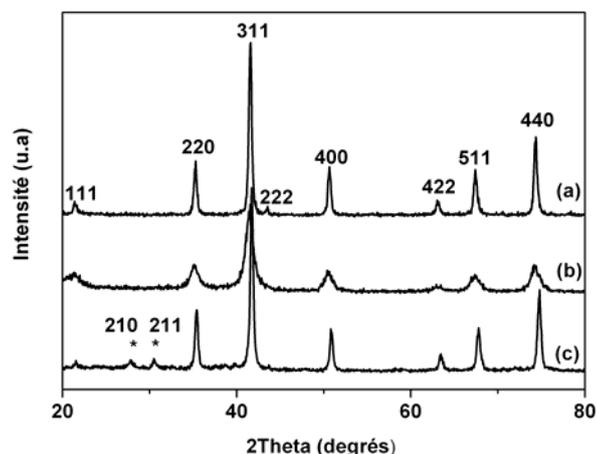


Figure III.1 Diffractogramme RX des échantillons HT (a) et PT (b). Comparaison avec le diffractogramme RX de la maghémite (c). Les positions des pics additionnels de la maghémite sont signalées avec des astérisques (*).

Le paramètre de maille varie linéairement en fonction de la déviation de stœchiométrie δ de la magnétite $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$.^{11,116} D'après les résultats de Yang *et al.*¹¹⁶ présentés dans la figure III.2, la déviation à la stœchiométrie est de l'ordre de $\delta \sim 0,09 - 0,1$ pour les nanoparticules après précipitation et de $\delta \sim 0,04$ après traitement hydrothermal, soit les compositions $\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$ et $\text{Fe}_{2,96}\text{O}_4$ respectivement. L'étape hydrothermale permet donc de faire croître les grains et d'obtenir des poudres avec une composition moyenne proche de celle de la magnétite stœchiométrique.

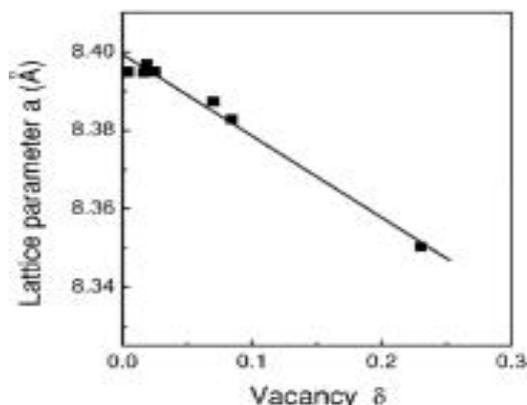


Figure III.2 Evolution du paramètre de maille en fonction de la déviation en stœchiométrie dans $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à température ambiante d'après Yang *et al.*¹¹⁶

b. Spectroscopies Infrarouge et Raman

La spectroscopie Raman permet de différencier les oxydes de fer. En effet, les bandes caractéristiques de la magnétite peuvent être facilement distinguées de celles de la maghémite. La Figure III.3 montre les bandes caractéristiques de l'échantillon obtenu après traitement hydrothermal (HT) à 668 cm^{-1} et à 535 cm^{-1} attribuées à la transition A_{1g} et T_{2g} de la magnétite, alors que les bandes de la maghémite sont localisées à 720 cm^{-1} (A_1), 500 cm^{-1} (E) et 350 cm^{-1} (T_1).^{116,117,118,119,120,121,122} En revanche, pour les nanoparticules de 12 nm (PT), on remarque des bandes très larges difficilement interprétables et confirmant la structure intermédiaire entre la magnétite et la maghémite.

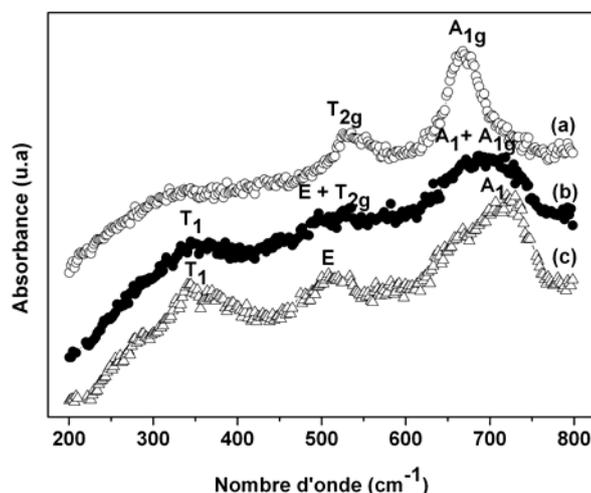


Figure III.3 Spectres Raman des nanoparticules HT(a) et PT (b) et de la maghémite (c).

Les spectres infra-rouge sont donnés dans la Figure III.4. Les bandes des groupements hydroxyles ($3400 - 3300\text{ cm}^{-1}$)^{123,124} et de l'eau libre ($1620 - 1640\text{ cm}^{-1}$) traduisent la présence d'eau chimisorbée et physisorbée à la surface des nanoparticules. La deuxième bande à 1649 cm^{-1} caractéristique du mode d'élongation C-N prouve la présence d'un reste de base même après lavage, ainsi qu'une autre petite bande caractéristique des alkyls (N-CH_3) vers 1485 cm^{-1} . Les bandes $\nu\text{Fe-O}$ apparaissent entre 700 cm^{-1} et 450 cm^{-1} . Après co-précipitation (éch. PT),

une large bande caractéristique d'un oxyde de fer avec une structure proche d'une maghémite peu ordonnée est observée alors qu'après traitement hydrothermal (éch. HT), une bande majoritaire centrée sur $570\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ avec un épaulement vers les grands nombres d'onde et caractéristique de la magnétite est visualisée (Chapitre II). La maghémite obtenue par oxydation de l'échantillon HT par recuit sous air à 300°C pendant 24h présente un spectre IR (Figure II.3, Chapitre II) avec des bandes bien résolues caractéristiques d'une maghémite ordonnée.

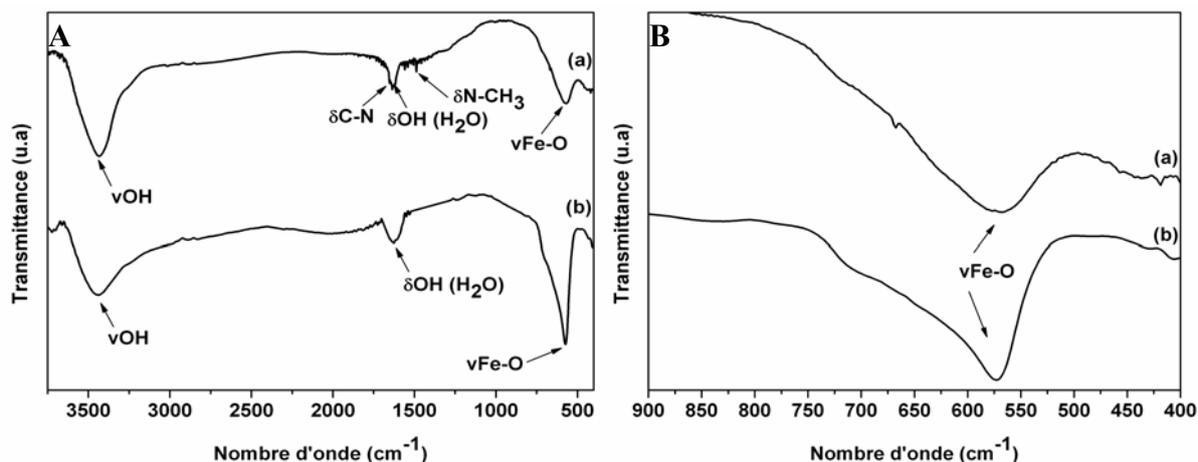


Figure III.4 A - Spectres infrarouge des nanoparticules de 12 nm (PT) (a) et HT (b) et **B** - agrandissement de la zone des bandes Fe-O.

c. Spectrométrie Mössbauer

La diffraction des Rayons X et les spectroscopies Infra-Rouge et Raman nous montrent que l'échantillon PT obtenu après la précipitation est intermédiaire entre la magnétite et la maghémite et que l'échantillon HT est très proche de la magnétite. Pour avoir plus de précisions sur la stoechiométrie des phases, nous avons entrepris une étude par spectroscopie Mössbauer en collaboration avec J.M. Greneche du Laboratoire de Physique de L'Etat Condensé, IRIM2F à l'Université du Maine. La spectroscopie Mössbauer est sensible au degré d'oxydation des atomes de fer et au rapport des concentrations, ainsi qu'à leur environnement. Elle est la méthode la plus adaptée pour évaluer la déviation de stœchiométrie δ dans $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$.¹⁰⁷

Les spectres Mössbauer ^{57}Fe ont été obtenus à 300 K et à 77 K en géométrie de transmission à l'aide d'un spectromètre conventionnel avec accélération constante et avec une source ^{57}Co (Rh). Le signal de vitesse et les valeurs de déplacement isomérique ont été calibrés à l'aide d'une feuille de $\alpha\text{-Fe}$ à 300K. Les structures hyperfines des différents spectres ont été affinées au moyen du program MOSFIT¹²⁵ en considérant des composantes quadripolaires et/ou magnétiques comprenant des raies de profil lorentzien.

Les spectres Mössbauer de la poudre après co-précipitation (PT) sont donnés dans la Figure III.5. Le spectre à 300K présente une structure hyperfine complexe résultant d'un

sextuplet à raies larges ainsi que d'un doublet quadripolaire au centre : cette structure est caractéristique de la présence d'effets de relaxation superparamagnétique. Le spectre à 77 K est constitué d'un sextuplet avec des raies larges et asymétriques, confirmant la présence d'effets de relaxation superparamagnétique plus lents en raison de l'abaissement de température. Les ajustements résultent de distributions discrètes de composantes quadripolaires et/ou magnétiques, montrant la présence de Fe trivalent, compatible avec des oxydes de Fe. A ce stade de l'étude, il est impossible de préciser la nature de(s) phase(s) présente(s).

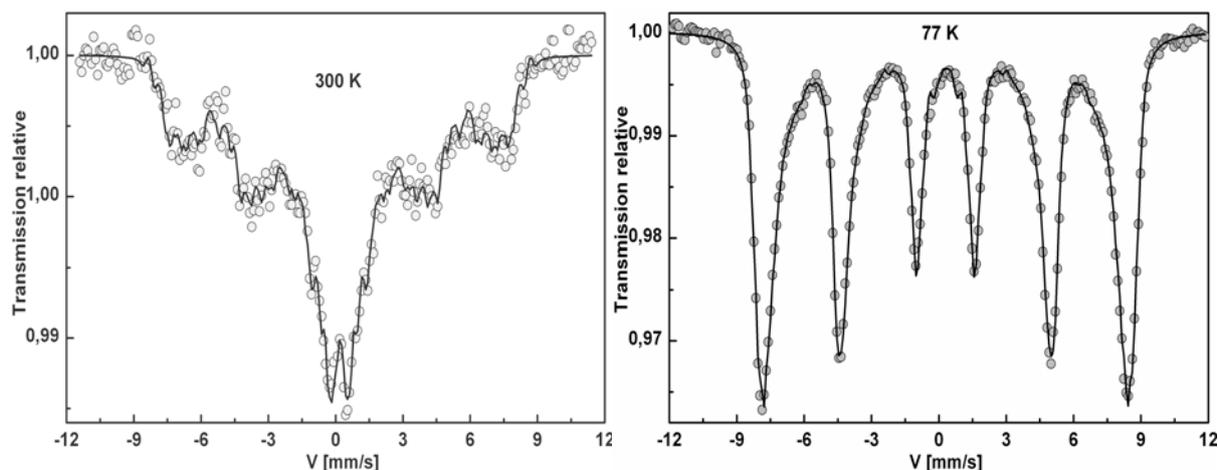


Figure III.5. Spectre Mössbauer des nanoparticules de magnétite après précipitation (PT) à 300K (à gauche) et 77 K (à droite).

Après traitement hydrothermal (HT), les spectres Mössbauer sont caractéristiques de la magnétite (Figure III.6). Le spectre à 300 K composé de deux sextuplets résolus présente des similitudes avec celui de la magnétite. Il a été déconvolué avec deux sextuplets, un attribué aux Fe^{3+} en site A et l'autre aux $\text{Fe}^{2,5+}$ du site B (car à cette température on ne peut pas distinguer les cations Fe^{3+} des cations Fe^{2+} entre lesquels intervient un échange électronique rapide à température ambiante, de sorte que l'on peut considérer des ions de valence moyenne + 2,5).

Le spectre Mössbauer à 77 K qui présente un seul sextet avec des lignes élargies et asymétriques, peut être ajusté avec au moins cinq composantes attribuées aux Fe^{3+} en site tétraédrique, aux Fe^{3+} en site octaédrique, aux cations Fe^{x+} (valence intermédiaire) et aux $\text{Fe}^{2,5+}$ et Fe^{2+} dans les sites octaédriques.¹²⁶ Les valeurs des paramètres hyperfins déduits des affinements sont conformes à ceux généralement rapportées pour la magnétite, à l'exception du rapport des intensités des sextets $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}}/\text{Fe}^{3+,2+}_{\text{octa}}$ à 300 K et de la teneur en Fe^{2+} à 77 K. Le premier est de 0,81 au lieu de 0,50 pour une magnétite stœchiométrique et la teneur en Fe^{2+} à 77 K devrait être d'environ 10 %.^{127,128,129} Ceci s'explique par une déviation à la stœchiométrie de la magnétite due à l'oxydation des Fe^{2+} .

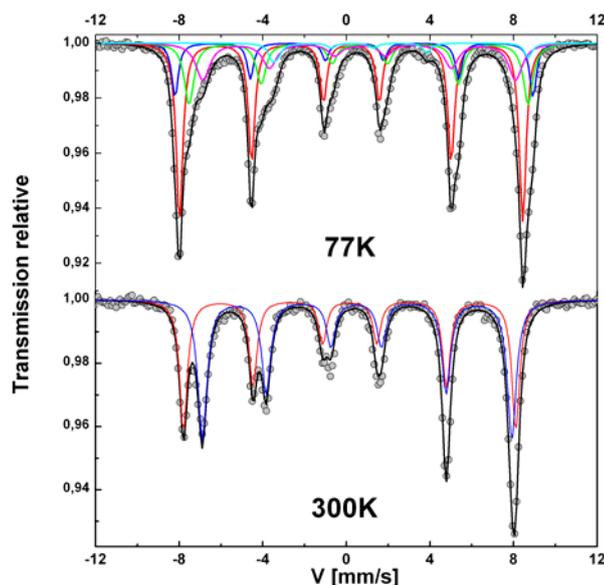


Figure III.6 Spectres Mössbauer des nanoparticules après traitement hydrothermal (HT) à 300 K et 77 K.

En fait, le rapport d'intensité des sextets A sur B est très sensible à la stœchiométrie de la magnétite.^{128,129,130,131} Un rapport d'intensité qui excède 0,50 est généralement attribué à une surstœchiométrie en oxygène ou à des lacunes cationiques. Les ions Fe^{2+} en site B se sont oxydés en Fe^{3+} et des lacunes se sont formées, conduisant à la formule générale : $\text{Fe}^{3+}_A[\text{Fe}^{2.5+}_{2-6\delta}\text{Fe}^{3+}_{58}\square_{\delta}]_B\text{O}_4^{2-}$. Voogt *et al.*¹³² et Paramès *et al.*¹³³ ont proposé une formule permettant de calculer la déviation à la stœchiométrie à partir du rapport des intensités des sextets. La déviation ainsi calculée est respectivement $\delta = 0,063$ et $\delta = 0,057$, conduisant à une composition moyenne : $\text{Fe}_{2,94}\text{O}_4$. En considérant les valeurs des déplacements isométriques des sextets, et en les comparant aux valeurs idéales de déplacements isométriques des $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ et $\text{Fe}^{2+}_{\text{octa}}$ 0,25; 0,40 et 1,00 à 300 K, et à 0,40; 0,54 et 1,15 à 77 K respectivement (Tableau III.1), une composition $\text{Fe}_{2,95}\text{O}_4$ est obtenue. Ces valeurs de composition sont du même ordre de grandeur que celles déterminées à partir du paramètre de maille $\text{Fe}_{2,96}\text{O}_4$. Une composition moyenne $\text{Fe}_{2,95}\text{O}_4$ est donc attribuée aux poudres après traitement hydrothermal. La valeur du déplacement isométrique des Fe^{3+} en site A dans le spectre à 300 K est plus élevée que celle généralement rapportée pour la magnétite micrométrique. Ceci peut être expliqué par des transferts de charge sur le site A consécutifs à un désordre cationique (les Fe^{3+} en site B résultant de l'oxydation des Fe^{2+} contribuerait à ce sextet). La question est maintenant de savoir si cette composition est homogène sur tout le volume de la particule ou si la stœchiométrie varie du cœur vers la surface, de $\delta = 0$ au cœur à δ_{max} en surface comme l'indique le schéma de la Figure III.7.

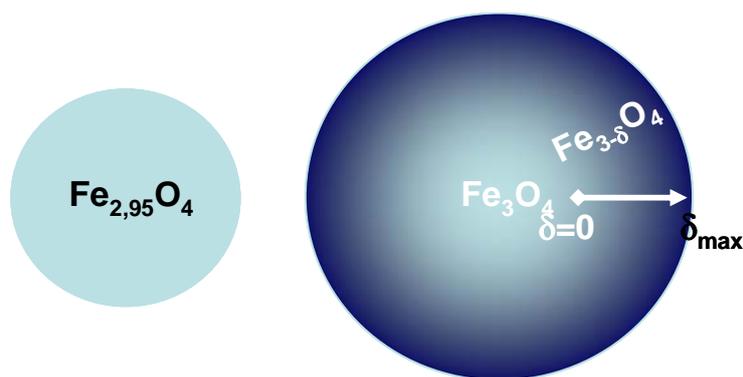


Figure III.7 Les deux configurations possibles des nanoparticules obtenues après traitement hydrothermal.

Dans le premier cas, le spectre devrait présenter à 77 K deux sextets distincts comme le montre l'étude de Schmidbauer&Keller¹³⁴ pour des solutions solides γ -Fe₂O₃ - Fe₃O₄. La présence de plusieurs sextets à 77 K suggère que les particules obtenues après traitement hydrothermal présentent un gradient de composition dans le volume. Des caractérisations supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir conclure.

		Déplacement isomérique (mm.s ⁻¹)	Largeur à mi hauteur (mm.s ⁻¹)	Effet quadripolaire (mm.s ⁻¹)	Champ hyperfin (T)	Proportion relative (%)
		±,01	±,01	±,01	±,2	±1
300 K	A Fe ³⁺ T	0,32	0,46	-0,00	49,1	45
	B Fe ^{2,5+} O	0,66	0,53	0,04	45,7	55
77 K	Fe ³⁺ T	0,40	0,40	0,00	50,7	42
	Fe ³⁺ O1	0,54	0,41	-0,04	52,8	14
	Fe ^{x+} O2	0,78	0,61	-0,03	49,9	25
	Fe ^{y+} O1	0,86	0,69	0,02	46,0	15
	Fe ²⁺ O2	1,15	0,70	2,19	34,5	4

Tableau III.1 Paramètres Mössbauer des poudres après traitement hydrothermal (HT) déduits des spectres Mössbauer à 300 K et 77 K.

III.1.2 Morphologie et taille des nanoparticules

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre précédent, les tailles moyennes des nanoparticules ont été déterminées à partir de la diffraction de RX, de la surface spécifique et des observations en microscopie électronique. Le Tableau III.2 rassemble les valeurs des tailles moyennes des particules déterminées par ces trois méthodes. Le bon accord entre les mesures montrent que les nanoparticules sont monocristallines et monodisperses.

T (°C)	S (m ² .g ⁻¹)	Φ _{BET} (nm)	Φ _{DRX} (nm)	Φ _{MET} (nm)
70 (PT)	117	10 ± 2	12 ± 2	12 ± 2
250 (HT)	31	38 ± 5	39 ± 5	40 ± 5

Tableau III.2 Taille moyenne des cristallites avant et après traitement hydrothermal calculée à partir des résultats de diffraction des RX et déduites des mesures de BET et des observations MET.

Les particules obtenues directement après l'étape de co-précipitation sont de forme sphérique avec un diamètre moyen de 12 nm. L'indexation du cliché de diffraction électronique de nanoparticules grâce à un programme informatique (**SATURN**) conduit aux distances interréticulaires suivantes : d_{111} (0,48 nm), d_{220} (0,29 nm), d_{311} (0,25 nm), d_{400} (0,20 nm), d_{442} (0,17 nm), d_{511} (0,16 nm), d_{440} (0,148 nm) (Figure III.8) proches des distances caractéristiques de la magnétite et de la maghémite.

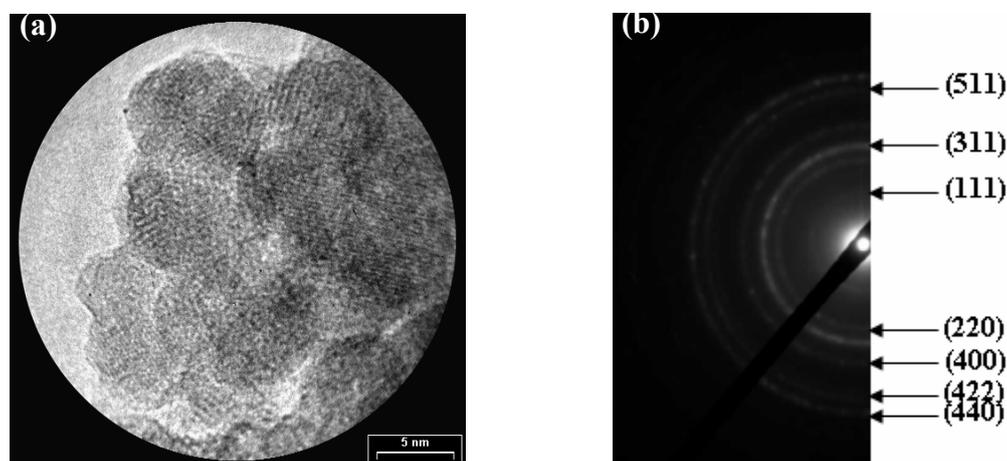


Figure III.8 Micrographie MET (a) et diagramme de diffraction (b) des nanoparticules après précipitation (PT). L'indexation du cliché électronique est faite dans une structure spinelle.

Après traitement hydrothermal, la distribution en taille des nanoparticules de magnétite est homogène (Figures III.9 et III.10). Ces particules ont une forme aciculaire et un diamètre moyen de 39 nm, calculé à partir d'une population d'environ 200 particules. Le cliché de diffraction s'indexe dans la structure spinelle. La micrographie MET haute résolution présentée dans la Figure III.10 montre que les nanoparticules présentent majoritairement des plans avec des distances interréticulaires de l'ordre de 0,48 nm. Cette distance correspond au plan (111) de la magnétite. Le fait que les plans majoritairement exposés par ces nanoparticules sont les plans (111) n'est pas surprenant car la croissance de la magnétite a lieu souvent suivant l'axe [111] et cette face est souvent observée comme étant majoritaire dans les magnétites naturelles. Un traitement des images HRTEM pour mettre en évidence une variation de paramètre de maille en surface, confirmant la présence d'une couche oxydée est actuellement en développement.

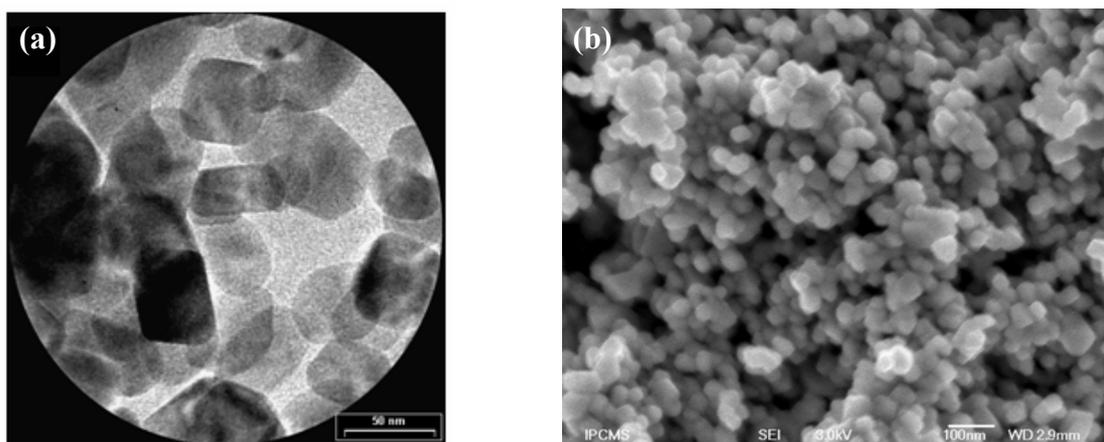


Figure III.9 Micrographies MET (a) et MEB (b) des nanoparticules après traitement hydrothermal (HT).

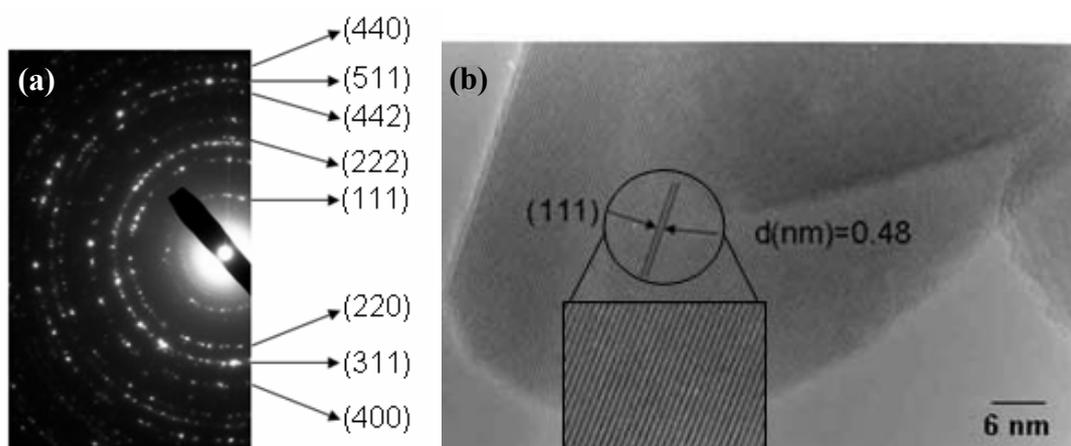


Figure III.10 Cliché de diffraction électronique (a) et micrographie MET haute résolution (b) des nanoparticules après traitement hydrothermal (HT).

III.2. Propriétés magnétiques et thermiques des nanoparticules

III.2.1. Propriétés magnétiques

Les courbes d'aimantation des particules à température ambiante avant et après Traitement hydrothermal sont rassemblées dans la figure III.11. Le cycle relatif aux germes de 12 nm ne comporte pas d'hystérésis. Il est caractéristique d'un comportement superparamagnétique. Les valeurs d'aimantation à saturation des particules avant et après traitement hydrothermal sont respectivement de 60 (2) et 83 (2) uem.g⁻¹ (Tableau III.2). Les nanoparticules de maghémite, obtenues par oxydation des nanoparticules de 39 nm par recuit sous air 24h à 300°C, ont une valeur d'aimantation à saturation de 69 uem.g⁻¹. Ces valeurs sont inférieures à la valeur théorique caractéristique de la magnétite massive (92 uem.g⁻¹) comme cela est souvent observé dans la littérature (cf Partie 1 Chapitre I) et comme nous l'avons observé lors de la synthèse de nanoparticules dans le chapitre II de cette partie. Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'il existait une bonne corrélation entre l'allure des spectres

IR et la valeur de l'aimantation à saturation. En effet des échantillons, notamment de maghémite ou ayant un paramètre de maille de l'ordre de 0,838 nm, présentent des spectres de la maghémite mais avec plus ou moins d'ordre dans la distribution des lacunes. Un ordre dans la maghémite conduit à des valeurs de M_s plus élevées. C'est ce que nous observons quand nous comparons les nanoparticules après précipitation, qui présentent un spectre IR d'une maghémite peu ordonnée, et les nanoparticules de maghémite obtenue par oxydation de l'échantillon HT qui est ordonné d'après le spectre IR.

Le spectre IR des nanoparticules HT présente la raie majoritaire de la magnétite avec un épaulement vers les grands nombres d'onde. Nous savons que ces nanoparticules ne sont pas homogènes en composition (modèle coeur-couronne) donc le spectre IR peut s'interpréter par la présence de magnétite et d'une couche oxydée (épaulement). Cette configuration expliquerait la valeur de M_s plus faible qui est obtenue avec les nanoparticules HT.

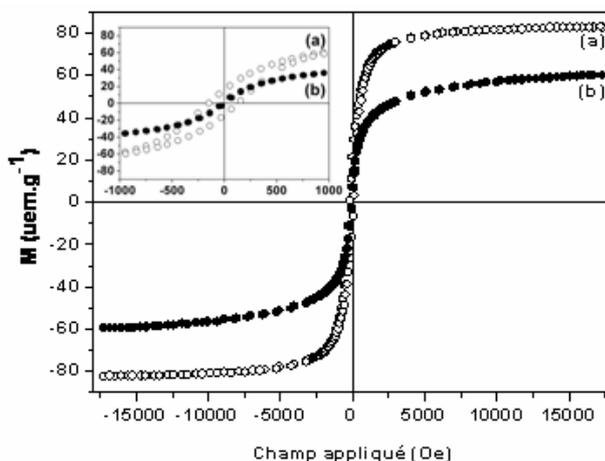


Figure III.11 Courbes d'aimantation à température ambiante de la magnétite HT(a) et PT (b).

T (°C)	Φ_{MET} (nm)	a (nm)	M_s (uem.g ⁻¹)
70 (PT)	12 ± 2	0,8379 (4)	60 (2)
250 (HT)	40 ± 5	0,8395 (4)	83 (2)

Tableau III.3 Taille moyenne (MET), paramètre de maille et aimantation à saturation des nanoparticules avant et après traitement hydrothermal.

Des mesures ZFC/FC ont été réalisées sur les différentes poudres et les courbes sont présentées dans la Figure III.12. Les courbes ZFC/FC des germes sont caractéristiques de nanoparticules superparamagnétiques.

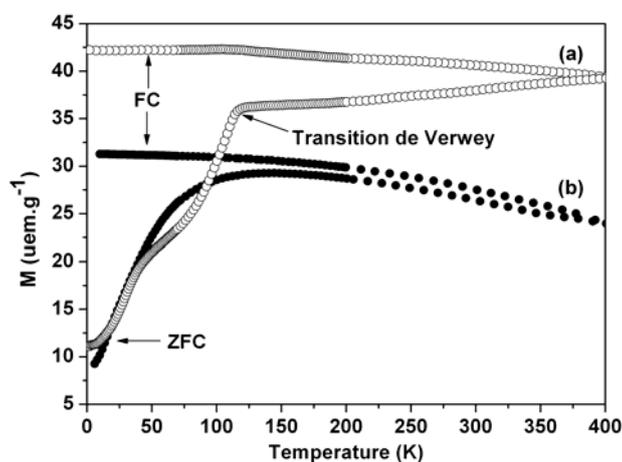


Figure III.12 Courbes ZFC/FC des nanoparticules de magnétite avant (b) et après (a) traitement hydrothermal sous un champ de 500 Oe.

Après traitement hydrothermal, la courbe ZFC de la magnétite met en évidence deux températures de transition. La première se situe autour de 120 - 125 K et correspond à la transition de Verwey (TV) de la magnétite stœchiométrique. La seconde, à environ 50 K, a été observée lors de l'étude de monocristaux de magnétite stœchiométrique.^{135,136} La température de la transition de Verwey étant très sensible à la déviation de stœchiométrie, la valeur de 120 K confirme les résultats de spectroscopie Mössbauer, à savoir que les poudres de 39 nm ne sont pas une solution solide $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Seule la surface des nanoparticules présente une déviation à la stœchiométrie, le coeur étant composé de magnétite stœchiométrique. Perriat *et al.*^{137,138} ont également observé la formation d'une couche oxydée en surface lors de l'étude de l'oxydation de ferrites de titane de structure spinelle.

Dans ce contexte, une deuxième procédure de déconvolution du spectre Mössbauer considérant la présence de deux phases, la magnétite et la maghémite stœchiométriques, a été réalisée et un bon affinement a été obtenu à 300 K comme illustré sur la Figure III.13. Un premier ajustement a permis d'estimer le poids de la composante $\text{Fe}^{2,5+}$ de la magnétite qui provient seule de la raie à $-7,5 \text{ mm.s}^{-1}$. Une deuxième étape consiste à prendre en compte les 4 composantes magnétiques des phases magnétite et maghémite en fixant les valeurs des largeurs de raies, des déplacements quadripolaires (δ à 0), des déplacements isomériques ainsi que des champs hyperfins (sauf celui correspondant au $\text{Fe}^{2,5+}$ de la magnétite). Dans l'hypothèse de phases stœchiométriques, nous avons considéré les rapports théoriques des sites tétraédriques et octaédriques dans chacune de ces phases (0,33 et 0,375, respectivement pour les sites tétraédriques) et la même valeur de facteur f (ou Lamb-Mössbauer ou recoilless factor) : ensuite, les valeurs de certains paramètres ont été laissés libres au cours de l'ajustement. Le

dernier modèle montre que la structure hyperfine peut être décomposée en environ 24 % de maghémite et 76 % de magnétite (Tableau III.4). Une telle approche peut être également appliquée à 77 K mais demeure moins raisonnable à cette température là, en raison de la structure hyperfine plutôt complexe de la magnétite (5 composantes et valeurs distribuées de déplacement isomérique pour rendre compte des effets de localisation et délocalisation électronique).

Si le système est décrit par un modèle cœur-couronne (magnétite-maghémite), l'épaisseur de la couronne de maghémite peut être déduite des deux formules suivantes : $r_{\text{magn}}/r_{\text{tot}} = (\% \text{ Fe(magn)}/\% \text{ Fetot})^{1/3}$ et $e_{\text{magh}} = r_{\text{tot}} - r_{\text{magn}}$ avec r_{magn} : rayon du coeur des nanoparticules formé par la magnétite stœchiométrique et r_{tot} : rayon des nanoparticules et e_{magh} = épaisseur de la couronne de maghémite. Une épaisseur de 1,8 nm est ainsi calculée, soit environ deux mailles élémentaires.

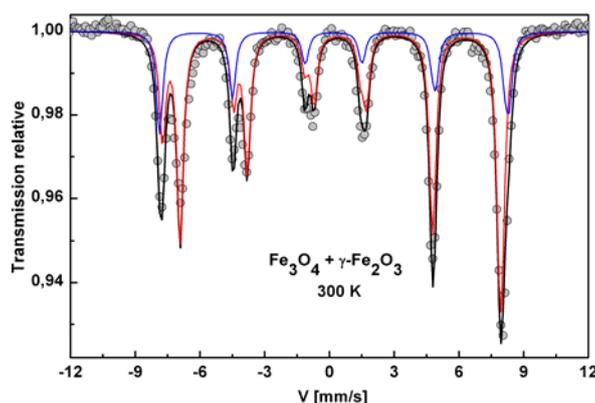


Figure III.13 Spectre Mössbauer à 300 K des nanoparticules HT déconvolué en considérant la présence de deux phases stœchiométriques, i.e. la magnétite et la maghémite.

300 K	δ (mm.s ⁻¹)	2ϵ (mm.s ⁻¹)	B_{hf} (T)	%
	$\pm,01$	$\pm,01$	$\pm,1$	$\pm,5$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ T	0,29	0*	49,4	9,2
O	0,40	0*	50,0	15,5
Fe_3O_4 T	0,31	0,01	48,7	25,2
O	0,66	0,01	45,7	50,1

Tableau III.4. Paramètres déduits de l'affinement des spectres ⁵⁷Fe Mössbauer des particules enregistrés à 300 et 77 K en utilisant deux procédures de déconvolution comme décrit dans le texte; (O = sites octaédriques, T = sites tétraédriques)¹²⁹ (δ : Déplacement isomérique, 2ϵ : Effet quadrupolaire et B_{hf} : Champ hyperfin, % : Pourcentage de cations de fer dans les différents sites). * Ces valeurs ont été fixées pendant la procédure de déconvolution.

Si on considère un modèle coeur-couronne avec 76% de magnétite et 24% de maghémite et que l'aimantation à saturation des nanoparticules de magnétite résulte de la contribution de l'aimantation à saturation des différentes phases alors :

$$M_s = 92 (M_{s_{Fe_3O_4}}) * 76 \% + 24 \% * M_{s_{couche\ oxydée}} \quad \text{d'où } M_{s_{couche\ oxydée}} \approx 54,5 \text{ uem.g}^{-1}$$

La valeur de l'aimantation à saturation de la couche oxydée ainsi calculée suggère une couche oxydée très désordonnée comme le suggère également l'épaulement vers les grands nombres d'onde dans le spectre IR.

III.2.2 La microscopie à force magnétique

Pour caractériser les domaines magnétiques dans les particules, nous avons fait appel à la microscopie à force magnétique (MFM)^{139,140,141,142}. Elle a été réalisée par Dr. Jimmy Santoyo-Salazar du laboratoire de l'Université Autonome de Mexico. Les résultats obtenus sont donnés dans les Figures III.14 et III.15. Les changements de domaine sont signalés par les zones sombres correspondant aux forces négatives (répulsion) et les zones claires correspondant aux forces positives (attraction). Les changements de direction peuvent être influencés par la forme, la taille et la position des nanoparticules.¹⁴² Une chose importante à signaler est que les particules proches de la pointe magnétique peuvent être vues comme monodomaines. Cependant, des domaines existent à l'intérieur. Ce phénomène est dû à une saturation entre la poudre et la pointe magnétique.

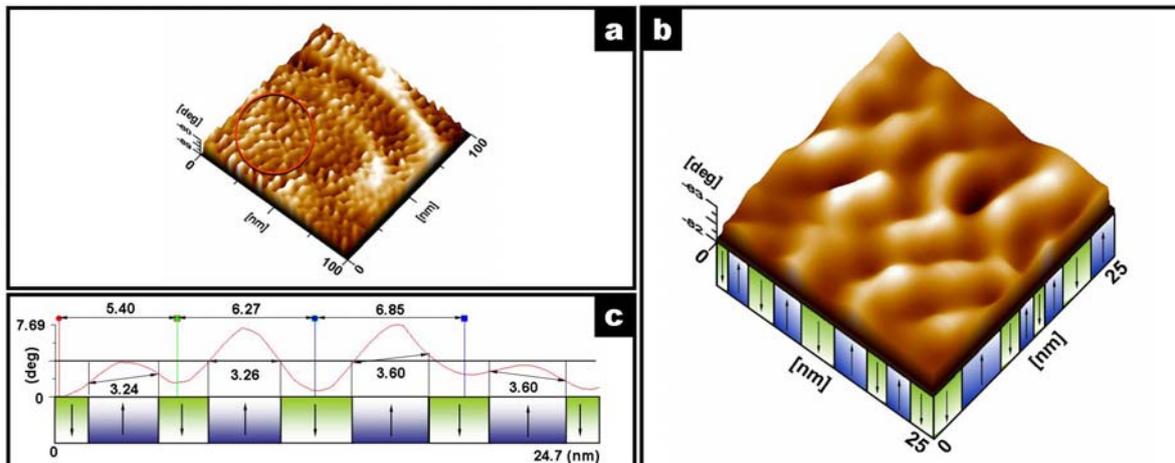


Figure III.14 Domaines magnétiques des particules de 12 nm (a) image en 3D de la poudre, (b) zoom de 25 x 25nm dans la zone signalée par un cercle rouge et (c) profil et taille des orientations des domaines.

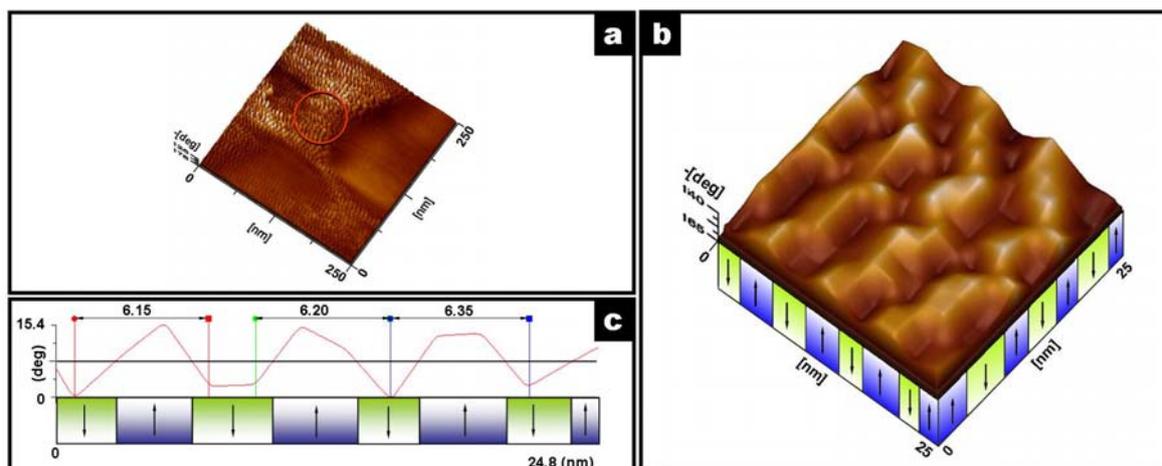


Figure III.15 Domaines magnétiques des particules de 39 nm (a) image en 3D de la poudre, (b) zoom de 25 x 25nm dans la zone signalée par un cercle rouge et (c) profil et taille des domaines.

Des domaines magnétiques de l'ordre de 3,4 et 6,2 nm sont observés pour les nanoparticules de 12 et 39 nm respectivement. Cependant les nanoparticules de 12 nm sont censées être superparamagnétiques donc logiquement monodomaine ? La taille observée avec les nanoparticules de 39 nm serait du même ordre de grandeur que le diamètre en dessous duquel le régime superparamagnétique est atteint : 10 - 30 nm.^{18,19} D'une manière générale les tailles observées ici sont plus petites que celles généralement rapportées dans la littérature. Ces résultats doivent être encore affinés car il est possible que la microstructure des nanoparticules partiellement oxydées, avec une configuration cœur-couronne influe sur les mesures.

III.2.3 Stabilité thermique sous air

Des analyses thermogravimétriques (ATG) et des analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées sous air. La vitesse de montée en température a été fixée à 5°C.min⁻¹. Le but des mesures ATG est de suivre les pertes de masse dues à la présence d'impuretés à la surface des particules (eau chimisorbée et physisorbée et les restes de base organique) et les prises de masse dues à l'oxydation des Fe²⁺. Les mesures ATD vont permettre d'identifier les températures de transition de phase de la magnétite en maghémite et de la maghémite en hématite lors de la montée en température sous air.

La courbe ATG des particules après traitement hydrothermal (Figure III.16.a) montre une perte de masse dès le début de la montée en température, attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée, suivie d'une prise de masse entre 100°C et 200°C, et d'une perte faible au-dessus de 250°C. Ce comportement complexe résulte de deux phénomènes qui ont lieu simultanément : la déshydratation et l'oxydation des Fe²⁺ de la poudre. La compétition entre la déshydratation et l'oxydation de Fe²⁺ ne permet pas d'évaluer la prise de masse correspondant à

l'oxydation de Fe^{2+} . Pour les nanoparticules de 12 nm (Figure III.16.b), aucune prise de masse n'est observée, ce qui n'exclut pas la présence de Fe^{2+} (les pertes de masse sont plus importantes que la prise de masse due à l'oxydation) mais confirme que s'ils sont présents ils le sont en faible quantité. Pour la maghémite, seule une perte de masse due à l'élimination de l'eau physisorbée (25 - 200°C) et chimisorbée (250 - 300°C) est observée.

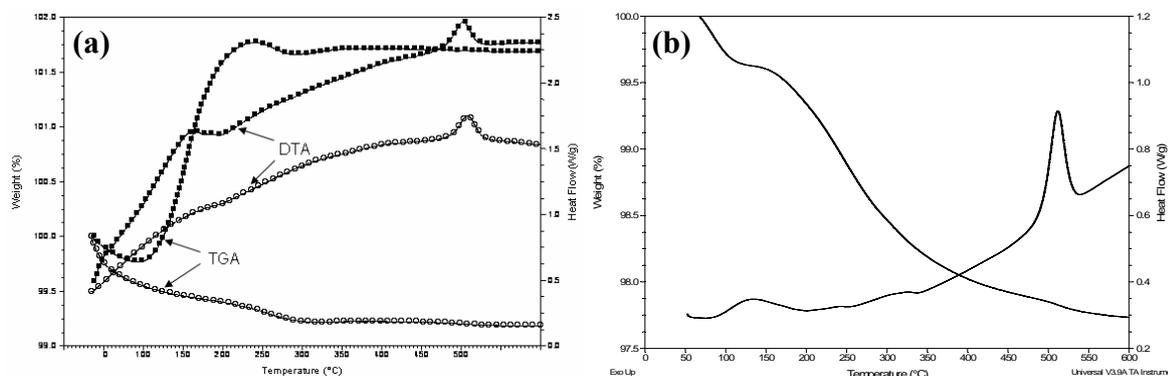


Figure III.16 Courbes ATG et ATD (a) des nanoparticules après traitement hydrothermal (cercle plein ●), de la maghémite (cercle vide ○) et (b) des nanoparticules avant traitement hydrothermal.

Les analyses thermiques différentielles montrent un premier pic exothermique à environ 135°C (faible) et 160°C pour les nanoparticules avant et après traitement hydrothermal respectivement,²⁷ attribué à la transition de la magnétite vers la maghémite. Un deuxième pic exothermique correspondant à la transition de phase de la maghémite en hématite, est observé à environ 512°C pour les nanoparticules avant traitement hydrothermal et à 500°C pour la magnétite et la maghémite. Les températures de transition observées sont du même ordre de grandeur que celles généralement rapportées dans la littérature.^{27,143,144} Mais ces transitions de phase dépendent des conditions préparatoires et de l'histoire du matériau qui vont conditionner leur taille et surtout leur énergie de surface.^{12,145}

III.3 Conclusion sur les différentes caractérisations en « volume »

L'ensemble des techniques de caractérisation utilisées montre que les particules de 12 nm présentent une oxydation élevée des Fe^{2+} et une structure de maghémite peu ordonnée. Les particules de 39 nm sont constituées d'un cœur de magnétite stoechiométrique avec une couche oxydée en surface. Cette couche oxydée a une épaisseur d'environ 2 nm si on l'assimile à de la maghémite mais il est fort probable qu'elle soit plus « épaisse » et qu'elle présente plutôt un gradient d'oxydation. Cet état d'oxydation des deux types de nanoparticules explique les diminutions d'aimantation observée.

III.4 Caractérisation de la surface des particules

III.4.1 Généralités

Les oxydes métalliques présentent des fonctions hydroxyles en surface.⁵⁷ A la surface du solide, les ions sont sous-coordinés du fait de l'interruption du réseau, et lorsque la poudre est immergée dans une solution aqueuse, ces ions complètent leur coordinence par protonation au contact de la solution. Ces groupements hydroxyles sont amphotères et conduisent à des sites chargés positivement ou négativement suivant le pH de la solution (Figure III.17).

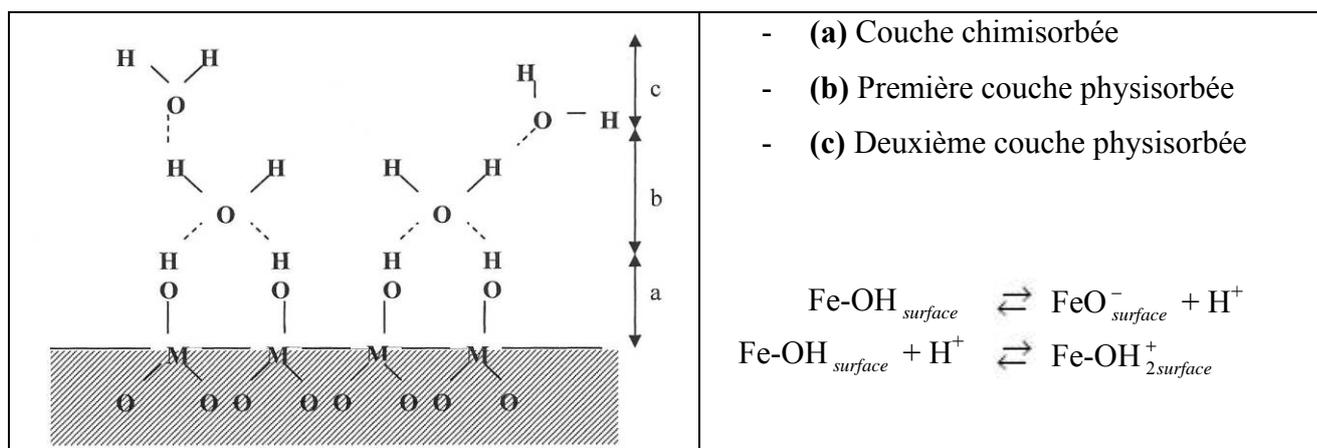


Figure III.17 Schématisation de l'adsorption de l'eau sur une surface d'oxyde, réactivité des hydroxyles de surface suivant le pH.

La charge de surface des nanoparticules résulte d'équilibres acido-basiques et dépend donc du pH et de la force ionique de la solution. La surface des particules est donc chargée positivement ou négativement ou la charge peut être nulle. Le pH du milieu pour lequel la charge de surface est nulle s'appelle le point de charge nulle (PCN). A $\text{pH} < \text{PCN}$, la charge de surface est positive et à $\text{pH} > \text{PCN}$, elle est négative. La valeur du PCN est directement liée :

- A la nature de l'oxyde (polarisation des groupes de surface par le cation, structure cristalline et morphologie des particules, traitements physico-chimiques et thermiques subis par l'oxyde).
- A la composition ionique du milieu (nature et concentration des ions).
- A la nature et à la structure des complexes de surface.

La charge superficielle de l'oxyde peut s'annuler de deux façons :

- Par l'absence de charges positives ou négatives : la surface est caractérisée par un PCN.

- Par la présence d'un nombre égal de charges positives et négatives. Le point isoélectrique représente le pH pour lequel les charges positives et négatives de la surface se compensent exactement.

La différence entre le PCN et le PIE réside dans la fraction de sites ionisés lorsque la charge nette est nulle. Cette fraction dépend des forces relatives des acides MOH_2^+ et MOH et de celle des bases MOH et MO^- . Le PCN est égal au point isoélectrique (PIE) dans le cas où il n'existe pas d'autres ions que H^+ ou OH^- .

Quatre techniques expérimentales ont été principalement utilisées pour caractériser la surface des poudres : La photoémission X, le titrage potentiométrique, la mesure de potentiel zéta et la volumétrie en quasi-équilibre. La photoémission X nous renseigne sur la chimie de la surface des particules. Les hétérogénéités de surface des nanoparticules sont ensuite caractérisées en étudiant l'interaction des particules soit avec l'eau (mesure de potentiel zéta et titrage potentiométrique), soit avec des gaz (volumétrie en quasi-équilibre). Une surface peut être considérée comme homogène lorsque l'interaction entre la surface du solide et les molécules adsorbées est la même pour tous les sites d'adsorption. Dans le cas des solides naturels et de la plupart des solides de synthèse, la notion de surface homogène ne peut être appliquée car de nombreux facteurs perturbent l'organisation superficielle : hétérogénéités géométriques (faces cristallines, pores), hétérogénéités chimiques (défauts et substitutions chimiques, distribution des anions et cations structuraux), présence de défauts de cristallisation (dislocations) ou de phases précipitées à la surface. Ces distorsions confèrent aux surfaces un caractère énergétiquement hétérogène vis à vis de l'adsorption à l'interface solide/gaz ou à l'interface solide/liquide.¹⁴⁶ L'étude des interfaces solide/gaz et solide/liquide nous permet donc de caractériser l'hétérogénéité superficielle des nanoparticules.

III.4.2 Composition de surface

La spectroscopie XPS permet d'analyser la composition de la surface. L'étude a été réalisée en collaboration avec P. Légaré et P. Bernhardt du Laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de l'ECPM à Strasbourg. La configuration d'analyse du spectromètre de photoémission permet de sonder une profondeur d'environ 3 - 4 nm.

Le signal de l'azote est observé dans chacun des échantillons surtout dans les nanoparticules avant traitement hydrothermal et est dû à la présence de résidus de la base.

Les spectres XPS Fe2p de la magnétite avant et après traitement hydrothermal et de la maghémite sont donnés dans la Figure III.18 et les résultats sont rassemblés dans le tableau III.5. Il est possible de distinguer les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} par XPS comme l'illustre la Figure

III.19.¹⁴⁷ Le signal des Fe^{2+} et des Fe^{3+} se caractérise par la présence des pics $\text{Fe}2p_{1/2}$ et $\text{Fe}2p_{3/2}$ et de pics satellites et la présence des pics satellites entre les deux pics $\text{Fe}2p$ permet dans un premier temps de valider la présence de Fe^{2+} .^{148,149,150,151,152,147,153} En effet, quand des ions Fe^{2+} sont présents en surface, le pic satellite $2p_{3/2}$ à 719 eV caractéristique des ions Fe^{3+} dans $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ disparaît en raison de l'élargissement des pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ (du à la contribution des deux ions) et de l'augmentation de l'intensité du pic satellite du Fe^{2+} vers 716 eV. Un épaulement autour de 709 eV est aussi observé.¹⁵³ Son intensité diminue quand la déviation à la stœchiométrie dans $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ augmente. La présence de Fe^{2+} à la surface peut donc être simplement déduite de l'absence du satellite autour de 719 eV entre les deux pics principaux $\text{Fe}2p$ (flèches sur la Figure III.18). Ce pic satellite est présent sur le spectre $\text{Fe}2p$ de la magnétite avant traitement hydrothermal et la position du pic $\text{Fe}2p_{3/2}$ est proche de celui de la maghémite. Ces résultats confirment l'oxydation des nanoparticules obtenue par co-précipitation. Après traitement hydrothermal, ce pic satellite n'est plus clairement visible sur le spectre $\text{Fe}2p$ et la position du pic $\text{Fe}2p_{3/2}$ est décalée vers 709 eV, montrant que des Fe^{2+} sont présents dans la « surface » analysée par XPS. Nous n'avons pas essayé d'évaluer quantitativement la quantité de Fe^{2+} à partir des spectres XPS dans ce travail car les procédures s'avèrent complexes et longues : Il faudrait travailler avec des échantillons références pour calibrer et optimiser les déconvolutions.

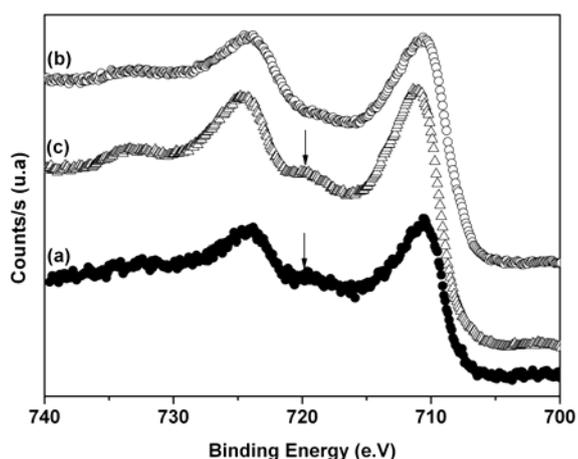


Figure III.18 Spectre XPS des nanoparticules de $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ PT (a), et HT (b) et de la maghémite (c).

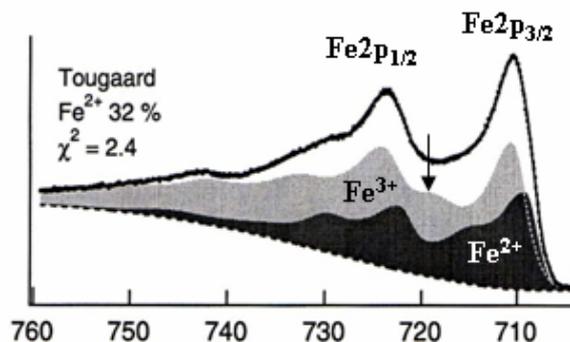


Figure III.19 Décomposition de la région Fe 2p d'une magnétite contenant 32% de Fe^{2+} . La zone en noire correspond à la contribution des Fe^{2+} tandis que la zone en gris correspond à la contribution des Fe^{3+} (d'après Aronniemi *et al.*¹⁴⁷)

12 nm (PT)				
Bandes	Fe 2p _{3/2}	Pic satellite Fe ³⁺ Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}	Pic satellite Fe ³⁺ Fe 2p _{1/2}
Position des pics (e.V)	711	719,6	724,2	733,5
39 nm (HT)				
Bandes	Fe 2p _{3/2}	Pic satellite Fe ³⁺ Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}	Pic satellite Fe ³⁺ Fe 2p _{1/2}
Position des pics (e.V)	710,8	724,1	
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$				
Bandes	Fe 2p _{3/2}	Pic satellite Fe ³⁺ Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}	Pic satellite Fe ³⁺ Fe 2p _{1/2}
Position des pics (e.V)	711	719,6	724,4	733,5

Tableau III.5 Positions des pics et pic-satellites de Fe2p dans les particules PT, HT et de la maghémite.

Les spectres O1s des poudres nous ont permis d'analyser l'environnement de l'oxygène sur la surface. Les spectres sont présentés dans la Figure III.20 ainsi que leur déconvolution. Plusieurs contributions sont observées : la contribution des oxygènes de réseau à 530,1 eV (Fe-O-Fe), des hydroxydes à 531,0 eV (Fe-OH), de l'eau à 532,1 eV et des carbonates adsorbés à 533,7 eV. Les proportions de ces différentes contributions (rapport des intensités relatives) ont été évaluées: environ 58,8 % d'oxygène de réseau, 17,6 % de groupements hydroxyles, 16,3 % de l'eau et 7,4 % de carbonates pour les particules de 39 nm; environ 70 % d'oxygène de réseau, 16,8 % de groupements hydroxyles, 7,9 % de l'eau et 5,3 % de carbonate évaluées, pour les particules de 12 nm.

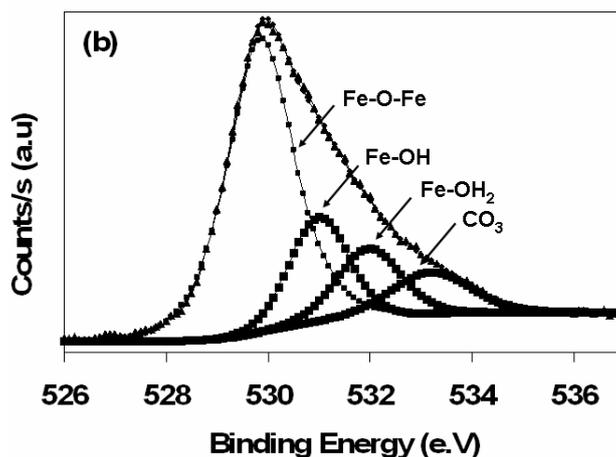


Figure III.20 Décomposition du pic O1s des particules après traitement hydrothermal (HT).

III.4.3 Caractérisation de la surface par interaction avec l'eau

a. Principe des mesures de titration potentiométrique et de mobilité électrophorétique

La surface a été caractérisée tout d'abord par des titrages potentiométriques puis par des mesures de potentiel zéta en fonction du pH. Les mesures sont détaillées en Annexe et nous ne donnerons que les résultats dans ce paragraphe.

- Titration potentiométrique

Nous avons réalisé les titrations dans le Laboratoire d'Environnement et de Minéralurgie de Nancy dans l'équipe du Dr. Fabien Thomas. Pour un solide, le titrage potentiométrique correspond à l'adsorption de protons ou d'hydroxydes sur les sites de surface. La courbe brute tracée est $\text{pH} = f(\text{quantité de titrant ajouté/L})$. Les protons H^+ et hydroxydes OH^- sont appelés « ions déterminant le potentiel » (IDP). Dans le cas d'une suspension, afin d'avoir accès à l'information relative uniquement à la surface, il est nécessaire de soustraire la contribution des espèces en solution à la courbe totale {solide + électrolyte}. Un exemple est donné dans la Figure III.21 où l'on voit la différence de comportement entre le liquide seul et la suspension.

La mesure de la consommation en protons et hydroxydes a été réalisée sur les deux poudres, avec le perchlorate de sodium comme fond ionique (NaClO_4) à trois forces ioniques différentes. Les acides et bases utilisés sont HClO_4 et NaOH . Les rapports solide-liquide adoptés sont les suivants : 1,5 à 2 g.L^{-1} pour les 2 échantillons. Suivant le solide et le rapport solide-liquide utilisé, entre 3 et 20 m^2 de surface sont donc présents dans le réacteur. La suspension et sa référence correspondante (électrolyte seul) sont titrées selon un protocole identique. Un volume donné de base est ajouté afin d'atteindre le point de départ choisi pour le

titrage. Enfin, les résultats obtenus sur les deux solides étudiés, la magnétite avant et après synthèse hydrothermale, sont examinés, le point de charge nulle et le nombre de sites actifs sont déduits. L'influence de différents paramètres a alors été étudiée : pH et force ionique.

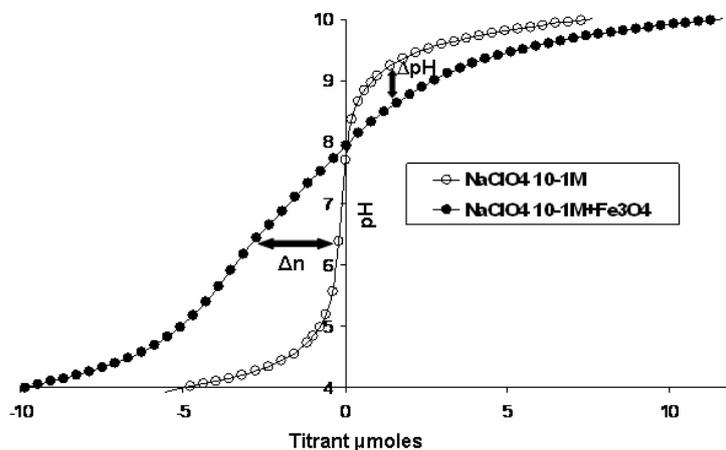


Figure III.21 Exemple d'évolution du pH en fonction du volume de titrant ajouté, avec ou sans la magnétite (HT). (Courbes brutes).

Le nombre de sites protonables appelés aussi sites actifs est calculé à partir de la consommation du solide dans NaClO₄ et la surface spécifique : $N = \frac{C * N_A}{S}$ avec C :

Consommation de titrant (mol.g⁻¹), N : Densité de sites de surface (sites/m²), N_A : Nombre d'Avogadro et S : Surface spécifique du solide (m².g⁻¹).

Pour le calcul du nombre de sites actifs en surface, on prend la courbe à 0,1M pour laquelle les interactions électrostatiques sont les mieux écartées et on suppose que les sites qui consomment les protons ou les hydroxydes ne sont pas les mêmes, car dans tous les cas envisagés, l'un des deux domaines de pK des atomes d'oxygène de surface est toujours situé en dehors du domaine de pH accessible en solution. Les groupes oxygénés de surface ne mettent jamais en jeu l'échange de deux protons sur le même groupe car il en résulterait des interactions électrostatiques beaucoup trop importantes. Ceci s'explique en considérant la molécule d'eau dont les pK des couples H₃O⁺/H₂O et H₂O/ HO⁻ sont séparés par 14 unités de pH. Le renversement de la charge de surface des particules de magnétite ou de maghémite ne peut pas être traduit par les simples équilibres $-M - OH_2^+ \Leftrightarrow -M - OH \Leftrightarrow -M - O^-$. Ceci supposerait que les mêmes sites puissent mettre en jeu l'échange de deux protons. Au contraire, la surface possède à la fois des groupes chargés positivement et des groupes chargés négativement en proportions variables selon le pH de la solution (voir paragraphe potentiel zêta). On dit qu'elle présente un caractère zwitterionique. En toute rigueur, l'acidité de la surface et le pH auxquels la charge nette de surface est nulle doivent correspondre à un point

isoélectrique (PIE). Si le point d'intersection à différentes forces ioniques est différent du point d'annulation de la charge, ou si le PIE est différent du PCN, l'électrolyte est dit non indifférent en raison d'une adsorption spécifique des cations ou des anions qui composent l'électrolyte. La différence entre PIE et PCN peut aussi signifier que le système présente des impuretés.^{154,155,156}

- *Electrophorèse*

Dans le modèle représenté dans la Figure III.22, la surface du solide est chargée, cette charge de surface peut être déduite par titrage potentiométrique. Puis au contact direct de cette interface chargée, une première couche de contre-ions immobiles est présente, on l'appelle « couche de Stern ». Elle est suivie d'une seconde couche d'ions mobiles dans l'électrolyte, appelée « couche de diffusion ». Le plan de jonction entre la couche compacte et la couche diffuse est appelé « plan de coupure hydrodynamique ».

On nomme potentiel zêta (ζ), le potentiel qui s'établit à l'interface solide/liquide au sein de la double couche électrochimique, au niveau du plan de coupure (Figure III.22). Ce n'est pas un potentiel de surface. Il représente la charge que la particule acquiert quand elle est mise en solution. La mesure de la mobilité électrophorétique (ou du potentiel zêta) en fonction du pH et de la force ionique permet la détermination du point isoélectrique (PIE) qui est une indication importante lors de l'étude des interactions interparticulaires. De part et d'autre du PIE, les particules chargées se repoussent mutuellement. Les forces répulsives sont minimums au niveau du PIE. La valeur du PIE dépend essentiellement de la nature de l'oxyde et des ions spécifiquement adsorbés.¹⁵⁷ L'influence du pH et de la force ionique a été étudiée sur les deux lots de nanoparticules. La procédure expérimentale des mesures de potentiel zêta en fonction du pH et de la force ionique est détaillée dans l'annexe.

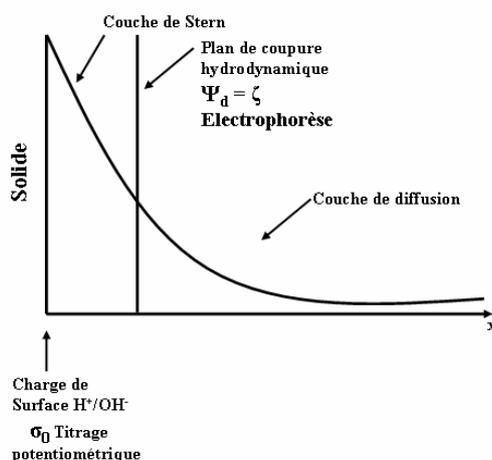


Figure III.22 Modèle de la double couche électrochimique et positionnement des méthodes de caractérisation de l'interface solide/électrolyte.

Remarque : les valeurs de PCN et PIE sont comparées à celles données dans la littérature pour la magnétite qui sont en général très proches de celle de la maghémite en raison de l'oxydation de la magnétite en milieu aqueux. Elles sont toutes dans la gamme 6 - 8,5 pour les deux oxydes de fer.

b. Résultats des titrages

L'évolution du pH en fonction de la quantité du titrant ajouté et l'évolution de la charge de surface en fonction du pH de la magnétite avant et après traitement hydrothermal dans NaClO_4 sont représentées respectivement sur les figures III.23.a-b et II.24.a-b. Les courbes obtenues (Figures III.24.a-b) pour les 3 forces ioniques présentent un point d'intersection commun. La densité de charge s'annule exactement en ce point. Le PCN ainsi défini est de 7,6 pour les particules avant traitement hydrothermal et de 7,9 - 8 pour les particules après traitement hydrothermal dans NaClO_4 . La charge de surface des particules est positive avant le PCN et négative après. L. Vayssières¹¹³ a modélisé en utilisant le modèle MUSIC¹⁵⁸ les propriétés acido-basiques de particules de magnétite et maghémite en solution aqueuse suivant la face cristalline exposée. Des valeurs de PCN entre 3 et 10 sont calculées suivant la face exposée et les plans de cations présents à la surface. En effet si on considère la face (111) de la magnétite, le long de cette direction, la magnétite peut-être décrite comme un empilement de couches de Fe en sites Oh ou Td et d'oxygène, schématiquement représenté par $\text{Fe}_{\text{tet}1}\text{-O}_1\text{-Fe}_{\text{oct}1}\text{-O}_2\text{-Fe}_{\text{tet}2}\text{-Fe}_{\text{oct}2}\text{-Fe}_{\text{tet}1}\text{-O}_1$. Nos valeurs de PCN correspondraient à la face (111) si nous considérons de la magnétite et plutôt à la face (110) si nous considérons de la maghémite. Cependant la configuration de nos nanoparticules avec un cœur de magnétite stoechiométrique et une couche oxydée plus ou moins ordonnée fait qu'il est difficile de comparer nos résultats à ces modélisations. Néanmoins nos valeurs de PCN correspondent avec celles données dans la littérature (Tableau III.6) pour la magnétite, qui sont comprises entre 5,5 – 7,9.

La densité de sites de surface est de 1,85 et 2,2 pour les nanoparticules de magnétite avant et après traitement hydrothermal. Ces valeurs sont dans la gamme de valeurs données dans la littérature (Tableau III.6) et du même ordre de grandeur que celle d'Illès et Tombacz¹⁶² qui ont de la magnétite présentant le même PCN.

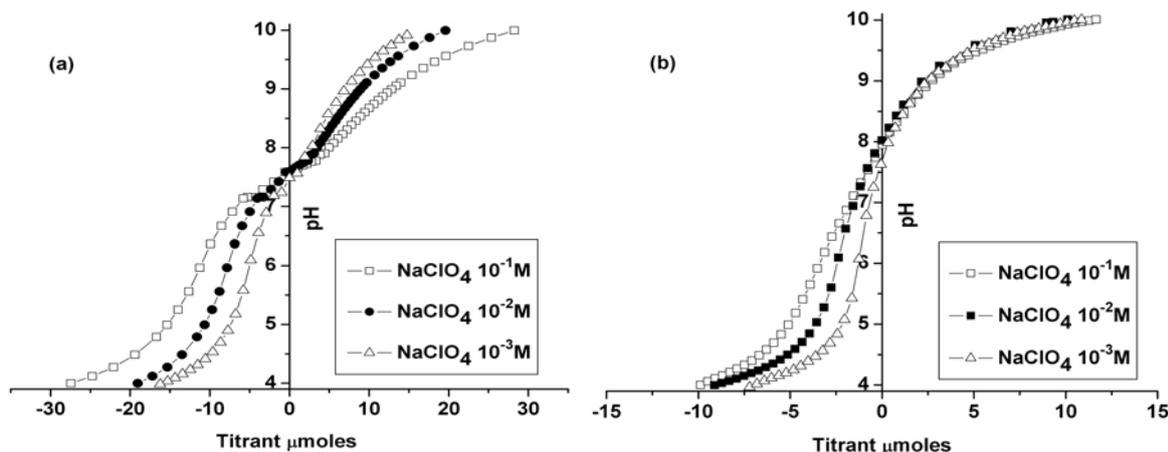


Figure III.23 Evolution du pH en fonction du volume de titrant ajouté, des particules PT (a) et HT (b) dans NaClO_4 .

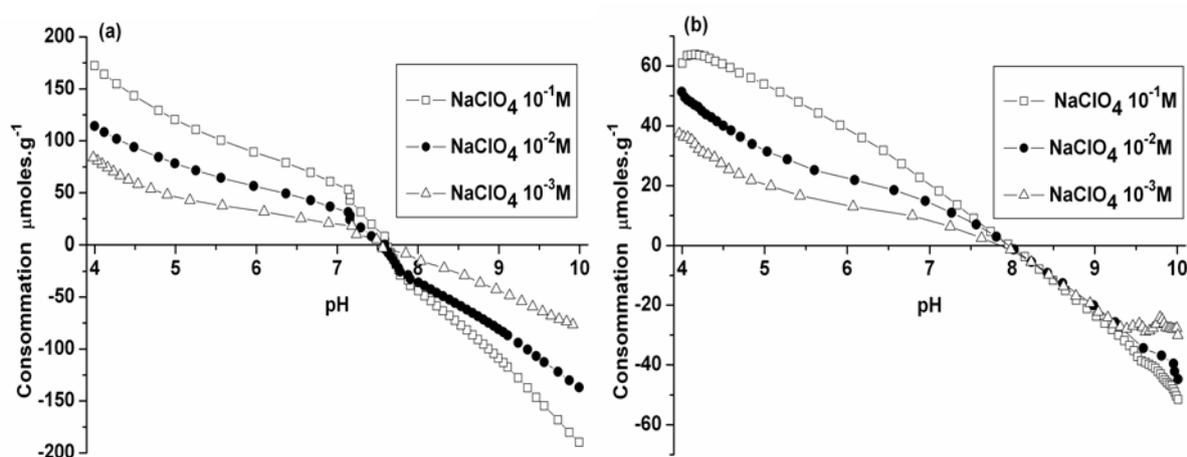


Figure III.24 Charge de surface des particules PT (a) et HT (b) dans NaClO_4 .

Reference	Pureté (%)	Surface Spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Densité de sites de surface ($\text{sites} \cdot \text{nm}^{-2}$)	pH_{PCN}	Fond ionique
113	Maghémite	115		6,3	NaClO_4 NaNO_3
159	Maghémite 99,9	62		6,6	KNO_3
159	Maghémite + anions SO_4^{2-}	27		6,8	KNO_3
113		115		8,1 8,4	NaNO_3 NaCl
160	96	18,3	4,4	5,55 (impuretés silice)	NaNO_3
161	99,99	1,8	$1,14 \text{ mol/l/1g} = 1,9$	6,3	NaNO_3
162	99,9	95,3	1,6	7,9	NaCl
163	99,9	95,2	5,2	6	NaClO_4
Ech PT 12 nm	96	117	1,85	7,6	NaClO_4
Ech HT 39 nm	99,9	31	2,2	7,9	NaClO_4

Tableau III.6 Densité de sites de surface, le point de charge nulle, la surface spécifique et le fond ionique utilisé pour la magnétite. Comparaison avec quelques données de la littérature pour la maghémite et la magnétite.

c. Mesures de potentiel zêta en fonction du pH

Pour la détermination du point isoélectrique, trois mesures ont été effectuées pour chaque point de pH. L'erreur moyenne sur le résultat de mobilité électrophorétique est de $\pm 0,1$ mV. Les Figures III.25 et III.26 représentent respectivement l'évolution du potentiel zêta pour la magnétite avant et après TH dans NaClO_4 . Le point de concours des 3 forces ioniques est nettement défini. L'influence de la force ionique suit l'évolution ci-dessous : $|\zeta(0,1M)| < |\zeta(0,01)| < |\zeta(0,001)|$.

Le point isoélectrique se situe à pH 6,5 pour les nanoparticules de 12 nm (PT) et à pH 8 pour les nanoparticules de 39 nm (TH). Ces valeurs sont dans la gamme de celles rapportées dans la littérature entre 6 et 8 (Tableau III.7). L'écart entre les différentes valeurs rapportées s'explique généralement par des variations de cristallinité, de préparation des échantillons, le conditionnement, les impuretés...

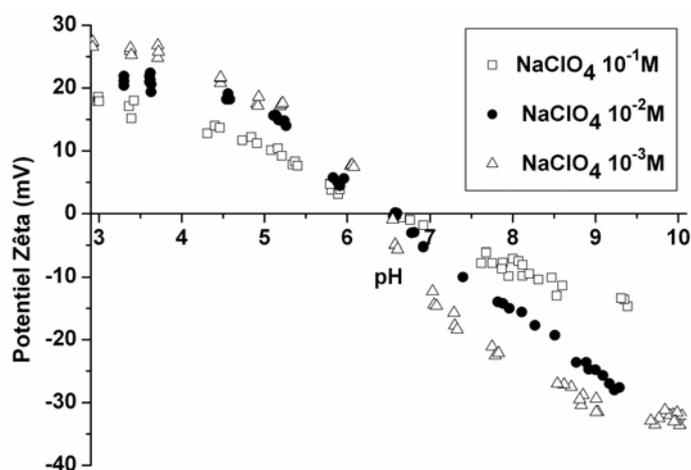


Figure III.25 Évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les nanoparticules PT.

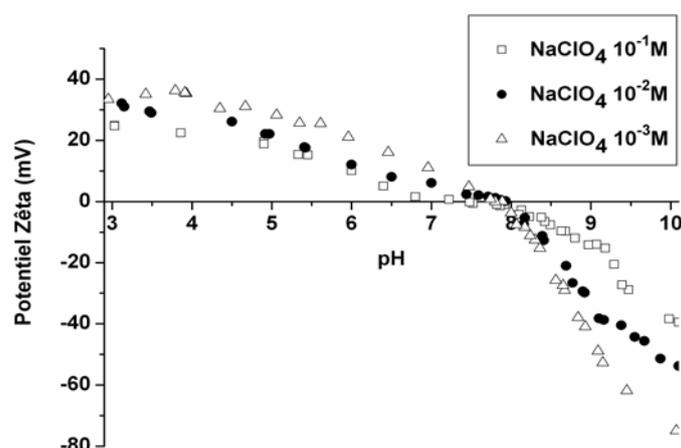


Figure III.26 Évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les nanoparticules HT.

Référence	PIE	Fond ionique
163	6	NaClO ₄
162	7,9	NaCl
164	6,6	NaCl
165	6,6	NaNO ₃
166	7,5	
Ech PT 12nm	6,5	NaClO ₄
Ech TH 39 nm	8	NaClO ₄
Maghémite ¹⁵⁹	6,7	KNO ₃
Maghémite ¹⁶⁷	6,6	
Maghémite ¹⁶⁸	7	

Tableau III.7. Valeurs de PIE données dans la littérature pour la magnétite et la maghémite.

Les valeurs de PIE et PCN pour les nanoparticules avant traitement hydrothermal sont respectivement de 6,5 et 7,6 et après traitement hydrothermal respectivement de 8 et 7,9. Il y a un très bon accord avec les nanoparticules après traitement hydrothermal. L'écart observé avec les nanoparticules avant traitement hydrothermal peut s'expliquer par la présence à leur surface de résidus de la réaction.

III.4.4 Caractérisation de propriétés interfaciales par interactions avec des gaz

La volumétrie continue basse pression à l'argon ou à l'azote consiste à enregistrer en haute résolution des isothermes d'adsorption. Ces isothermes peuvent ainsi être analysées numériquement afin d'identifier différents domaines énergétiques. Cette procédure (méthode DIS : Derivative Isotherm Summation) est validée pour l'interface solide/gaz et permet de caractériser l'hétérogénéité superficielle. L'association d'une sonde (argon ou azote), d'une technique expérimentale (volumétrie continue basse pression) et d'une procédure de traitement des données (méthode DIS), permet de sonder à l'interface solide/gaz des hétérogénéités énergétiques concernant la morphologie des particules ou leur réactivité (Michot *et al.*, Villieras *et al.*).^{169,170} L'argon étant un gaz inerte et ne présentant aucune affinité spécifique vis à vis de la surface, les classes d'énergie d'interaction sont traduites en termes de domaines physiques tels que des défauts cristallins (marches) et les différentes faces cristallines. En revanche, grâce à son moment quadrupolaire, la molécule azote peut présenter une affinité

chimique spécifique avec certains sites de la surface et renseigne alors sur les différents sites réactifs de surface.¹⁴⁶ Les bases théoriques ne seront pas reprises ici, le lecteur intéressé pourra se référer aux thèses de Michot,¹⁶⁹ Villieras¹⁷⁰ et Bardot¹⁷¹. Les détails de la procédure expérimentale sont donnés dans l'annexe.

Les isothermes d'adsorption haute résolution d'argon puis d'azote ont été obtenues sur la magnétite avant et après traitement hydrothermal. Les échantillons sont préalablement soumis à un dégazage à 110°C, pendant 4 heures, sous un vide résiduel de 10^{-7} Pa. Les résultats pour les deux échantillons de magnétite avant et après traitement hydrothermal sont représentés sur les Figure III.27 et III.28. Les deux courbes dérivées expérimentales (Figure III.27) montrent que la fonction de condensation d'argon à la surface des nanoparticules avant traitement hydrothermal (PT) est différente de celle des nanoparticules après traitement hydrothermale (HT). Cette différence est soulignée, par ailleurs, par le nombre d'isothermes locales qui résultent de l'application de la méthode DIS. En effet, la fonction de condensation d'argon à la surface des nanoparticules avant traitement hydrothermal est modélisée par quatre isothermes locales tandis qu'après traitement hydrothermal la modélisation conduit à trois isothermes locales (Tableau III.8). La modélisation de la fonction de condensation d'azote avant et après traitement hydrothermal conduit dans les deux cas à 5 isothermes locales mais avec des intensités différentes (Figure III.28).

Pour les deux échantillons nous observons des profils différents pour l'azote et l'argon. L'effet est très marqué dans le cas des particules de 39 nm et plus ténu dans le cas des petites particules. Ceci s'interprète par le fait que les surfaces sont polaires : l'argon ne partage que des interactions non polaires tandis que l'azote, en plus des interactions non polaires, peut partager des interactions acide-base de Lewis avec les sites acides de surface, via son doublet d'électron et la mise en place d'un moment quadripolaire (inductible). Les sites polaires pour l'azote correspondent aux familles vers $-13,7$ et $-14,4$ et aussi probablement vers $-10,5$. Par ailleurs, l'effet de polarité semble plus marqué pour les grosses particules que pour les petites (plus de différences N_2/Ar pour les particules de 39nm). Enfin la différence entre la surface DIS calculée à l'azote et l'argon est fréquemment rencontrée dans le cas des solides de faible énergie. A 77K, l'argon atteint sa pression de vapeur saturante avant que l'azote ne l'ait atteinte.

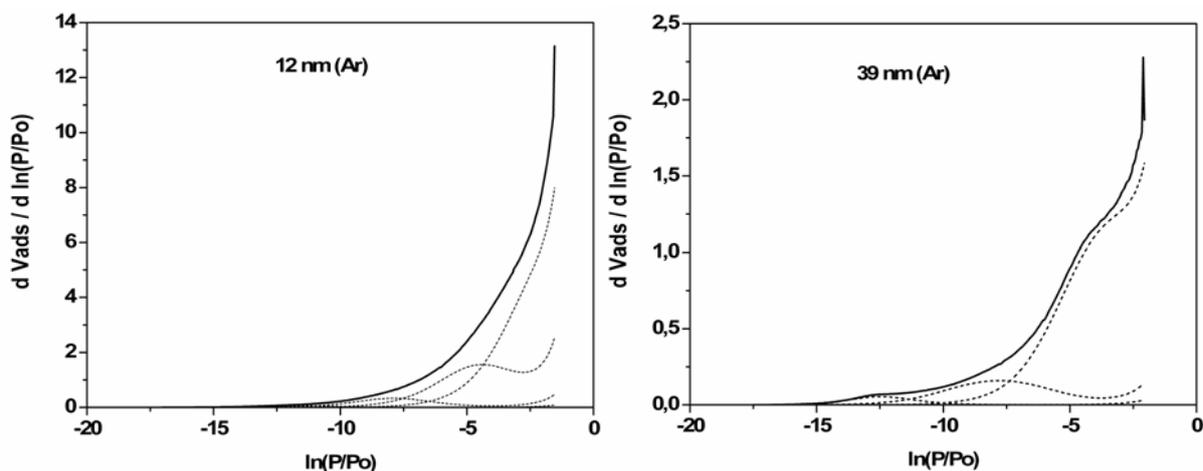


Figure III.27 Fonction de condensation de l'argon sur les nanoparticules avant et après synthèse hydrothermale et décomposition par la méthode DIS.

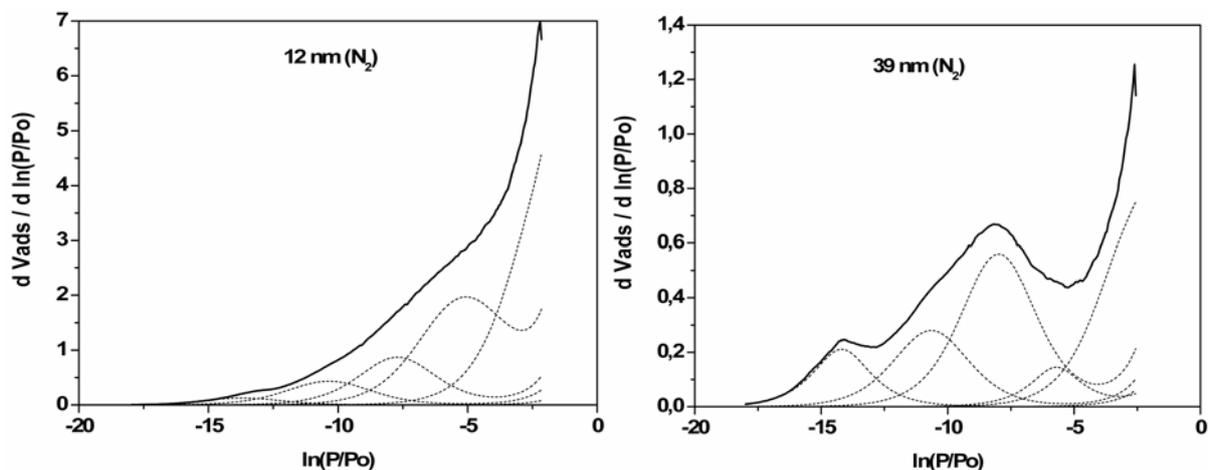


Figure III.28 Fonction de condensation de l'azote sur les nanoparticules avant et après synthèse hydrothermale et décomposition par la méthode DIS.

39 nm (Ar)					12 nm (Ar)				
Position des pics	w/kT	Vads (cm ³ .g ⁻¹)	%	S (m ² .g ⁻¹)	Position des pics	w/kT	Vads (cm ³ .g ⁻¹)	%	S (m ² .g ⁻¹)
-12,45	0,4	0,19	3,1	0,7	-11,3	0,0	0,25	1,1	0,9
-7,79	-1,3	0,84	13,4	3,1	-7,9	-0,1	1,36	6,2	5,0
-3,54	-0,9	5,23	83,5	19,4	-4,5	-0,3	6,39	29,0	23,7
		6,27		23,3	-2,4	0,0	14,04	63,7	52,1
							22,03		81,7
39 nm (N ₂)					12 nm (N ₂)				
Position des pics	w/kT	Vads (cm ³ .g ⁻¹)	%	S (m ² .g ⁻¹)	Position des pics	w/kT	Vads (cm ³ .g ⁻¹)	%	S (m ² .g ⁻¹)
-14,19	0,8	0,67	10,1	2,9	-13,7	-0,2	0,53	2,0	2,3
-10,65	0,0	1,12	16,8	4,9	-10,4	-0,3	1,85	7,1	8,1
-7,98	0,0	2,24	33,6	9,8	-7,7	0	3,55	13,7	15,5
-5,7	1,1	0,42	6,2	1,8	-5,2	-0,4	8,21	31,7	35,9
-2,58	0,0	2,21	33,2	9,6	-2,3	0	11,78	45,5	51,5
		6,66		29,1			25,92		113,3

Tableau III.8. Positions de pics de modélisation, le pourcentage, la surface spécifique et la quantité de gaz adsorbés correspondant à chaque pic.

Lorsque l'on compare les deux échantillons pour un même gaz :

Argon : Les profils sont typiques de systèmes à faible énergie de surface. On retrouve, pour les petites particules des profils observés pour des silices amorphes. Pour les particules de 39nm, il semble y avoir un début de structuration avec l'apparition d'un pic vers -5 . Ceci traduit l'expression d'une surface (une face cristalline). Avec l'augmentation de la taille des particules, les effets de surface deviennent moins importants que les effets de masse, relativement parlant. Cela confirme l'observation de la face (111) à la surface des nanoparticules de 39 nm.

Azote : On retrouve presque les mêmes positions de pics pour les deux échantillons. Néanmoins, les quantités relatives sont différentes, avec une expression plus importante des sites de forte énergie pour les particules après Traitement hydrothermal. Ces sites de forte énergie confirment que ces particules sont bien cristallisées et ils sont liés certainement à la surface [111] identifiée avec l'argon. En effet l'azote interagit avec les sites polaires ce qui va les déplacer vers les fortes énergies. Dans le cas des nanoparticules de 12 nm, les résultats sont interprétés par un effet de désordre local très important.

III.5 Conclusion générale

L'objectif de ce chapitre était de caractériser les nanoparticules de 39 nm et 12 nm monodisperses et monocristallines issues de l'optimisation des conditions de synthèse menée dans le chapitre 2 avant d'étudier leur fonctionnalisation dans la partie 2.

Les nanoparticules de 39 nm sont relativement monodisperses eu égard les difficultés pour obtenir des distributions de taille étroite dans cette gamme de taille avec des oxydes. La composition et en particulier la stœchiométrie des nanoparticules a été contrôlée. Les nanoparticules de 12 nm présentent une déviation à la stœchiométrie importante. En effet les ions Fe^{2+} dans la magnétite sont très sensibles à l'oxydation et elle est d'autant plus élevée que la taille des particules est petite. Les nanoparticules de 39 nm sont beaucoup moins sensibles à l'oxydation ($Fe_{2,95}O_4$) et les caractérisations magnétiques (SQUID et Mössbauer sous champ et en température) ont montré qu'elles étaient constituées d'un cœur de magnétite stœchiométrique avec une couche oxydée en surface. Si cette couche est assimilée à une couche de maghémite son épaisseur serait de 1,8 nm mais cette couche oxydée est certainement plus épaisse avec un gradient d'oxydation.

Les nanoparticules de 12 et 39 nm présentent des propriétés magnétiques différentes. Les particules de 12 nm présentent un comportement superparamagnétique avec une aimantation à saturation de $60 (2) \text{ uem.g}^{-1}$, tandis les particules de 39 nm présentent un

comportement ferrimagnétique avec une aimantation à saturation de 83 (2) uem.g⁻¹. Cette valeur d'aimantation inférieure à l'aimantation à saturation de la magnétite stœchiométrique (92 uem.g⁻¹) s'explique par le modèle coeur couronne.

Des caractérisations microstructurales et de surface ont permis de montrer que la face exposée de la magnétite est majoritairement la face (111). La distribution des sites polaires de surface est différente suivant la taille des particules. En effet la surface des nanoparticules de 12 nm est plus désordonnée en raison de la taille nanométrique qui ne fait pas apparaître de face cristalline bien précise alors que la surface des nanoparticules de 39 nm présente des sites de plus forte énergie qui correspondent au plan (111).

Les études de greffage de molécules organiques ont ensuite été menées en particulier sur les particules de 39 nm.

Références

-
- ¹ Bragg, W.H. *Nature*. **1915**, 95, 561.
- ² Nishikawa, S. Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. **1915**, 8,199.
- ³ Cudennec, Y.; Lecerf, A. *Solid State Sc.* **2005**, 7, 520.
- ⁴ Cornel, R.M.; Schwertmann, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence, and Uses. Weinheim, New York: VCH. **1996**.
- ⁵ JCPDS. International Tables for Diffraction Data, Powder Diffraction File.
- ⁶ Morales, M.P.; Pecharroman, C.; Gonzalez-Carrero, T. *J. solid state Chem.* **1994**, 108, 158.
- ⁷ Shmakov, A.N.; Kryukova, G.N.; Tsybulya, S.V. *J. Appl. Cryst.* **1995**, 28, 141.
- ⁸ Greaves, C. J. *Solid State Chem.* **1983**, 49, 325.
- ⁹ Haneda, K.; Morrish, A.H. *Solid State Com.* **1977**, 22, 779.
- ¹⁰ Morales, M.P.; Andres-Verges, M.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Montero, M.I.; Serna, C.J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 203, 146.
- ¹¹ Guigue-Millot, N. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon. **1998**.
- ¹² Belin, T. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon. **2002**.
- ¹³ Tartaj, P.; del Puerto Morales, M.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Gonzalez-Carreno, T.; Serna, C.J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R182.
- ¹⁴ Rosensweig, R.E. Ferrohydrodynamics, Cambridge University Press, Cambridge. **1985**.
- ¹⁵ Leslie-Pelecky, D.L.; Rieke, R.D. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1770.
- ¹⁶ Brabers, V. A. M. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier Science, North Holland, **1995**.
- ¹⁷ Dunlop, D. J.; Özdemir, O. Rock Magnetism, Fundamentals and frontiers. **1997**, Vol.3.
- ¹⁸ Zijlstra, H. Ferromagnetic Materials, North-Holland, Amsterdam. **1982**, Vol. 3.
- ¹⁹ Brice-Profeta, S. Thèse de doctorat Université de Paris VI, Paris. **2004**.
- ²⁰ Prené, P. Thèse de doctorat Université Paris VI, Paris. **1996**.
- ²¹ Dunlop, D. J.; Özdemir, O. Rock Magnetism, Fundamentals and frontiers. **1997**, Vol.3.
- ²² Gorter, E.W. *Philips Research Reports*. **1954**, 9, 295.
- ²³ Néel, L. *Annales de Physique*. **1948**, 12, 3, 137.
- ²⁴ Antonov, V. N.; Harmon, B. N.; Antropov, V. P.; Perlov, A. Y. ; Yaresko, A .N. *Phys. Rev. B.* **2001**, 64, 134410.
- ²⁵ Antonov, V. N.; Harmon, B. N. *Phys. Rev. B.* **2000**, 61, 1256.
- ²⁶ Walz, F. *J.Phys. : Condens. Matter.* **2002**, 14, R285.

-
- ²⁷ Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurrences and uses*. Wiley, New York, USA, ISBN 3527302743. **2003**.
- ²⁸ Verwey, E. J.; Haayman, P. W.; Romeijn, F. C. *J. Chem. Phys.* **1947**, 15.
- ²⁹ Walz, F. *J. Phys. : Condens. Matter.* **2002**, 14, R285.
- ³⁰ Long, G.J.; Grandjean, F. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, vol. 3, ch.3 : Mössbauer Effect Studies of Oxidic Spinels. Plenum Press, New York. **1989**.
- ³¹ Han, D.H.; Wang, H.L.; Luo, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1994**, 136, 176.
- ³² Iizumi, M.; Koetzle, T. F.; Shirane, G.; Chikazumi, S.; Matsui, M.; Todo, S. *Acta Cryst., sect. B struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, 38, 2121.
- ³³ Zuo, J. M.; Spence, J. C. H.; Petuskey, W. *Phys. Rev. B.* **1990**, 42, 8451.
- ³⁴ Coey, J.M.D. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1140.
- ³⁵ Berkowitz, A.E.; Schuele, W.J.; Flanders, P.J. *J. Appl. Phys.* **1968**, 39,1261.
- ³⁶ Mollard, P.; Germi, P.; Rousset, A. *Physica B+C.* **1999**, 203,146.
- ³⁷ Kodama, R.H.; Berkowitz, A.E. *Phys. Rev. B.* **1999**, 59, 6321.
- ³⁸ Sato, T.; Iijima, T, Sekin, M.; Inagaki, N. *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, 65, 252.
- ³⁹ Dormann, J.L.; Tronc, E.; Fiorani, D. *Advances in Chemical Physics Series*, Vol 98, John Wiley and Sons, New York, **1997**, pp. 283.
- ⁴⁰ Long, G.F.; Grandjean, F. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, vol. 3, ch. 3 : Mössbauer Effect Studies of Oxidic Spinels. Plenum Press, New-York. **1989**.
- ⁴¹ Morrish, A.H.; Haneda, K. *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 2496.
- ⁴² Haneda, K.; Morrish, A.H. *J. Appl. Phys.* **1988**, 63, 4258.
- ⁴³ Lin, D.; Nunes, A.C.; Majkrzak, C.F.; Berkowitz, A.E. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 145, 343.
- ⁴⁴ Gazeau, F.; Bacri, J.C.; Gendron, F.; Perzynski, R.; Raikher, Y.L.; Stepanov, V.L.; Dubois, E. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 186, 175.
- ⁴⁵ Tronc, E.; Ezzir, A.; Cherkaoui, R.; Chanéac, C.; Noguès, H.K.M.; Fiorani, D.; Testa, A.M.; Grenèche, J.M.; Jolivet, J.P. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 221, 63.
- ⁴⁶ Tronc, E.; Fiorani, D.; Noguès, M.; Testa, A.; Lucari, F.; D’Orazio, F.; Grenèche, J.M.; Wernsdorfer, W.; Galvez, N.; Chanéac, C.; Maily, D.; Jolivet, J.P. *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, 262, 6.
- ⁴⁷ Parker, F.T.; Foster, M.W.; Margulies, D.T.; Berkowitz, A.E. *Phys. Rev. B.* **1993**, 47, 7885.
- ⁴⁸ Popplewell, J.; Sakhnini, L. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 149, 72.
- ⁴⁹ Goya, G.F.; Berquo, T.S.; Fonseca, F.C.; Morales, M.P. *J. Appl. Phys.* **2003**, 94 3520.
- ⁵⁰ Panda, R. N.; Gajbhiye, N. S.; Balaji, G. *J. All. Comp.* **2001**, 326, 50.

-
- ⁵¹ Marco, M.D.; Port, M.; Couvreur, P.; Dubernet C.; Ballirano, P.; Sadun, C. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 128, 10054.
- ⁵² Guigue-Millot, N.; Keller, N.; Perriat, P. *Phys. Rev. B.* **2001**, 64, 012402.
- ⁵³ Aragon, R.; Buttrey, D.; Sheperd, J.; Honig, J.M. *Phys. Rev. B.* **1985**, 32, 1818.
- ⁵⁴ Ramdani, A.; Steinmetz, J.; Gleitzer, C.; Coey, J.M.D.; Friedt, J.M. *J. Phys. Chem. Solids.* **1987**, 48, 217.
- ⁵⁵ Honig, J.M. *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 24.
- ⁵⁶ Lamer, V.K.; Dinegar, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
- ⁵⁷ Jolivet, J.P. De la solution à l'oxyde. InterEditions/CNRS Editions. **1994**.
- ⁵⁸ Massart, R.; Cabuil, V. *Journal de chimie physique.* **1987**, 84, 967.
- ⁵⁹ Vayssières, L.; Chanéac, C.; Tronc, E.; Jolivet, J.P. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 205, 205.
- ⁶⁰ Jolivet, J.P.; Tronc, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 125, 688.
- ⁶¹ Cornel, R.M.; Schwertzman, U. Iron Oxides in the Laboratory-Preparation and Characterisation, VCH Editions, Weinheim, Germany. **1991**.
- ⁶² Massart, R. *C. R. Acad. Sc. Paris.* 1980, 291C, 1.
- ⁶³ Massart, R. *IEEE Trans. Magn.* **1981**, 17, 1247.
- ⁶⁴ Jolivet, J.P.; Belleville, P.; Tronc, E.; Livage, J. *Clays Clay Miner.* **1992**, 40, 531.
- ⁶⁵ Tronc, E.; Belleville, P.; Jolivet, J.P.; Livage, J. *Langmuir.* **1992**, 8, 313.
- ⁶⁶ Jolivet, J.P.; Tronc, E.; Chanéac, C. *R. Chimie.* **2003**, 5, 659.
- ⁶⁷ Jolivet, J.P.; Chanéac, C.; Tronc, E. *Chem. Comm.* 2004, 5, 481.
- ⁶⁸ Jolivet, J.P.; Vayssières, L.; Chanéac, C.; Tronc, E. *Mater. Res. Symp. Proc.* **1997**, 432, 145.
- ⁶⁹ Lee, J.; Isobe, T.; Senna, M. *Colloids Surf. A* **1996**, 109, 121.
- ⁷⁰ Bee, A.; Massart, R.; Neveu, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 149, 6.
- ⁷¹ Ishikawa, T.; Kataoka, S.; Kandori, K. *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 2693.
- ⁷² Ishikawa, T.; Takeda, T.; Kandori, K. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 4531.
- ⁷³ Kandori, K.; Kawashima, Y.; Ishikawa, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 152, 284.
- ⁷⁴ Cornell, R.M.; Schindler, P.W. *Colloid Polym. Sci.* **1980**, 258, 1171.
- ⁷⁵ Willis, A.L.; Turro, N.J.; O'Brien, S. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5970.
- ⁷⁶ Cushing, B.L.; Kolesnichenko, V.L.; O'Connor, C.J. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893.
- ⁷⁷ Langevin, D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 341.
- ⁷⁸ Paul, B.K.; Moulik, S.P. *Curr. Sci.* **2001**, 80, 990.
- ⁷⁹ Gupta, A.K.; Gupta, M. *Biomaterials.* **2005**, 26, 3995.
- ⁸⁰ Carpenter, E.E.; Seip, C.T.; O'Connor, C.J. *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 5184.

-
- ⁸¹ Liu, C.; Zou, B.; Rondinone, A.J.; Zhang, Z.J. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 1141.
- ⁸² Woo, K.; Lee, H.J.; Ahn, J.-P.; Park, Y.S. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1761.
- ⁸³ Moumen, N.; Pileni, M.P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1867.
- ⁸⁴ Tan, W.; Santra, S.; Zhang, P.; Tapeç, R.; Dobson, J. US Patent 6 548 264, **2003**.
- ⁸⁵ Murray, C.B.; Norris, D.J.; Bawendi, M.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
- ⁸⁶ Peng, X.; Wickham, J. Alivisatos, A.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
- ⁸⁷ O'Brien, S.; Brus, L.; Murray, C.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12085.
- ⁸⁸ Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T. *Nat. Mater.* **2004**, 3, 891.
- ⁸⁹ Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D.B.; Raoux, S.; Rice, P.M.; Wang, S.X.; Li, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 273.
- ⁹⁰ Redl, F.X.; Black, C.T.; Papaefthymiou, G.C.; Sandstrom, R.L.; Yin, M.; Zeng, H.; Murray, C.B.; O'Brien, S.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14583.
- ⁹¹ Rockenberger, J.; Scher, E.C.; Alivisatos, A.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11595.
- ⁹² Farrell, D.; Majetich, S.A.; Wilcoxon, J.P. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 11022.
- ⁹³ Jana, N.R.; Chen, Y.; Peng, X. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3931.
- ⁹⁴ Samia, A.C.S.; Hyzer, K.; Schlueter, J.A.; Qin, C.-J.; Jiang, J.S.; Bader, S.D.; Lin, X.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4126.
- ⁹⁵ Li, Y.; Afzaal, M.; O'Brien, P. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2175.
- ⁹⁶ Pinna, N.; Grancharov, S.; Beato, P.; Bonville, P.; Antonietti-Niederberger, M. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3044.
- ⁹⁷ Hyeon, T.; Lee, S.S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12798.
- ⁹⁸ Park, J.; Lee, E.; Hwang, N.-M.; Kang, M.; Kim, S.C.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hyeon, T. *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2931. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2872.
- ⁹⁹ LaMer, V.K.; Dinegar, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
- ¹⁰⁰ Li, Z.; Sun, Q.; Gao, M. *Angew. Chem.* **2005**, 117, 125. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 123.
- ¹⁰¹ Hu, Q.; Wei, L.; Zhou, Z.; Ran, Y.L.; Li, Z.; Gao, M.Y. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2553.
- ¹⁰² Poul, L.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fiévet, F.; Villain, F. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2003**, 26, 261.
- ¹⁰³ Morales, M.P.; Gonzalez-Carreno, T.; Serna, C.J. *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 2538.
- ¹⁰⁴ Ocana, M.; Morales, M.P.; Serna, C.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 171, 85.
- ¹⁰⁵ Ocana, M.; Rodriguez-Clemente, R.; Serna, C.J. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 212.
- ¹⁰⁶ Sugimoto, T.; Muramatsu, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 184, 626.

-
- ¹⁰⁷ Daou, T.J.; Pourroy, G.; Bégin-Colin, S.; Grenèche, J.M.; Ulhaq-Bouillet, C.; Legaré, P.; Bernhardt, P.; Leuvrey, C.; Rogez, G. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4399.
- ¹⁰⁸ Gillot, B. *Vibrational Spectroscopy.* **1994**, 6, 127.
- ¹⁰⁹ Bruce, I.J.; Taylor, J.; Todd, M.; Davies, M.J.; Borioni, E.; Sangregorio, C.; Sen, T. *J. Magn. Mater.* **2004**, 284, 145.
- ¹¹⁰ Waldron, R.D. *Phys. Rev.* **1955**, 99, 1727.
- ¹¹¹ White, W.B.; DeAngelis, B.A. *Spectrochimica Acta.* **1967**, 23A, 985.
- ¹¹² Belin, T.; Guigue-Millot, N.; Caillot, T.; Aymes, D.; Niepce, J.C. *J. Solid. State. Chem.* **2002**, 163, 459.
- ¹¹³ Vayssieres, L. Thèse de doctorat Université P. et M. Curie, Paris. **1995**.
- ¹¹⁴ Perriat, P.; Domenichini, B.; Gillot, B. *J. Phys. Chem.Solids.* **1996**, 57, 1641.
- ¹¹⁵ Hallynck, S.; Pourroy, G.; Vilminot, S.; Jacquart, P-M.; Autissier, D.; Vukadinovic, N.; Pascard, H. *Solid State Sci.* **2006**, 8, 24.
- ¹¹⁶ Yang, J.B.; Zhou, X.D.; Yelon, W.B.; James, W.J.; Cai, Q.; Gopalakrishnan, K.V.; Malik, S.K.; Sun, X.C.; Nikles, D.E. *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 7540.
- ¹¹⁷ Shebanova, O. N.; Lazor, P. *J. Solid State Chem.* **2003**, 174, 424.
- ¹¹⁸ Pinna, N.; Grancharov, S.; Beato, P.; Bonville, P.; Antonietti-Niederberger, M. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3044.
- ¹¹⁹ De Faria, D.L.A.; Venancio Silva, S.; De Oliveira, M.T. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28, 873.
- ¹²⁰ Chamritski, I.; Burns, G. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 4965.
- ¹²¹ Sousa, M.H.; Tourinho, F.A.; Rubim, J.C. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, 31, 185.
- ¹²² Kozlova, A.P.; Sugiyama, S.; Kozlov, A.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *J. Catalysis.* **1998**, 176, 426.
- ¹²³ Hsu, P.H. Aluminium hydroxides and oxyhydroxydes. In *Minerals in soil environments*, Soil Science Society of America. Ed. Dixon and Weed, Madison, U.S.A. **1977**, 99-143.
- ¹²⁴ Priya, G.K.; Padmaja, P.; Warriar, K.G.K.; Damodaran, A.D.; Aruldas, G. *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, 16, 1584.
- ¹²⁵ Teillet, J.; Varret, F. unpublished MOSFIT program, Université du Maine.
- ¹²⁶ Doriguetto, A.C.; Fernandes, N.G.; Persiano, A.I.C.; Nunes Filho, E.; Grenèche, J.M.; Fabris, J.D. *Phys. Chem. Minerals.* **2003**, 30, 249.
- ¹²⁷ Kholam, Y.B.; Dhage, S.R.; Potdar, H. S.; Deshpande, S.B.; Bakare, P.P.; Kulkarni, S.D.; Date S.K. *Mater. Lett.* **2001**, 56, 571.

-
- ¹²⁸ Kendelewicz, T.; Liu, P.; Doyle, C.S.; Brown Jr, G.E.; Nelson, E.J.; Chambers S.A. *Surface Science*. **2000**, 453, 32.
- ¹²⁹ Visalakshi, G.; Venkataswaran, G.; Kulshreshtha, S.K.; Moorthy, P.N. *Mater. Res. Bull.* **1993**, 28, 829.
- ¹³⁰ Balasubramaniam, C. ; Khollam, Y.B.; Banerjee, I.; Bakare, P.P.; Date, S.K.; Das, A.K.; Bhoraskar, S.V. *Mater. Let.* **2004**, 58, 3958.
- ¹³¹ Simmons, G.W.; Leidheiser Jr, H. *Application of Mössbauer Spectroscopy*; R.L. Cohen (Ed), Academic Press: New York. **1976**, 1, 106.
- ¹³² Voogt, F.C.; Fuji, T.; Smulders, P.J.M., Nielsen, L.; James, M.A.; Hibma, T. *Phys. Rev. B.* **1999**, 60, 11193.
- ¹³³ Paramês, M.L.; Mariano, J.; Rogalski, M.S. ; Popovici, N. ; Conde, O. *Mater. Sci. Eng. B.* **2005**, 118, 246.
- ¹³⁴ Schmidbauer, E.; Keller, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, 297, 107.
- ¹³⁵ Skumryev, V.; Blythe, H.J.; Cullen, J. Coey, J.M.D. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 196-197, 515.
- ¹³⁶ Aragon, R.; Shepherd, J.P.; Koenitzer, J.W.; Buttrey, D.J.; Rasmussen, R.J.; Honig , J.M. *J. Appl. Phys.* **1985**, 57, 3221.
- ¹³⁷ Guigue-Millot, N.; Champion, Y.; Hytch, M.J.; Bernard, F.; Bégin-Colin, S.; Perriat, P. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 7125.
- ¹³⁸ Domenichini, D.; Perriat, P.; Merle, J.; Basset, K.; Guigue-Millot, N.; Bourgeois, S. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1179.
- ¹³⁹ Szmaja, W.; Grobelny, J.; Cichomski, M.; Makita, K. *Vacuum.* **2004**, 74, 297.
- ¹⁴⁰ May, S.J.; Blattner, A.J.; Eam, D.P.; Wessels, B.W. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 3509.
- ¹⁴¹ Ailin, X.; Zhaohui, G.; Wei, L.; Baoshan, H. *J. Rare Earths.* **2006**, 24, 214.
- ¹⁴² Santoyo-Salazar, J.; Castellanos-Roman, M.A.; Gomez, L.B. *Mater. Sci. Eng.* **2006**, sous press.
- ¹⁴³ Gillot, B.; Nouaim, H. *Mater. Chem. Phys.* **1991**, 28, 389.
- ¹⁴⁴ Xisheng, Y.; Dongsheng, L.; Zhengkuan, J.; Lide, Z. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, 31, 2734.
- ¹⁴⁵ Tronc, E. ; Jolivet, J.P. ; Livage, J. *Hyperfine Interactions*, **1990**, 54, 737
- ¹⁴⁶ Prelot, B. Thèse de doctorat INPL, Nancy. **2001**.
- ¹⁴⁷ Aronniemi, J.P.; Sainio, J.; Lahtinen, J. *Surf. Sci.* **2005**, 578, 108.

-
- ¹⁴⁸ Fujii, T.; de Groot, F.M.F.; Sawatzky, G.A.; Voogt, F.C.; Hibma, T.; Okada, K. *Phys. Rev. B.* **1999**, 59, 3195.
- ¹⁴⁹ Kendelewicz, T.; Liu, P.; Doyle, C.S.; Brown Jr, G.E.; Nelson, E.J.; Chambers S.A. *Surf. Sci.* **2000**, 453, 32.
- ¹⁵⁰ Kim, K.J.; Moon, D.W.; Lee, S.K.; Jung, K.H. *Thin Solid Films.* **2000**, 360, 118.
- ¹⁵¹ Graat, P.; Somers, M.A.J. *Surf. Interface Anal.* **1998**, 26, 773.
- ¹⁵² Roosendaal, S.J.; Giebels, I.A.M.E.; Vredenberg, A.M.; Habraken, F.H.P.M. *Surf. Interface Anal.* **1998**, 26, 758.
- ¹⁵³ Jung, C.W. *Magn. Reson. Imag.* **1995**, 13, 675.
- ¹⁵⁴ Bérubé, Y.G.; De Bruyn, P.L. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 28, 1, 92.
- ¹⁵⁵ Lyklema, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 99, 1, 109.
- ¹⁵⁶ Kallay, N.; Babic, D.; Matijevic, E. *Colloids Surf.* **1986**, 19, 375.
- ¹⁵⁷ Parks, G.A. *Chem. Rev.* **1965**, 65, 177.
- ¹⁵⁸ Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W.H.; Bolt, G.H. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 133, 91.
- ¹⁵⁹ Garcell, L.; Morales, M.P.; Andres-Vergès, M.; Tartaj, P.; Serna, C.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 205, 470.
- ¹⁶⁰ Catalette, H.; Dumonceau, J.; Ollar, P. *J. Cont. Hydr.* **1998**, 35, 151.
- ¹⁶¹ Marmier, N.; Delisée, A.; Fromage, F. *J. Colloid and Interface Sci.* **1999**, 211, 54.
- ¹⁶² Illès, E.; Tombacz, E. *Coll. Surf. A.* **2004**, 230, 99.
- ¹⁶³ Sun, Z.-X.; Su, F.-W.; Forsling, W.; Samskog, P.-O. *J. Colloid and Interface Sci.* **1998**, 197, 152.
- ¹⁶⁴ Mikhaylova, M.; Kim, D.K.; Berry, C.C.; Zagorodni, A.; Toprak, M.; Curtis, A.S.G.; Muhammed, M. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2344.
- ¹⁶⁵ Mak, S.Y.; Chen, D.H. *Macromolecular Rapid Communications.* **2005**, 26, 1567.
- ¹⁶⁶ Yu, S.; Chow, G.M. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2781.
- ¹⁶⁷ Iwasaki, I.; Cooke, S.R.B.; Kim, Y.S. *Trans. AIME.* **1962**, 223, 113.
- ¹⁶⁸ Blesa, M.A.; Magaz, G.; Salfity, J.A.; Weisz, A.D. *Solid State Ionics.* **1997**, 101-103, 1235.
- ¹⁶⁹ Michot, L. Thèse de doctorat INPL, Nancy. **1990**.
- ¹⁷⁰ Villiéras F. Thèse de Doctorat INPL, Nancy. **1993**.
- ¹⁷¹ Bardot, F. Thèse de doctorat INPL, Nancy. **1998**.

Partie II :

Fonctionnalisation des nanoparticules à base de magnétite

PARTIE 2

Fonctionnalisation des nanoparticules à base de magnétite

Le deuxième objectif de cette thèse a été de mettre en place une méthodologie pour greffer des molécules organiques fonctionnelles directement et sans couche intermédiaire à la surface de nanoparticules de magnétite. Nous avons choisi de tester un agent de couplage phosphonate souvent utilisé pour élaborer des couches auto-assemblées (SAM) sur des surfaces et qui maintenant suscite beaucoup d'intérêt pour le greffage de molécules bioactives. Il s'agit dans ce travail de montrer que les phosphonates répondent aux objectifs que nous nous sommes fixés. Dans un premier chapitre, nous rappellerons les différentes stratégies connues de greffage de molécules à la surface de nanoparticules d'oxydes de fer et décrirons les structures et propriétés des complexes de surface formés. Dans les chapitres 2 et 3, nous nous intéresserons au greffage de molécules présentant un groupement phosphate ou phosphonate. Le chapitre 2 sera consacré à l'étude de la phosphatation des nanoparticules à base de magnétite de taille moyenne 39 nm. Ce système simple va permettre d'étudier les interactions entre le phosphate et la surface d'oxyde de fer. Dans le chapitre 3, deux molécules différant uniquement par l'agent de couplage, phosphonate ou carboxylate, seront greffées sur la magnétite, nous permettant ainsi une comparaison entre les deux groupements. Enfin dans le dernier chapitre, des nanoparticules fonctionnalisées avec des molécules via un groupement phosphonate seront testées pour des applications en imagerie par résonance magnétique (IRM).

Chapitre I

Généralités

Nous allons résumer, dans ce chapitre, les principales techniques utilisées pour greffer des molécules à la surface de nanoparticules d'oxydes de fer avec un paragraphe particulier sur le greffage via des groupements phosphate ou phosphonate. Puis nous ferons un bilan sur la nature du complexe de surface suivant l'agent de couplage phosphate, phosphonate ou carboxylate utilisés. Enfin des généralités sur la notion d'adsorption seront rappelées.

I.1 Principales méthodes de greffage de molécules organiques à la surface de nanoparticules d'oxyde de fer

I.1.1 Contexte général

Le greffage de molécules organiques à la surface de nanoparticules d'oxydes de fer a été surtout étudié dans un premier temps pour obtenir des suspensions colloïdales très stables dans le temps. Une suspension de nanoparticules fonctionnalisées est stable si les interactions électrostatiques de répulsion et l'encombrement stérique des molécules sont suffisants pour vaincre les forces d'attraction de Van de Waals. Les greffages qui ont été menés ont eu pour but d'augmenter les interactions électrostatiques et l'encombrement stérique.

Pour augmenter les interactions électrostatiques, l'adsorption de contre-ions tels que des citrates et l'enrobage dans de la silice ont été étudiés.^{1,2} Ainsi le point isoélectrique de la magnétite peut être décalé à un pH de 2 en utilisant des citrates ou à un pH de 4 en enrobant la magnétite avec de la silice.²

Au niveau des interactions stériques, de nombreux acides gras ont été testés et en particulier l'acide oléique.^{3,4,5,6,7,8,9,10,11,12} Cependant avec l'acide oléique, les suspensions ne sont stables que dans des solvants organiques. Khalafalla *et al.*¹³ ont étudié l'effet de la longueur de la chaîne alkyl des acides gras saturés sur la formation des dispersions stables de magnétite dans l'eau. Ils ont observé que les acides gras de C10 à C15 sont capables de former des dispersions stables dans l'eau. Des polymères tels que l'alcool polyvinylique (PVA) (polymère hydrophile et biocompatible),¹⁴ le poly(acide méthacrylique),¹⁵ le poly(oxide d'éthylène)-b-poly(acide méthacrylique) (PEO-PMAA),¹⁶ le polyéthylène glycol (PEG) (hydrophile et biocompatible)¹⁷ ... ont été aussi étudiés.

Dans la plupart des études, les molécules sont greffées via un groupement carboxylate. D'autres groupements ont été testés tels que des sulfates.¹⁸ Dans le cas particulier des oxydes de fer, des enrobages des nanoparticules par de la silice ont été également réalisées avant de procéder au greffage des molécules.^{19,20,21,22,23} L'enrobage par la silice présente un certain nombre d'avantages. Il permet d'augmenter la stabilité des solutions colloïdales en diminuant ou limitant les interactions magnétiques et de Van der Waals, de modifier le point isoélectrique des nanoparticules enrobées et il crée une surface fonctionnelle modifiable en fonction des applications souhaitées des nanoparticules. En effet, la surface de la silice est connue pour présenter un grand nombre de groupements OH en surface facilitant les interactions ultérieures avec les molécules organiques.

Peu de littérature existe au sujet d'agents tensio-actifs présentant un groupement phosphonate ou phosphate. Les agents tensio-actifs contenant des phosphonates pour les dispersions non polaires de ferrofluides incluent : phosphonates/phosphates alkyliques.²⁴ Des chercheurs ont comparé la stabilité de suspensions avec des acides phosphoniques tels que l'acide dodécylphosphonique (DDP), l'acide hexadécylphosphonique (HDP) à celle avec des acides gras tels que l'acide oléique et l'acide laurique. Les particules apparaissent mieux dispersées avec les acides gras.

Maintenant les molécules ne sont plus greffées à la surface des nanoparticules uniquement pour obtenir des suspensions stables, elles sont également utilisées pour apporter des nouvelles fonctions aux nanoparticules. Actuellement, cette fonctionnalisation est orientée vers des applications biomédicales. Elle permet d'assurer une biocompatibilité des nanoparticules (en particulier les molécules contenant des chaînes PEG), de les cibler vers des cellules cancéreuses, de traiter des cancers, de faire de l'imagerie...^{25,26,27,28} Cet aspect de la fonctionnalisation orienté vers les applications biomédicales est détaillé dans le chapitre IV de cette partie. La surface des nanoparticules est généralement modifiée au préalable par une couche de dextran ou de silice ou les deux.^{29,30,31} Dans ce dernier cas, leur préparation consiste dans un premier temps, en la synthèse d'une solution colloïdale de maghémite, suivie d'une modification de leur surface par le greffage de groupements aminopropylsilanes $(-O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ pour finalement les fonctionnaliser avec des macromolécules de dextran partiellement oxydés (Figure I.1). Des molécules bioactives, des phospholipides... sont maintenant de plus en plus souvent greffés via des groupements phosphonates car ceux-ci assurent un ancrage fort et stable des molécules à la surface des nanoparticules.^{32,33,34}

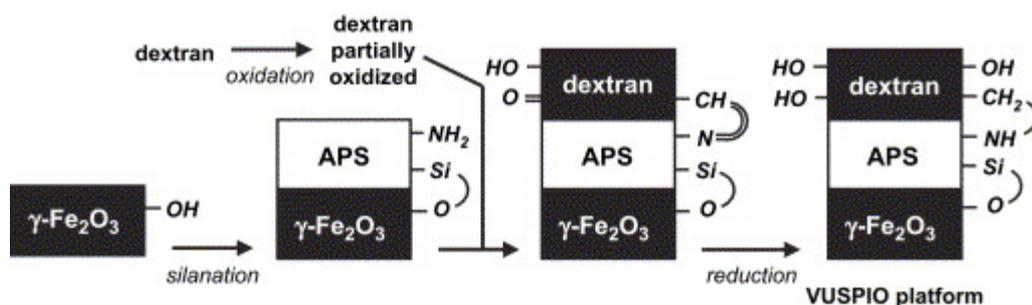


Figure I.1 Les différentes étapes de synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer de très petite taille (VUSPIO).³¹

I.1.2 Cas des phosphates et des molécules phosphonates

La grande affinité des ions à base de phosphore envers les métaux ou les (hydr)oxydes métalliques est largement exploitée dans de nombreuses applications industrielles. Le processus le plus répandu est la phosphatation des surfaces métalliques, pour assurer la protection des matériaux métalliques ferreux ou non ferreux contre la corrosion oxydante. Dans l'industrie de traitement des eaux, l'adsorption des phosphates par les (hydr)oxydes métalliques, principalement les hydroxydes de fer, s'est avérée être une méthode très efficace pour éliminer le phosphore des eaux usées.^{35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51} Parmi les nombreux travaux consacrés à ce problème, la plupart utilisent la goethite (α -FeOOH) comme matériau adsorbant. La goethite est un oxy-hydroxyde de fer cristallin très stable, généralement produit dans la nature, facile à synthétiser en laboratoire, et donc souvent employé comme solide modèle pour les études d'adsorption.

En ce qui concerne les oxydes de fer magnétiques, la plupart des études sur l'interaction entre le phosphate et ces oxydes a porté sur l'effet de la phosphatation sur les propriétés magnétiques des nanoparticules superparamagnétiques de maghémite (γ -Fe₂O₃) et sur les interactions magnétiques entre ces particules.^{52,53,54,55,56,57} La magnétite (Fe₃O₄) est de loin le matériau le moins utilisé pour ce type d'investigation et à notre connaissance, il n'y a eu jusqu'ici aucun travail consacré à la phosphatation de nanoparticules de magnétite non superparamagnétique.

L'adsorption de divers types d'ions à base de phosphore comme des molécules à base d'acide phosphonique a été étudié pour former des monocouches moléculaires auto-assemblées (SAMs : self assembled monolayers) à la surface d'oxydes métalliques. Les SAMs sont employées en tant que films protecteurs pour passiver les surfaces des métaux, comme inhibiteur de corrosion, promoteur d'adhérence, ou pour des applications biomédicales telles que l'adsorption de protéine, l'étude du comportement cellulaire, la reconnaissance biologique et le relargage de médicament.^{32,33,34,58,59,60,61,62,63,64,65,66} Le groupement phosphonate est

employé comme agent de couplage et assure un greffage covalent et un taux de recouvrement élevé des molécules organiques à la surface.

Cet aspect de greffage covalent et stable en milieu aqueux fait que la fonctionnalisation de nanoparticules d'oxyde par des molécules portant des groupements phosphonates se développent de plus en plus surtout pour des applications médicales.^{32,33,34}

I.2 Type de complexe de surface formé suivant l'agent de couplage phosphate, phosphonate ou carboxylate

Dans toutes les études d'adsorption ou de greffage mentionnées ci-dessus, le paramètre clé qui va conditionner la qualité de l'adsorption ou des films est la structure du complexe formé via le groupement phosphate/phosphonate à la surface du solide.

Actuellement tous les travaux rapportent que les phosphates adsorbés sur la goéthite forment des complexes de sphère interne où un ou deux atomes d'oxygène de l'anion phosphate sont liés directement à un ou deux atomes de fer de surface respectivement.^{45,46,67,68} Cependant, le mécanisme d'interaction des phosphates avec la surface des (hydr)oxydes de fer n'est pas clairement établi. De nombreux travaux rapportent la formation d'un complexe binucléaire (bidentate pontant) mais la nature mono-, bi- ou tri-nucléaire des complexes est toujours discutée dans les différentes études (Figure I.2). Un autre paramètre discuté est le degré de protonation des complexes mono- et bi-nucléaires de phosphate. Malheureusement, la spectroscopie infrarouge et les études RMN n'ont pas encore réussi à attribuer sans ambiguïté les différents pics observés aux différents types de complexe de phosphate.^{39,47,48,58,69,70,71,72,73,74,75,76,77}

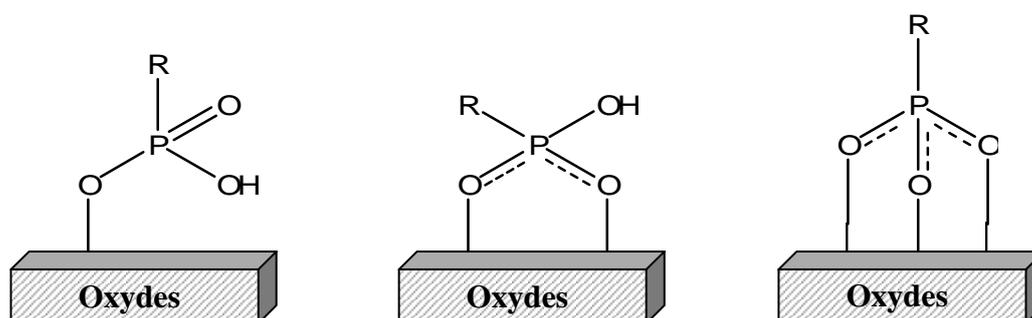


Figure I.2 Modes d'interaction des phosphates ou phosphonates avec la surface des oxydes.⁵⁸

En ce qui concerne les groupements carboxylate : quatre types de coordination avec la surface sont rapportés : électrostatique, monodentate, bidentate pontant et bidentate chelatant. Les complexes généralement observés sont des bidentates chelatant ou pontant (Figure I.3).

Le type de complexe de surface avec des molécules carboxylatées est généralement déterminé par spectroscopie infra-rouge.^{4,78,79,80,81,82} Les groupements carboxylate libres des acides carboxyliques présentent une bande à 1710 cm^{-1} et après adsorption cette bande disparaît et deux bandes asymétrique et symétrique ν_{COO^-} apparaissent confirmant la formation d'un complexe. La différence $\Delta\nu$ entre ces deux bandes permet d'identifier la nature du complexe.

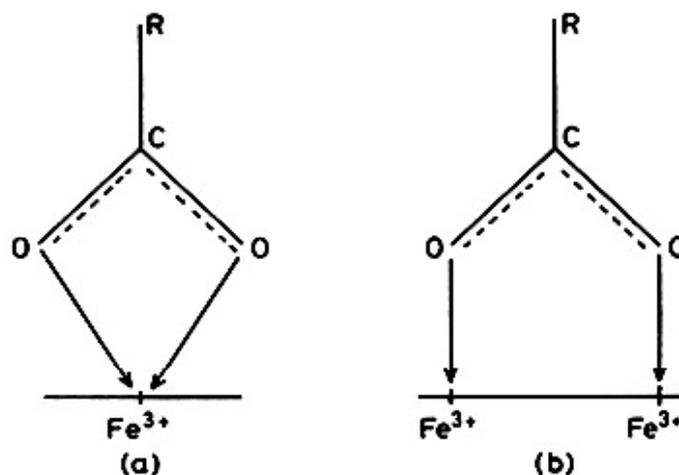


Figure I.3 Modes d'interaction du carboxylate avec la surface de la magnétite.⁷⁹

I.3 Influence du greffage sur les propriétés de nanoparticules d'oxyde de fer

I.3.1 Stabilité chimique de la magnétite

Les ions Fe^{2+} dans la magnétite sont très sensibles à l'oxydation et il a été observé que l'oxydation des ions Fe^{2+} diminue en présence de ligands organiques dans l'ordre suivant : perchlorate > fluorure > nitrate > chlorure > carbonate > sulfate > silicate > phosphate.⁸³

I.3.2 Stabilité thermique

Au cours d'un traitement thermique sous air, la magnétite se transforme tout d'abord en maghémite puis en hématite. Des études de stabilité en température sous air ont surtout été menées sur la maghémite et il est observé que la transition maghémite-hématite est décalée vers de plus haute température après greffage.^{18,54,84,85,86,87}

I.3.3 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des nanoparticules ont souvent été étudiées avec la présence d'un tensio actif à la surface des nanoparticules. D'une manière générale, l'aimantation à saturation des nanoparticules d'oxyde de fer notamment l'aimantation à saturation sont inférieures à celles des matériaux massifs.⁸⁸ Ce point est détaillé dans le chapitre I de la partie 1. L'origine de cette baisse d'aimantation n'est pas toujours clairement expliquée. Un « canting » des spins de surface est observé avec les nanoparticules superparamagnétiques de maghémite et est expliqué par la rupture des interactions d'échange due à une sous-coordination des ions de surface. Ce canting a été attribué suivant les auteurs, à des effets de taille et/ou de surface (le canting de spin augmente quand la taille diminue), à une couche superficielle magnétiquement désordonnée ou morte ou à des désordres structuraux dans la maghémite suivant les auteurs.^{18,26,53,89,90,91,92,93,94,95,96} Les propriétés magnétiques finales semblent en fait dépendre fortement du mode d'élaboration.

L'influence de la couche organique sur ce « canting » de spin est peu discutée.^{53,97,98,99,100} Un canting a été observé dans des nanoparticules de ferrite de nickel NiFe_2O_4 recouvertes d'acide oléique et a été, dans un premier temps, attribué aux interactions de surface avec les groupements carboxyliques. Des études complémentaires l'ont ensuite attribué à la microstructure des nanoparticules avec un coeur de spins alignés entouré d'une couche magnétiquement désordonnée. Une couche magnétique totalement désordonnée due à la formation d'un complexe de surface Fe-phosphate a été également observée à la surface de nanoparticules de maghémite phosphonatéés alors qu'avec des nanoparticules de maghémite sulfatéés aucun complexe de surface n'est identifié.^{53,55,57} Un plus grand désordre des spins des Fe^{3+} en site B est observé avec les nanoparticules de maghémite phosphatéés par comparaison avec celles de la maghémite nue.⁵³

Pour déterminer l'influence de ces divers paramètres sur les propriétés magnétiques, une caractérisation fine de la composition en volume et en surface des nanoparticules s'avère nécessaire et représentera un des objectifs de cette partie.

I.4 Généralités sur l'adsorption

De manière générale, l'adsorption se définit comme un processus résultant d'une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës. Il s'agit donc d'un phénomène de surface. Les ions et molécules absorbés ne deviennent en aucun cas partie intégrante de la structure du solide sur lequel elles viennent s'adsorber. Le terme « adsorption » ne précise pas la nature de la réaction entre le constituant adsorbé et la phase solide. Suivant la nature de la réaction d'adsorption et la proximité du contact entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante, on fera une distinction entre adsorption spécifique et non-spécifique (Figure I.4).

Dans le cas de l'adsorption spécifique, les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de type ionique ou covalent, et les complexes formés sont de type « sphère interne » (Figure I.4). Elle peut intervenir même si l'ion et la charge de surface sont de même signe, et il est possible que la quantité d'ion adsorbé excède la charge de surface du minéral, conduisant alors à une inversion de charge. Pour les anions plusieurs types d'adsorption peuvent être notés : Un échange de ligand résultant d'un échange entre l'ion hydroxyle et un anion (la formation de tels complexes est dépendante du pH, car liée à un relargage d'ion OH^- , et donc favorisée par des pH faibles) et la formation de complexe de surface de type S-L-M^{x+} avec M = ion métallique, L = ligand et S = cation de surface. Vu l'énergie d'activation plus élevée nécessaire pour ce genre de réactions, ces substances seront plus difficilement échangeables. Il s'agit par exemple de l'adsorption des phosphates sur les oxydes de fer ou sur les carbonates, de certains métaux lourds, des pesticides, etc...

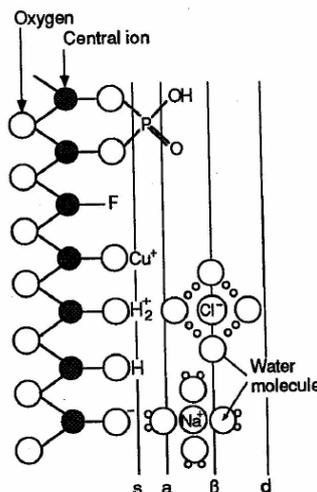


Figure I.4 Interprétation schématique d'adsorption sur une surface. Association avec des groupes hydroxyles (S), complexes de sphère interne (a), complexes de sphère externe (β), double couche diffuse (d).¹⁰¹

Dans le cas de l'adsorption non-spécifique, les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant sont essentiellement de type électrostatique. La substance adsorbée est présente soit sous forme de complexe hors sphère, soit dans une couche diffuse d'ions présents autour des particules solides mais pas en contact direct avec le solide (Figure I.4).

La formation d'un complexe hors sphère est due à des liaisons hydrogènes ou électrostatiques entre une particule et un ion restant entouré de molécules d'eau d'hydratation. Ces complexes interviennent sur la charge nette de surface. Dans le cas des complexes hors sphère, les molécules d'eau d'hydratation sont donc maintenues lors de la réaction d'adsorption et dans celui des complexes de sphère interne, les molécules d'eau d'hydratation sont exclues (Figure I.4). Les interactions de type sphère interne seront plus fortes que les interactions hors sphère.

Les charges électriques fixes et variables des solides, engendrent des propriétés électrostatiques à l'interface solide-liquide. Ces charges sont compensées par un nuage d'ions en solution qui se développe à proximité de la surface chargée. On appelle ce nuage, la double couche diffuse. Cette double couche diffuse aura bien évidemment une influence sur la mobilité des polluants ioniques. Les anions, les cations échangeables ou n'importe quelle molécule organique chargée, peuvent être présent dans la double couche diffuse. Ces ions sont retenus par des forces électrostatiques relativement faibles et sont donc facilement remis en solution lors des variations de la force ionique de la solution.

La charge de surface des oxydes est due à la présence de groupements hydroxyle, qui présentent un caractère amphotère (partie 1, chapitre III). La charge de surface peut être négative, nulle ou positive selon le pH de la solution et elle varie également avec la présence des complexes de sphères interne ou externe et d'ions dans la double couche diffuse. Selon le type de groupe fonctionnel (agent de couplage), la charge nette aura tendance à être positive (ou moins négative) pour des solutions acides, alors que pour des solutions basiques, la charge variable nette aura tendance à être négative (ou moins positive). Cette réactivité est à l'origine de l'adsorption de substances diverses à l'interface solide-liquide. En fonction du type d'adsorption, la réactivité globale des particules évolue. L'adsorption va donc avoir un impact sur la charge de surface des particules.

Les processus d'adsorption se décrivent au moyen d'isothermes d'adsorption reliant la concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg.L^{-1}) (la quantité non adsorbée) et la quantité (q) adsorbée sur la phase solide (mg.g^{-1}) à température constante. On distingue 4 grands types d'isothermes : S, L, H et C (Figure I.5).

- L'isotherme en S est caractérisée par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance considérée en solution. Elle traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée.
- Les isothermes en L sont caractérisées par une pente qui décroît en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est le résultat d'une affinité relativement haute de la phase solide pour la substance adsorbée, couplée avec une diminution du nombre de sites adsorbants.
- La courbe H est une version extrême de la courbe L traduisant une très grande affinité de la phase solide pour la substance adsorbée.
- La courbe C (linéaire) est caractérisée par une pente constante quelle que soit la concentration de l'espèce considérée jusqu'au maximum d'adsorption. Ce type d'isotherme peut être produit, soit par une répartition constante de la substance entre la région interfaciale et externe, soit par une croissance proportionnelle du nombre de sites adsorbants avec la concentration de l'adsorbat.

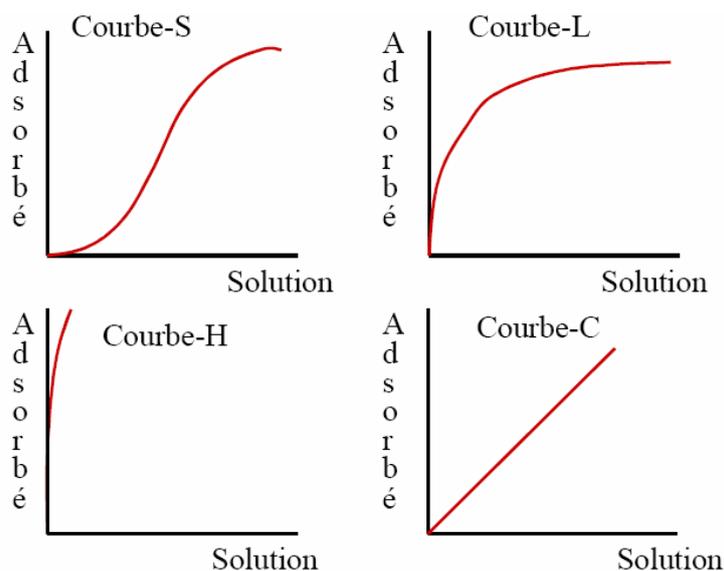


Figure I.5 Représentation des différents types d'isothermes.¹⁰¹

L'isotherme en L est de loin le plus répandu dans la littérature de la chimie des oxydes.

Chapitre II

Etude de la phosphatation des nanoparticules à base de magnétite

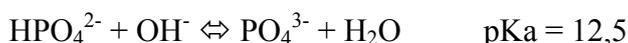
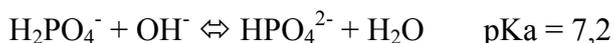
L'objet de ce chapitre est d'étudier les mécanismes d'interaction de l'acide orthophosphorique à la surface des nanoparticules d'oxydes de fer magnétique, d'essayer de déterminer le type de complexe de surface, l'effet de phosphatation sur les propriétés des oxydes spinelles, et d'évaluer l'application potentielle des nanoparticules à base de magnétite pour l'élimination de déchets à base de phosphore dans le traitement de l'eau. Les nanoparticules de magnétite ($\text{Fe}_{2,95}\text{O}_4$) avec une taille de grain moyenne de 39 nm ont été phosphatées et elles ont été caractérisées par diverses techniques telles que des mesures électrophorétiques (potentiel zéta en fonction du pH), la diffraction de rayon X, la spectrométrie Mössbauer, la photoémission X (XPS), la spectroscopie infrarouge, les microscopies électroniques à balayage et à transmission et des mesures magnétiques.

II.1 Etude de l'adsorption des phosphates à la surface des nanoparticules

II.1.1 Conditions expérimentales

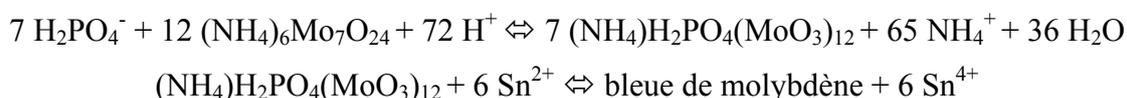
Des suspensions sont préparées en plaçant 50 mg de nanoparticules d'oxyde de fer de 39 nm dans 48 ml d'eau ultra pure désoxygénée. Cette solution est ensuite passée aux ultrasons pendant 10 minutes pour favoriser la dispersion des particules. La phosphatation est réalisée en ajoutant une solution d'acide orthophosphorique. Comme l'on souhaite pouvoir maintenir le pH à 3 pendant cette étape et que la phosphatation est très rapide, des expériences préliminaires ont été menées pour déterminer la quantité de base ou d'acide à ajouter pour maintenir le pH proche de 3. Ainsi généralement 1 à 2 gouttes d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'acide chlorhydrique (HCl) sont ajoutées suivi de l'injection rapide de 2 ml d'une solution aqueuse d'acide orthophosphorique à différentes concentrations. Les flacons de 100 ml sont bien fermés pour éviter toute perte d'eau par évaporation et sont mis sous agitation mécanique pendant 24 heures. Une fois la totalité de l'acide ajoutée, le pH des solutions est généralement égal à 3 et reste à cette valeur pendant les 24 heures d'agitation.

L'ion phosphate peut se trouver dans trois états de protonation :



Par conséquent lors de cette étape de phosphatation, l'ion phosphate en solution est H_2PO_4^- .

Après les 24 heures d'agitation mécanique, le surnageant est recueilli à l'aide d'un aimant de 3,4 Tesla (Figure II.1) ou par centrifugation des suspensions à température ambiante pendant 10 minutes à 10000 rpm. Les nanoparticules phosphatées sont lavées trois fois avec de l'eau ultra pure désoxygénée puis une fois avec de l'éthanol absolu, pour assurer l'élimination des ions phosphate qui seraient liés par liaison hydrogène aux phosphates de la monocouche. Les nanoparticules phosphatées sont séchées sous vide à la température ambiante pendant 12 heures. Les eaux de lavage sont récupérées et la quantité de phosphate dans ces eaux et dans le surnageant est déterminée par spectrométrie UV par la méthode du « bleu de molybdène » (limite de détection est de 0,003 mg de phosphore par litre (P-mg.L^{-1})).¹⁰² Dans cette méthode, le réactif de molybdène $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ réagit avec l'acide phosphorique pour former l'acide molybdophosphorique qui est ensuite réduit par les ions d'étain pour former un complexe de molybdène fortement coloré en bleu suivant les réactions suivantes :



Cette analyse est détaillée dans l'annexe 3. La connaissance de la quantité d'acide orthophosphorique dans le surnageant, donc non greffé, permet de déduire la quantité d'acide orthophosphorique adsorbée à la surface de nos nanoparticules. Des analyses complémentaires par ICP-AES ont été aussi effectuées pour confirmer l'allure des courbes obtenues.

Des mesures d'adsorption ont été réalisées à $\text{pH} = 3$ en faisant varier la concentration initiale de 3,09 à 1549,5 P-mg.L^{-1} . L'influence du pH sur l'adsorption des phosphates a été évaluée en étudiant l'adsorption du phosphate en fonction du pH dans une solution de concentration initiale 15,5 P-mg.L^{-1} .

La dissolution possible de la magnétite lors des expériences d'adsorption ($\text{pH} = 3$, H_3PO_4) a été vérifiée en analysant la quantité de fer passée en solution après trois jours mise en suspension. Seulement 0,02 % de fer ont été dissous contre 2 % à ce même pH sans acide

orthophosphorique. Ceci montre que la phosphatation, comme prévu, inhibe la dissolution de la magnétite.



Figure II.1 Suspension colloïdale des nanoparticules phosphatées après 24 heures d'agitation mécanique (à gauche) et sédimentation de ces dernières sur un aimant de 3,4 Tesla (à droite).

II.1.2 Isothermes d'adsorption de l'acide orthophosphorique sur les particules à base de magnétite

a. Isotherme d'adsorption à pH = 3

Les processus d'adsorption se décrivent au moyen d'isothermes d'adsorption reliant la concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg.L^{-1}) et la quantité (q) adsorbée sur la phase solide (mg.g^{-1}) à température constante. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.1.

Echantillons	Concentration Initiale (C_i) (P-mg.L^{-1})	Concentration à l'équilibre (C_f) (P-mg.L^{-1})	Quantités adsorbées (P-mg.g^{-1})
P1	3,099±0,02	1,042±0,01	2,057±0,061
P2	6,198±0,05	3,456±0,01	2,742±0,082
P3	9,297±0,05	6,422±0,03	2,875±0,086
P4	12,396±0,06	8,813±0,04	3,583±0,107
P5	15,495±0,08	11,868±0,06	3,627±0,108
P6	30,99±0,16	27,09±0,14	3,9±0,117
P7	154,35±0,77	150,35±0,75	4,6±0,132
P8	309,9±1,55	304,7±1,52	5,2±0,156
P9	774,75±3,37	769,47±3,35	5,28±0,158
P10	1549,5±7,75	1544,3±7,72	5,2±0,156

Tableau II.1 Concentrations initiales et à l'équilibre en phosphore [mg.L^{-1}] et quantité de phosphore adsorbée pour 1g de magnétite à pH = 3.

L'isotherme d'adsorption du phosphate à la surface de nanoparticules de la magnétite à pH = 3 en fonction de la concentration initiale et de la concentration à l'équilibre apparaît sur la Figure II.2. L'allure de la courbe est de type L, signature d'une affinité importante du phosphate pour la surface des nanoparticules. À ce pH, la surface de la magnétite est chargée positivement comme l'indique la courbe de potentiel zêta en fonction du pH rappelée dans le chapitre III partie I. L'attraction électrostatique entre la surface des nanoparticules chargée positivement et le phosphate chargé négativement a lieu favorisant l'adsorption du phosphate.

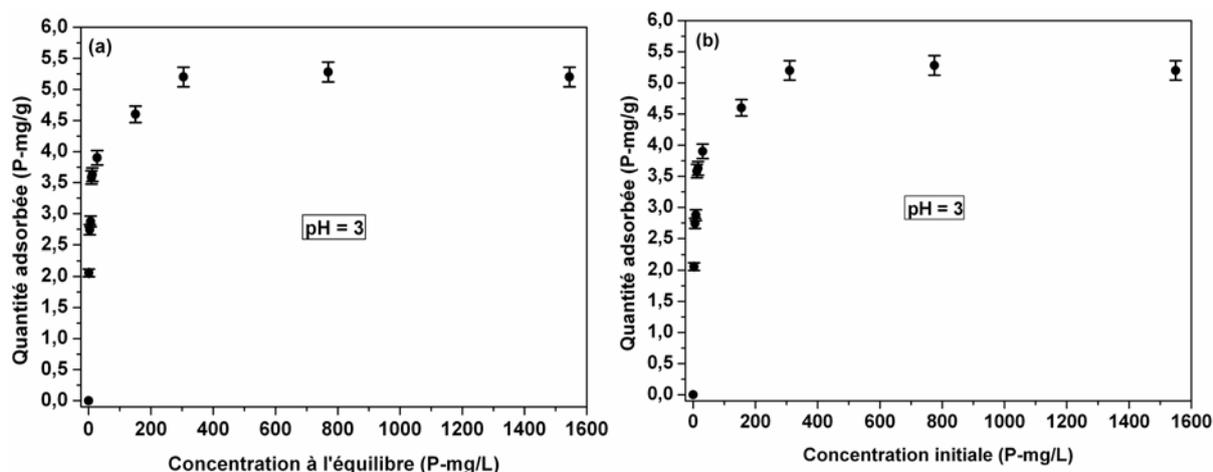


Figure II.2 Isotherme d'adsorption de l'acide orthophosphorique sur la magnétite à pH = 3 en fonction de la concentration à l'équilibre (a) et la concentration initiale (b).

L'isotherme d'adsorption présente un palier pour des concentrations d'équilibre en phosphate supérieures à 300 P-mg.L⁻¹. Ce comportement est en faveur de l'adsorption d'une monocouche à la surface des nanoparticules. D'ailleurs une procédure de lavage a été mise au point pour limiter l'adsorption d'une deuxième couche par des liaisons hydrogènes.

Le seuil d'adsorption est atteint pour des concentrations d'équilibre en phosphate supérieures à 300 P-mg.L⁻¹ (Figure II.2). La quantité maximale adsorbée est de 5,2 P-mg.g⁻¹, en d'autres termes de 0,168 P-mmol.g⁻¹ ou 5,4 P- μ mol.m⁻² ou 3,26 P-molécules.nm⁻². La capacité d'adsorption des nanoparticules de magnétite est similaire à celles obtenues avec la goethite (5,48; 24; 6,47; 8,68 P-mg.g⁻¹),^{45,46,50,67} la ferrihydrite (12,9 - 42,84 P-mg.g⁻¹),^{39,50} l'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃) (35 P-mg.g⁻¹)⁵⁰ et l'hématite (5,3 P-mg.g⁻¹).^{51,103} L'adsorption la plus élevée a été observée avec l'akaganeite (59,6 P-mg.g⁻¹),¹⁰⁴ en raison de sa structure « tunnel ». Néanmoins, les valeurs données dans la littérature sont souvent en P-mg.g⁻¹ ou μ mol.g⁻¹ alors que les valeurs les plus pertinentes devraient être celles qui prennent en compte la surface spécifique du solide utilisé. Pour les comparer aux valeurs que nous avons obtenues, nous les avons recalculées en P.nm⁻² (molécules de Phosphate par nm⁻²) à

partir des valeurs de surface spécifique. Comme on peut le constater dans le tableau II.2, la capacité d'adsorption en phosphate de nos nanoparticules est soit équivalente, soit supérieure à celle de certains adsorbants.

Echantillons	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	pH	Quantités adsorbées (P.nm ⁻²)
Ferrihydrite ³⁹	260	4	1,08
Goethite ⁴⁵	70,8	4,5	1,5
Goethite ⁵⁰	76	7,1	1,65
Ferrihydrite ⁵⁰	264	7,1	3,15
Hydroxyde d'aluminium ⁵⁰	252	7,1	2,7
Mélange d'oxyde ⁵¹	47,9	3,2	3,5
Goethite monocouche ⁶⁷	55,7	2,5	3,02
Akaganeite pure ¹⁰⁴	230,9	7	3,50
Notre étude	31	3	3,25

Tableau II.2 Surface spécifique, pH réactionnel et quantités de phosphate adsorbées par nm² pour différents (hydr)oxydes.

b. Isotherme d'adsorption en fonction du pH

Les quantités de phosphate adsorbées à partir d'une solution de concentration initiale égale à 15,5 P-mg.L⁻¹ sont présentées sur la figure II.3 à différents pH. L'allure de la courbe montre une diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation du pH. Ce phénomène a déjà été observé lors d'expériences similaires avec la goethite,^{39,47,58} et la ferrihydrite.^{39,50} Il s'explique par la variation de la charge de surface des nanoparticules avec le pH, illustrée sur la courbe de potentiel zéta en fonction du pH (chapitre III partie I). En effet, quand le pH augmente, la surface de la magnétite se charge progressivement négativement et il en résulte des interactions de répulsion entre les anions phosphate et la surface de la nanoparticule, ce qui limite l'adsorption des phosphates.¹⁰⁵

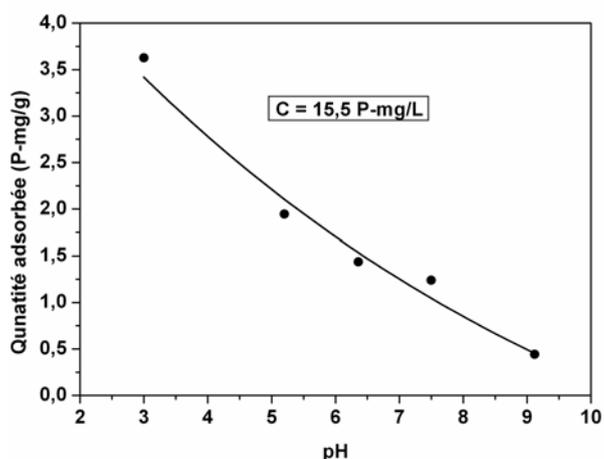


Figure II.3 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour une concentration donnée (15,5 P-mg.g⁻¹).

c. Cycle de désorption-adsorption

Pour envisager l'utilisation de ces nanoparticules d'oxyde magnétique comme adsorbant, il faut bien sûr considérer leur capacité d'adsorption mais également leur capacité de désorption et la faisabilité de cycle d'adsorption/désorption. La désorption des phosphates a été étudiée sur des particules phosphatées (idem à P7, 4,6 P-mg.g⁻¹) par mise en contact avec une solution aqueuse de NaOH 1M. 90 % des phosphates ont été désorbés. Lors du deuxième cycle d'adsorption, la quantité adsorbée diminue légèrement autour de 3,5 P-mg.g⁻¹ et reste autour de cette valeur lors des cycles suivants (Figure II.4).

Les diffractogrammes RX après les cycles de désorption-adsorption donnés dans la figure II.5 sont indexés uniquement par les raies de la magnétite. Le paramètre de maille calculé à partir des DRX et la taille moyenne des particules ne sont pas modifiés lors de ces cycles, suggérant une conservation des caractéristiques des nanoparticules de 39 nm.

Des expériences similaires réalisées sur la goethite ont démontré un mauvais comportement de la goethite (13 - 14 %) en comparaison avec l'akaganeite (67 %) dans des cycles d'adsorption/désorption. Cette basse capacité de désorption de la goethite a été également confirmée par Zeng *et al.*⁵¹ Ainsi, bien que les nanoparticules d'oxyde de fer de 39 nm soient un peu moins prometteuses en terme de quantités absorbées que l'akaganeite à structure microporeuse (β -FeOOH),⁴⁶ elles représentent néanmoins un adsorbant de phosphate intéressant en raison de la quantité adsorbée, semblable à celle de l'adsorbant de référence qu'est la goethite, et de la stabilité chimique pendant les cycles de désorption-sorption. De plus, les nanoparticules peuvent être extraites par application d'un champ magnétique ce qui facilitera leur utilisation au cours des cycles d'adsorption/désorption.

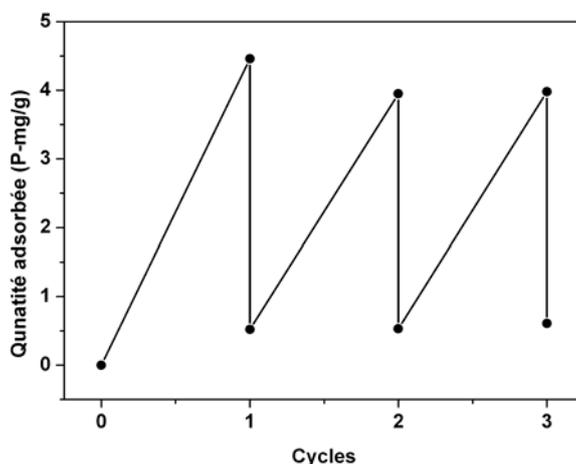


Figure II.4 Cycles d'adsorption-désorption à concentration initiale de phosphore de 154,35 P-mg.L⁻¹ pour l'étape d'adsorption et NaOH 1M pour l'étape de désorption.

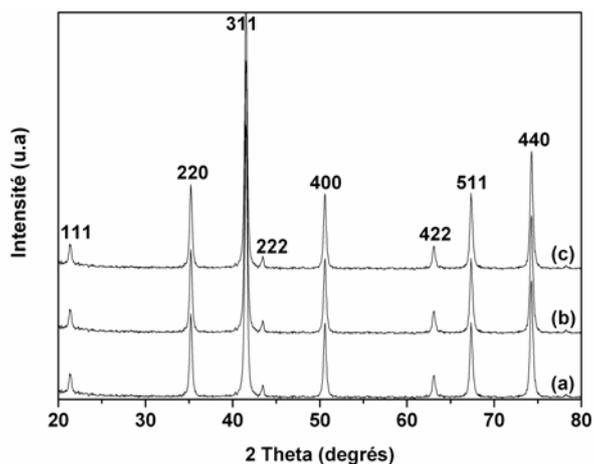


Figure II.5 DRX des nanoparticules avant l'étape de désorption (a), après la première désorption (b) et à la fin du troisième cycle (c).

II.1.3 Taux de greffage et densité des sites de surface

L'adsorption de phosphate est généralement supposée se produire par interaction électrostatique entre les sites Fe-OH_2^+ et les anions phosphate, ou par échange de ligand où un oxygène du phosphate va remplacer un oxygène d'un groupement hydroxyle présent à la surface des particules.^{45,46,67} Au seuil d'adsorption, la quantité de phosphate en surface est d'une molécule de phosphate pour $0,31 \text{ nm}^2$. Sachant que la surface d'une molécule de phosphate est de $0,24 \text{ nm}^2$, le taux de recouvrement est alors de 78 % avec 3,3 molécules de phosphate par nm^2 .

Cette dernière valeur doit être comparée à la densité de sites ionisables présents à la surface des nanoparticules, qui a été calculée dans le chapitre III de la partie 1. Pour rappel : comme tous les oxydes, la magnétite et la maghémite sont des solides à caractère amphotère, qui développent des charges de surface par déprotonation ou protonation de leurs sites $\equiv\text{FeOH}$ de surface. Cependant, tous les OH de surface ne sont pas équivalents et généralement moins de 20 % de ces sites sont ionisables. Le nombre de sites actifs ou ionisables à la surface des nanoparticules de 39 nm a été évalué à partir des titrages acido-basiques à $2,2 \text{ sites.nm}^{-2}$. Comme on peut le constater, ce nombre de sites est inférieur au nombre de molécules de phosphate adsorbées à la surface de nos particules. Cela signifie que quel que soit le type de liaison, c.-à-d. mono, bi ou tri-nucléaire, la phosphatation fait intervenir aussi des sites non ionisables. Les mesures de potentiel zêta réalisées sur un lot de nanoparticules phosphatées à différentes forces ioniques nous montrent un décalage de la courbe de potentiel zêta vers les pH acides avec un point isoélectrique d'environ 4,5 (Figure II.6a). Ce décalage est dû à la phosphatation de la surface et à la neutralisation des Fe-OH_2^+ par les anions phosphate.

La Figure II.6b nous montre une diminution du potentiel zêta à pH = 3 qui varie de 40 mV avant à 20 mV après l'étape de phosphatation. Ainsi, la surface reste toujours chargée positivement, prouvant que tous les sites Fe-OH_2^+ n'ont pas été impliqués dans la formation du phosphate de surface.^{45,67} On peut conclure que dans nos conditions expérimentales à pH = 3, les phosphates sous la forme de H_2PO_4^- interagissent avec deux types de sites de surface, ceux chargés positivement (Fe-OH_2^+) et les hydroxyles pour former un complexe de phosphate.^{58,106,107} Les études décrites dans la suite ont eu pour but d'identifier le type de complexe de phosphate formé en surface.

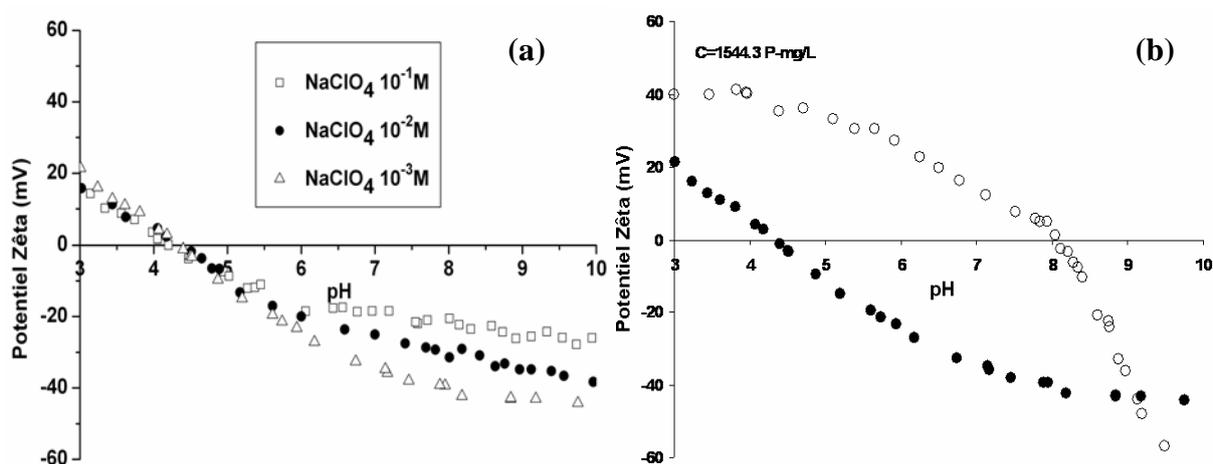


Figure II.6 Évolution du potentiel zêta en fonction du pH et à différentes forces ioniques d'une suspension de nanoparticules phosphatées (P10) (a) et évolution du potentiel zêta en fonction du pH à une même force ionique pour les nanoparticules avant (cercle vide ○) et après phosphatation (cercle plein ●) (b).

II.2. Caractérisation du complexe de surface

II.2.1. Spectroscopie infra-rouge

La figure II.7 montre les spectres IR des nanoparticules avant et après phosphatation, en comparaison avec celui de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La forte bande d'absorption autour de 580 cm^{-1} est caractéristique des bandes de Fe-O de la magnétite. La large bande de vibration entre $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ est associée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle (eau physisorbée), alors que ceux à 1621 cm^{-1} sont associés aux vibrations de déformation des groupements hydroxyle (eau chimisorbée). La diminution de l'intensité des bandes attribuées aux hydroxyles après phosphatation, confirme l'hypothèse d'une réaction entre les anions phosphate et les groupements hydroxyle présents à la surface des particules.^{58,107,108}

Une autre large bande attribuée aux bandes d'élongation P-O apparaît entre 900 et 1200 cm^{-1} . Une déconvolution de cette zone a été effectuée en considérant des profils gaussiens et un bruit de fond linéaire. Trois contributions centrées à 1110 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} ,

962 cm^{-1} et une quatrième de faible intensité vers 816 cm^{-1} ont ainsi été mises en évidence (Figure II.7).

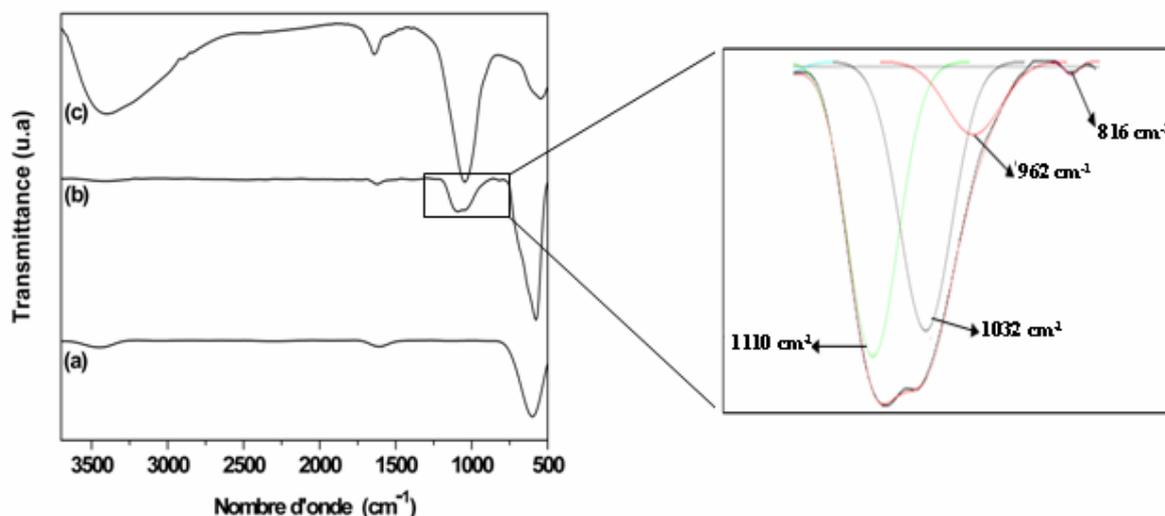


Figure II.7 Spectre IR des particules avant (a) et après phosphatation (P10) (b), FePO_4 commercial (c) et déconvolution de la bande attribuée au complexe phosphate-fer à la surface des particules.

Plusieurs études menées sur la phosphatation de l'hématite, de la goéthite, de la maghémite et de l'oxyde de titane ont montré des bandes similaires dans la zone 900 - 1200 cm^{-1} .^{39,47,54,58,70} Pour ces auteurs, la présence de bandes d'absorption dans la zone 900 - 1000 cm^{-1} serait caractéristique des bandes P-OH, la bande P=O se situant autour 1200 - 1250 cm^{-1} . Les bandes P-O sont souvent identifiées à 1070 - 1080, 1045, 1024 et 998 cm^{-1} (dans la zone 990 - 1100 cm^{-1}).^{39,58,69,70,71} Les principaux résultats de spectroscopie IR obtenus avec des oxydes métalliques fonctionnalisés par des acides phosphoriques ou phosphoniques sont donnés dans le Tableau II.3. Ces résultats montrent qu'il n'est pas aisé d'attribuer les bandes à un complexe donné. En effet la densité électronique autour du phosphore a une très grande influence sur la position des bandes, une forte liaison P-O conduit à un décalage de la bande correspondante vers des fréquences plus élevées.⁷² De ce fait, on peut donc observer de grandes différences de position ou de nombres de bandes suivant le pH et la densité d'adsorption de molécules de phosphate.^{47,73,74,75,76,77}

Les résultats donnés dans le Tableau II.3 et en particulier dans les références^{47,70,72,76,77} montrent qu'à bas pH et pour un taux de greffage élevé, le complexe favorisé est de type bidentate pontant et protoné (binucléaire). Ensuite quand le pH augmente un complexe monodentate protoné se forme, puis un complexe monodentate non protoné pour des pH très basiques. La quantité de ces complexes dépend du taux de greffage et peuvent être présents simultanément à la surface. Le degré de protonation serait beaucoup plus important à bas

pH.^{47,108,72} Ainsi à partir de ces analyses IR *in-situ*, il apparaît que le complexe majoritaire de surface à bas pH est un complexe de phosphate binucléaire (bidentate pontant). (Nos analyses IR ont été conduites *ex-situ* dans le KBr mais généralement les résultats obtenus sont similaires, un décalage des bandes peut être observé dû au faible taux d'hydratation en comparaison avec les analyses ATR en solution.).

Pour établir la formation de ce complexe dans nos conditions de travail, nous avons considéré les quatre bandes identifiées à 816, 962, 1032 et $1110 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Généralement la symétrie du complexe adsorbé est déterminée par le nombre de bandes ν_3 et/ou par la présence ou l'absence de la vibration ν_1 et par la comparaison avec les spectres IR réalisés sur les espèces phosphate en milieu aqueux à différent pH (Références : ^{39,47,70,72,76}, Tableau II.3).

Nous avons donc mené des caractérisations IR en ATR sur des solutions aqueuses d'acide orthophosphorique à différent pH (Figure II.8). La symétrie et les bandes de ces espèces sont en bon accord avec celles trouvées par Tjedor-Tjedor et Anderson,⁷⁰ Elzinga et Sparks,⁷⁶ Aray et Sparks³⁹ et Persson *et al.*⁷² La bande d'élongation ν_3 triplement dégénérée est observée à 1110, 1032 et 962 cm^{-1} tandis que la bande d'élongation ν_1 non-dégénérée est observée à 816 cm^{-1} , indiquant que le phosphate à la surface de la magnétite est de symétrie de type C_{2v} ou d'ordre inférieur. Cette symétrie est en accord avec celle du phosphate présent en milieu aqueux au pH de la phosphatation (pH = 3).

Considérant que le complexe de surface est bidentate pontant à ce pH, les complexes possibles sont $(\text{FeO})_2(\text{PO})(\text{OH})$, $(\text{FeO})_2\text{P}(\text{OH})_2$ et $(\text{FeO})(\text{PO})(\text{OH})_2$. Le complexe $(\text{FeO})(\text{PO})(\text{OH})_2$ devrait conduire à un spectre IR dans lequel la bande d'absorption attribuée au mode de vibration P=O apparaît à une fréquence beaucoup plus élevée que 1110 cm^{-1} comme cela est observé dans le spectre de H_3PO_4 à pH = 1,9 (Figure II.8) et en raison de la présence concurrentielle dans la structure des groupements P=O et OH.⁷⁰ La position de la bande à 1110 cm^{-1} est donc en faveur d'un complexe monoprotone si une liaison P=O existe dans le complexe. Ainsi le complexe de surface est probablement de type bidentate pontant. Les intensités élevées des bandes à 1110 et 1032 cm^{-1} , attribuées généralement aux liaisons P=O et Fe-O-P, sont en faveur d'un complexe de type $(\text{FeO})_2(\text{PO})(\text{OH})$. Ce qui est d'ailleurs confirmé par la comparaison des spectres IR de la magnétite phosphatée et du composé commercial $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. D'ailleurs les positions de nos quatre pics sont dans la même gamme de fréquences IR calculées par Kowon et Kubicki⁷⁷ pour un complexe bidentate pontant monoprotone : 879, 950, 989, 1032, 1113 cm^{-1} . Par conséquent, ces considérations à

partir des spectres IR et le fait que H_2PO_4^- soit l'espèce prédominante à $\text{pH} = 3$ sont en faveur du complexe bidentate pontant monoprotoné schématisé sur la Figure II.9.

Conditions expérimentales	Complexe de phosphate	Fréquences (cm^{-1})
ATR-FITR Adsorption du phosphate sur l'hématite. ⁷⁶	à bas pH : Complexe Binucléaire	964, 1007, 1117
	pH intermédiaire $(\text{FeO})(\text{OH})\text{PO}_2$	936, 1030, 1075
	à pH élevé: FeOPO_3	960, 1040, 1085
ATR-IR Adsorption du phosphate sur la goethite. ⁴⁷	$(\text{FeO})_2\text{PO}_2$	952, 1047, 1092
	$(\text{FeO})_2(\text{OH})\text{PO}$	933, 1012, 1122
DRIFT, Adsorption du phosphate sur la goethite. ⁷²	$(\text{FeO})(\text{OH})_2\text{PO}$ à $\text{pH}=3$	1178 ($\nu(\text{P}=\text{O})$), 1001 ($\nu(\text{P}-\text{OH})$), 876 ($\nu(\text{P}-\text{OH})$)
FITR, Adsorption de l'acide Methylphosphonique sur la goethite. ⁷⁴	$\text{FeO}(\text{PO})\text{OH}(\text{CH}_3)^{x-1}$	1108 ($\nu(\text{P}=\text{O})$), 992 ($\nu(\text{P}-\text{OH})$), 974 ($\nu(\text{P}-\text{OFe})$)
	$(\text{FeO})_2\text{PO}(\text{CH}_3)^{2(x-1)}$ $\text{pH}=3,5$ à 8	1095 ($\nu(\text{P}=\text{O})$), 1011 ($\nu(\text{P}-\text{OFe})$), 983 ($\nu(\text{P}-\text{OFe})$)
Adsorption du phosphate sur la maghémite. ⁵⁴	Complexes Mono - ou Binucléaire.	Une large bande centrée à 1060
DRIFT, Adsorption de l'acidediphenylphosphinique sur l'oxyde de titane. ⁵⁸	Complexe binucléaire de phosphinate	998, 1024, 1045, 1070
FITR, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ commercial FITR, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ synthétisé. ^{71,77}		Une large bande centrée à 1050 990, 1023, 1048, 1085
FITR, Adsorption du phosphate et de l'acide phenyl phosphonique sur ZrO_2 et TiO_2 . ⁴⁹	Complexe trinucléaire	Disparition des bandes à 940 ($\nu(\text{P}-\text{OH})$), 1220 ($\nu(\text{P}=\text{O})$) après greffage.
ATR-IR, Adsorption de phosphate sur la goethite. ¹⁰⁸	$(\text{FeO})_2(\text{OH})\text{PO}$ ou $(\text{FeO})(\text{OH})_2\text{PO}$	1123 ($\text{P}=\text{O}$), 1006($\text{P}-\text{O}-\text{Fe}$), 982 ($\text{P}-\text{O}-\text{Fe}$ or $\text{P}-\text{OH}$)
	$(\text{FeO})_2\text{PO}_2$ ou $(\text{FeO})(\text{OH})\text{PO}_2$	1044 ($\text{P}-\text{O}$), 1096($\text{P}-\text{O}$)
	FeOPO_3	1001($\text{P}-\text{O}$), 1025($\text{P}-\text{O} / \text{P}-\text{O}-\text{Fe}$)
	H_3PO_4	890 ($\text{P}-\text{OH}$), 1006 ($\text{P}-\text{OH}$), 1174 ($\text{P}=\text{O}$)
	H_2PO_4^-	874 ($\text{P}-\text{OH}$), 940 ($\text{P}-\text{OH}$), 1075($\text{P}-\text{O}$), 1155 ($\text{P}-\text{O}$)
	HPO_4^{2-}	847 ($\text{P}-\text{OH}$), 989($\text{P}-\text{O}$), 1077 ($\text{P}-\text{O}$)
	PO_4^{3-}	1006 ($\text{P}-\text{O}$)
ATR-IR, H_3PO_4 at $\text{pH}= 1,9$	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{C}_{3v})$	1003; 1072; 1175
ATR-IR, H_3PO_4 at $\text{pH}=3,7$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{C}_{2v})$	937; 1076; 1153
ATR-IR, H_3PO_4 at $\text{pH}=7,6$	$\text{HPO}_4^{2-} (\text{C}_{3v})$	989; 1076
ATR-IR, H_3PO_4 at $\text{pH}=12,7$	$\text{PO}_4^{3-} (\text{Th})$	1001

Tableau II.3. Positions des bandes d'absorption IR données dans la littérature pour des phosphates ou phosphonates adsorbés à la surface d'oxydes métalliques.

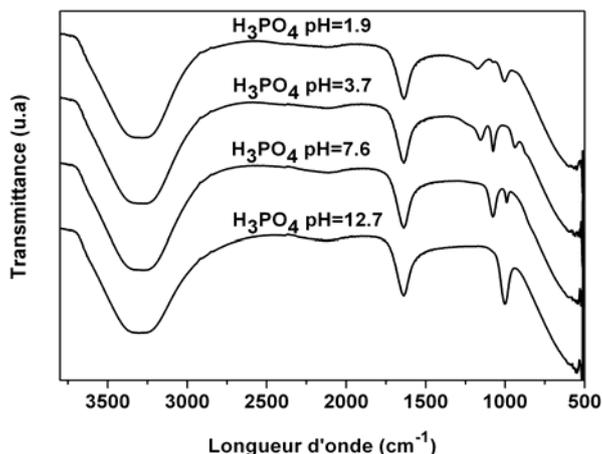


Figure II.8 Spectres IR (ATR) de solutions aqueuses d'acide orthophosphorique à différents pH.

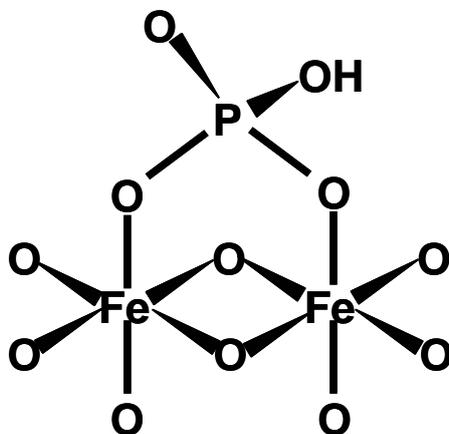


Figure II.9 Schéma représentant l'interaction entre l'anion phosphate et la surface des particules.

II.2.2 Photoémission X (XPS)

Pour mieux analyser les propriétés de surface, des analyses XPS ont été effectuées. Les spectres XPS Fe 2p de la magnétite avant et après phosphatation et ceux des composés commerciaux $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et FeO ont été comparés (Figure II.10). Comme on l'a déjà montré dans le chapitre précédent, il est possible de distinguer les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} par XPS.

En effet, quand les ions Fe^{2+} sont présents à la surface, le pic satellite $2p_{3/2}$ autour de 719 eV caractéristique des ions Fe^{3+} disparaît en raison de l'élargissement des pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ (dû à la contribution des pics de Fe^{2+}) et de la présence du pic satellite de Fe^{2+} vers 716 eV.^{39,107,108,70,109,110,111,112} La présence de Fe^{2+} à la surface de nos particules est confirmée par l'absence quasi-totale du pic satellite autour de 719 eV entre les deux pics principaux Fe $2p_{3/2}$ et Fe $2p_{1/2}$, la présence d'un faible épaulement vers les 709 eV et par comparaison avec les pics Fe 2p du monoxyde de fer commercial (FeO) et ceux du phosphate de fer commercial

($\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) contenant seulement des ions de fer trivalent (Fe^{3+}). D'ailleurs, le pic Fe 2p_{3/2} est centré à 710,6 eV pour FeO et 712,3 eV pour $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et sa valeur est intermédiaire pour la magnétite : 710,8 eV. Après phosphatation, la bande Fe 2p_{3/2} des particules phosphatées à différents taux de phosphatation est située à 710,8, 711,0, eV 711,3 pour respectivement P1, P6 et P10. Cette position est proche de celle des particules de départ avec un léger déplacement vers celle de Fe^{3+} . Ces observations prouvent que des ions Fe^{2+} sont encore présents à la surface des nanoparticules phosphatées mais montrent aussi que la quantité d'ions Fe^{3+} augmente avec le taux de phosphatation.

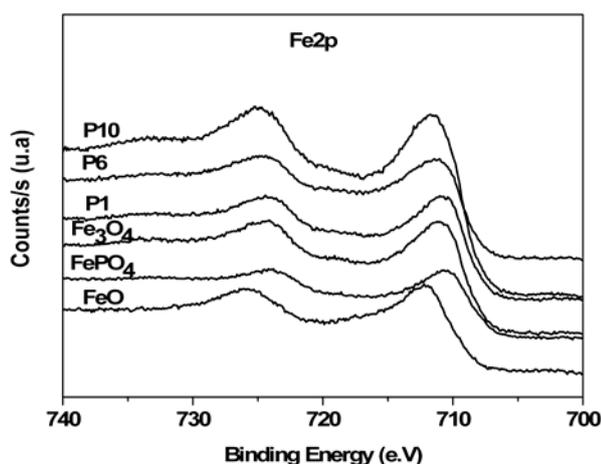


Figure II.10 Comparaison des spectres XPS de la région Fe2p.

Le signal P2p ne présente pas un très bon rapport signal sur bruit (Figure II.11). Le signal P2p est la contribution de deux composantes P 2p_{1/2} et 2p_{3/2}, mais leur faible séparation théorique en énergie (0,9 eV) fait que le signal de P2p est souvent assimilé à un seul pic. L'énergie de liaison du phosphore dans les nanoparticules phosphatées ainsi que celle des échantillons commerciaux de P_2O_5 et FePO_4 sont données dans le Tableau II.4. Les énergies de liaison de ces derniers composés sont en bon accord avec celles données dans la littérature.^{113,114} L'énergie de liaison du phosphore dans les particules phosphatées est de 133,6 eV quel que soit le taux de phosphatation (Figure II.11). Ces valeurs sont en parfait accord avec celles rapportées par Nooney *et al.*¹⁰³ pour la phosphatation de l'hématite et sont inférieures à celles de P_2O_5 et FePO_4 signifiant que la densité électronique autour des atomes de phosphore est plus élevée dans les particules phosphatées.

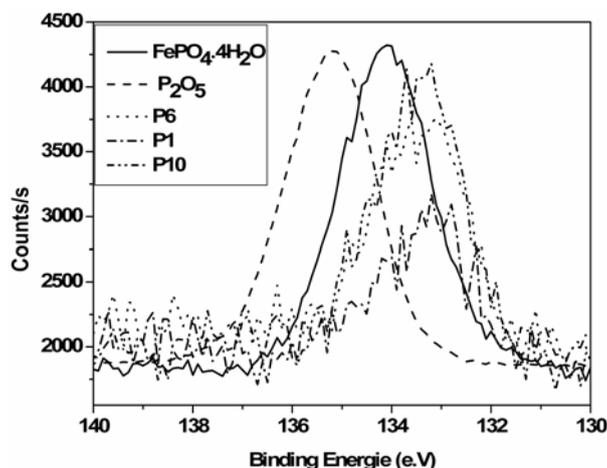


Figure II.11 Comparaisons des spectres XPS de la région P2p.

La Figure II.12a montre le spectre XPS O1s de l'oxyde de fer de départ, des échantillons phosphatés (P1, P6, P10), de P_2O_5 et $FePO_4 \cdot 4H_2O$. Le pic O1s des particules avant phosphatation peut être déconvolué par quatre bandes à 530,1; 531; 532,1 et 533,7 eV attribuées respectivement à l'oxygène du réseau (O^{2-}) dans l'oxyde métallique, aux hydroxydes, à l'eau et aux carbonates présents à la surface de nos poudres. Après phosphatation, la déconvolution du pic O1s est plus complexe à réaliser car il faut tenir compte des contributions des liaisons phosphore-oxygène, soit P=O, P-OH, Fe-O-P. Les énergies de liaison des espèces M-O-P (M= métal) et P=O, données dans la littérature, se situent dans la zone 531,3 – 532,1 eV, tandis que celle des espèces P-OH se situe entre 532,6 et 533,6 eV.^{62,63,64,115,116,117} Ces valeurs d'énergies de liaison sont en parfait accord avec celles obtenues pour les produits commerciaux P_2O_5 et $FePO_4 \cdot 4H_2O$ dans nos conditions de caractérisation (Tableau II.4). Ainsi, dans nos conditions expérimentales, l'énergie de liaison à 531,5 eV est attribuée aux liaisons P=O et Fe-O-P.¹¹⁶ Par conséquent, le pic O1s des particules phosphatées a été déconvolué (Figure II.12b) avec quatre sous-pics : à 530,1 eV attribué à O-Fe, à 531,5 eV attribué à P=O, P-O-Fe et Fe-OH à 532,6 eV attribué à P-OH et Fe-OH₂ et à 533,7 eV attribué aux carbonates (Tableau II.4). Les résultats XPS des échantillons phosphatés ont été comparés à ceux de l'oxyde de fer de départ. La contribution des espèces en surface a été « surexprimée » en calculant les intensités relatives des pics sans la contribution des liaisons Fe-O-Fe. L'intensité relative du pic correspondant aux hydroxydes (OH) dans l'oxyde de fer de départ, et également à P=O et à P-O-Fe dans les particules phosphatées, augmente après la phosphatation. Normalement pendant la phosphatation, un échange de ligand a lieu. La formation d'un complexe suppose donc la disparition de liaisons Fe-OH et l'apparition de liaisons P-O-Fe et P=O. Par conséquent l'intensité du pic doit

augmenter en raison de la contribution de la liaison P=O. L'observation de l'augmentation du pic confirme la présence de la liaison P=O dans le complexe de surface.

La surface du pic attribué à P-OH et Fe-OH₂ diminue après phosphatation. Aucune conclusion directe ne peut être tirée parce que l'intensité de ce pic dépend du degré d'hydratation de la magnétite phosphatée qui varie avec le taux de phosphatation.

Deux complexes binucléaires ont été discutés dans l'étude par IR : Un avec deux groupements OH ou un avec un groupement OH et une liaison P=O. Cette analyse XPS est en faveur du complexe final déduit de l'analyse IR.

	P/Fe (at %)	O1s				P2p
Fe ₃ O ₄		Fe-O-Fe	Fe-OH	Fe-OH ₂	CO ₃	
Energie de liaison (eV)		530,1	531,0	532,1	533,7	
FWHM		1,7	1,6	1,8	2,1	
Surface relative sans la contribution de Fe-O			0,43	0,39	0,18	
		Fe-O-Fe	Fe-O-P, P=O, Fe-OH	P-OH, Fe-OH ₂	CO ₃	P-O, P-OH, P=O
Fe ₃ O ₄ P1	9,9	530,2	531,5	532,6	533,7	133.6
FWHM		1,7	1,6	1,8	2,1	
Surface relative sans la contribution de Fe-O			0,56	0,25	0,19	
Fe ₃ O ₄ P6	13,7	530,0	531,1	532,1	533,3	133.6
FWHM		1,7	1,6	1,8	2,1	
Surface relative sans la contribution de Fe-O			0,55	0,26	0,18	
Fe ₃ O ₄ P10	18,5	530,0	531,2	532,4	533,6	133.6
FWHM		1,7	1,6	1,8	2,1	
Surface relative sans la contribution de Fe-O			0,51	0,29	0,20	
FePO ₄ .4H ₂ O			531,5			134.1
P ₂ O ₅		P-O-P=533,2	531,5			135,1

Tableau II.4. Résultats XPS.

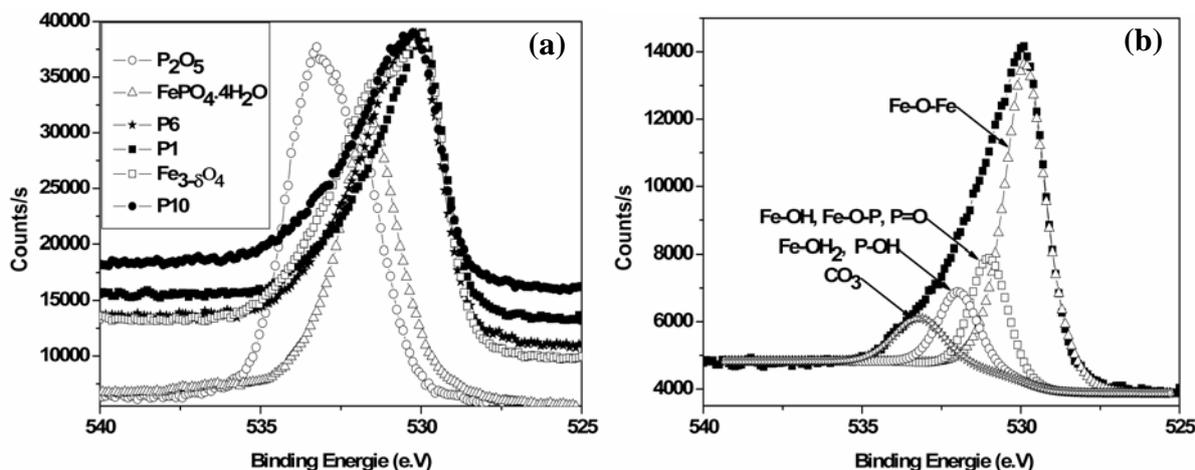


Figure II.12 Spectres XPS de la région O1s (a) et déconvolution du pic O1s des particules phosphatées (P1) (b).

II.3 Caractérisation microstructurale

II.3.1 Morphologie et taille des nanoparticules phosphatées

Trois échantillons avec les taux de phosphatation suivants : 2,06 P-mg/g (P1), 3,9 P-mg/g (P6) et 5,2 P-mg/g (P10) ont été caractérisés. Les micrographies MEB et MET présentées dans la Figure II.13 et la taille des cristallites calculée à partir des diffractogrammes RX (Figure II.15) montrent que la phosphatation n'a modifié ni la morphologie ni la taille moyenne des particules.

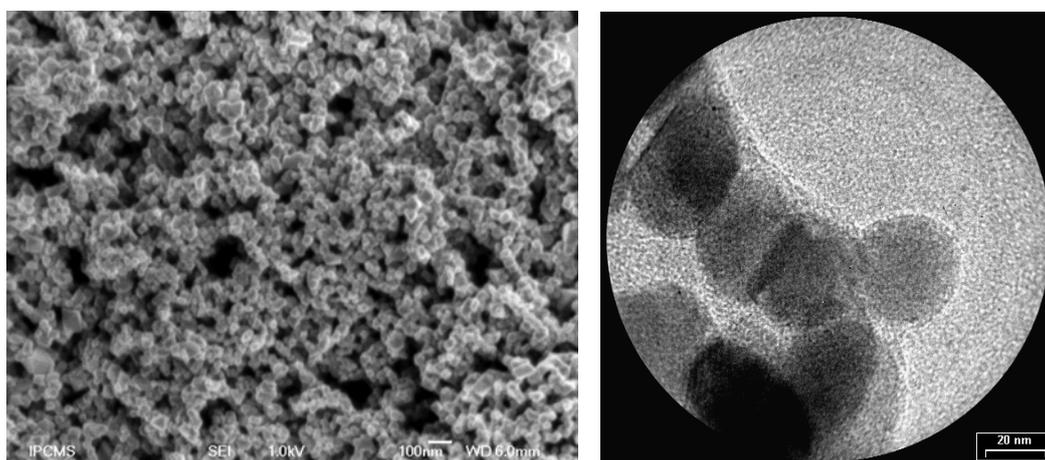


Figure II.13 Micrographies MEB (gauche) et MET (droite) des nanoparticules phosphatées (P10).

Le spectre EDX obtenu lors de l'étude par MET sur les poudres phosphatées montre le pic du phosphore, confirmant la présence du phosphate dans les poudres. L'indexation du cliché de diffraction électronique (Figure II.14) obtenu sur une population de nanoparticules phosphatées (P10) conduit à l'identification d'une structure spinelle avec des distances

interréticulaires de d_{111} (0,48 nm), d_{220} (0,29 nm), d_{311} (0,253 nm), d_{222} (0,243 nm), d_{400} (0,20 nm), d_{442} (0,17 nm), d_{511} (0,16 nm), d_{440} (0,148 nm).

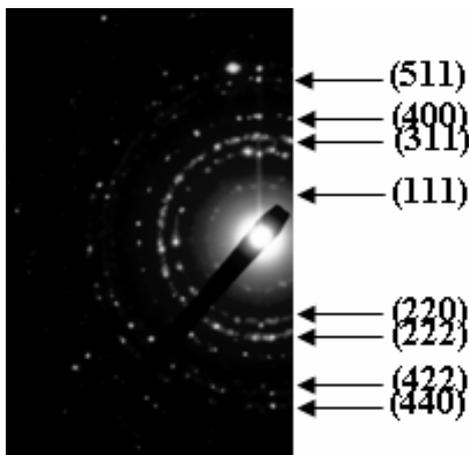


Figure II.14 Cliché de diffraction électronique obtenue réalisés sur une population de nanoparticules phosphatées (P10).

II.3.2 Composition des poudres

Les diffractogrammes RX sont indexés suivant la structure spinelle de la magnétite (Figure II.15). Une modification du pic attribué au plan (111) avec l'augmentation du taux du greffage est observée ce qui suggère que la phosphatation a lieu sur ces plans. Ce résultat est cohérent avec le fait que le plan majoritairement exposé par les particules de 39 nm est le plan (111) (Figure II.16).

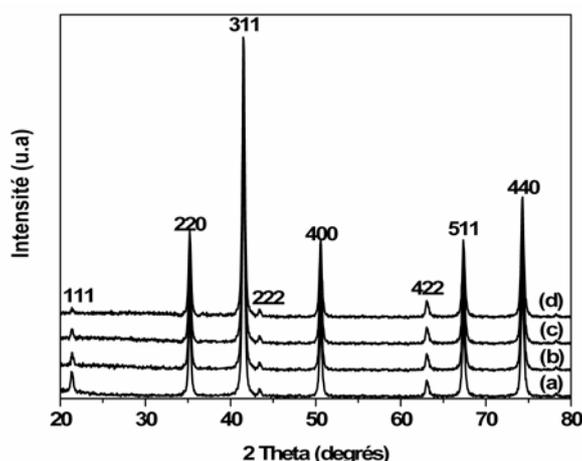


Figure II.15 Diffractogrammes RX des nanoparticules avant (a) et après phosphatation P1 (b), P6 (c), P10 (d).

Les paramètres de maille calculés pour les échantillons P1 et P10 sont respectivement $0,8393 \pm 0,0005$ nm et $0,8393 \pm 0,0005$ nm. Ils sont très proches du paramètre de maille des particules avant la phosphatation ($0,8395 \pm 0,0005$ nm). La comparaison de ces valeurs avec

celles de la maghémite (γ - Fe_2O_3) 0,8346nm (fiche JCPDS 39-1346) et de la magnétite (Fe_3O_4) 0,8396 nm (fiche JCPDS 19-629) confirme que l'échantillon est constitué d'une magnétite très proche de la magnétite stœchiométrique. L'étape de phosphatation n'a donc que très peu modifié la structure des nanoparticules et seule une petite fraction de Fe^{2+} semble s'être oxydée.

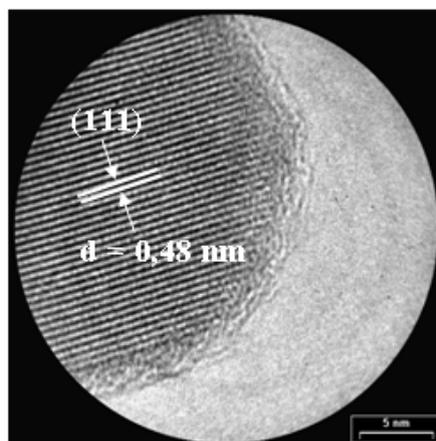


Figure II.16 Micrographie MET haute résolution d'une nanoparticule phosphatée (P10).

La spectrométrie Mössbauer est la méthode la plus adaptée pour évaluer la déviation de stœchiométrie δ dans $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$.¹¹⁸ Les spectres Mössbauer des particules avant et après phosphatation (P6 et P10) à 300 K et 77K sont quasi-identiques : un exemple illustratif est donné dans la Figure II.17. À 300 K, on distingue deux sextuplets, un attribué aux Fe^{3+} en site A dans la structure spinelle de la magnétite (le sextuplet externe) et un attribué aux $\text{Fe}^{2,5+}$ en site B (Figure II.17 en bas à gauche). Le spectre Mössbauer à 77 K montre un sextuplet avec des raies très larges et dissymétriques, souvent observé pour de la magnétite (Figure II.20 en bas à droite).¹¹⁹ Les valeurs des paramètres hyperfins des particules avant et après phosphatation sont énumérées dans le Tableau II.5 et sont en accord avec celles généralement rapportées pour la magnétite, à l'exception du rapport $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}}/\text{Fe}^{3+,2+}_{\text{octa}}$ qui est égal à ~ 1 au lieu de la valeur attendue de 0,50. De plus, la teneur en Fe^{2+} à 77 K est d'environ 5 %, alors qu'elle devrait être aux alentours de 10 %.^{112,120,121} Ceci s'explique par une déviation à la stœchiométrie de la magnétite due à l'oxydation des Fe^{2+} .

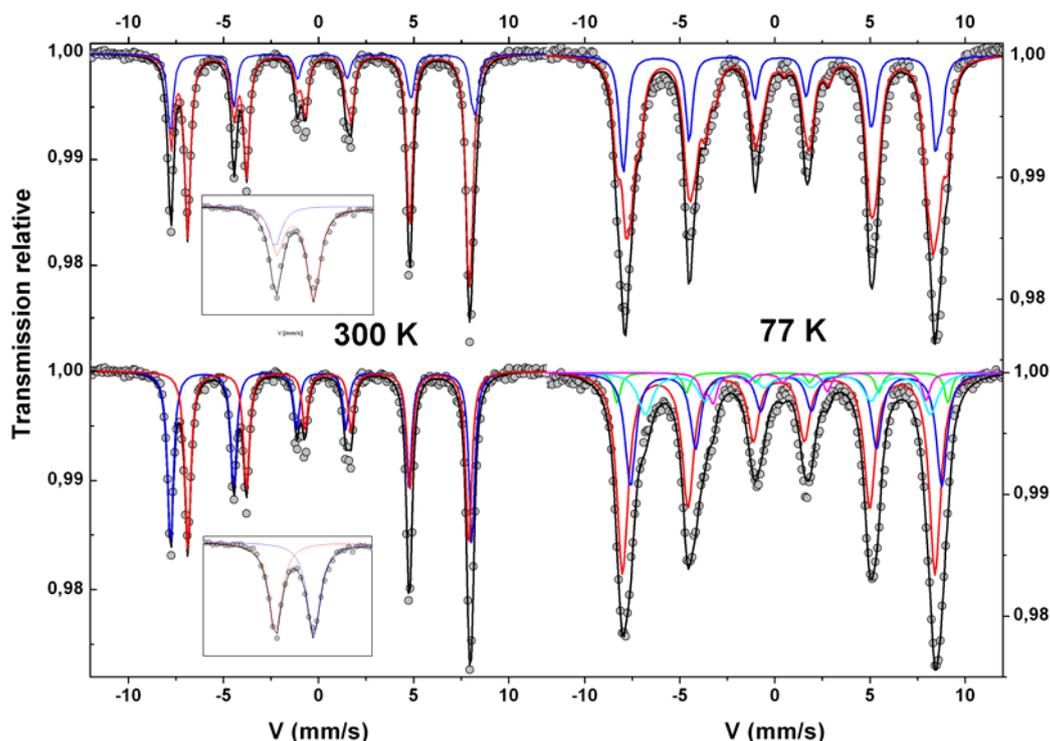


Figure II.17 Spectre Mössbauer de l'échantillon P10 à 300 K (à gauche) et à 77 K (à droite). Les spectres du bas ont été déconvolués en plusieurs composantes tandis que les spectres en haut ont été modélisés, en considérant la présence de deux phases stœchiométriques : La magnétite et la maghémite.

		δ (mm.s ⁻¹)			2ϵ (mm.s ⁻¹)			B_{hf} (T)			%		
		$\pm,01$			$\pm,01$			$\pm,1$			$\pm,5$		
		NP	P10	P6	NP	P10	P6	NP	P10	P6	NP	P10	P6
300 K	Fe ³⁺ T	0,32	0,31	0,29	0,00	0,01	0,01	49,1	50,4	48,9	45,0	49,5	48,9
	Fe ^{2.5+} O	0,66	0,67	0,66	0,04	0,02	0,01	45,7	46,9	45,6	55,0	50,5	51,1
77 K	Fe ³⁺ T	0,40	0,36	0,39	0,00	0*	0*	50,7	50,8	50,4	42,0	50,9	42,0
	Fe ³⁺ O1	0,54	0,56	0,54	-0,04	0*	0*	52,8	53,8	52,5	13,8	4,5	17,4
	Fe ^{x+} O2	0,78	0,76	0,80	-0,03	0*	0*	49,9	50,6	49,6	25,1	26,3	19,5
	Fe ^{y+} O1	0,86	0,84	1,00	0,02	0*	0*	46,0	46,3	45,5	15,1	12,5	16,3
	Fe ²⁺ O2	1,15	1,08	1,25	2,19	2,29	2,10	34,5	34,5	34,8	4,0	4,9	4,8
300 K	γ -Fe ₂ O ₃ T	0,29	0,30	0,30	0*	0*	0*	49,4	49,3	48,8	9,2	9,3	8,6
	O	0,40	0,40	0,40	0*	0*	0*	50,0	50,0	15,5	20,2	15,7	14,2
	Fe ₃ O ₄ T	0,31	0,31	0,30	0*	0*	0*	48,7	46,0	45,6	25,2	25,0	25,6
	O	0,66	0,66	0,66	0*	0*	0*	45,7	49,1	48,8	50,1	50,0	51,6

Tableau II.5 Paramètres déduit de l'affinement des spectres ⁵⁷Fe Mössbauer des particules avant et après phosphatation (P6 et P10) enregistrés à 300 et 77 K en utilisant deux procédures de déconvolution comme décrites dans le texte; (O = sites octaédriques, T = sites tétraédriques ; x, y = valence intermédiaire, 2 < x, y < 3)¹²¹ (δ : Déplacement isomérique, Γ : Largeur à mi hauteur, 2ϵ : Effet quadropolaire et B_{hf} : Champ hyperfin, % : Pourcentage de cations de fer dans les différents sites). * Ces valeurs ont été fixées pendant la procédure de déconvolution.

Le rapport d'intensité des sextets A sur B est très sensible à la stœchiométrie de la magnétite.^{112,121,122,123} Un rapport d'intensité qui excède 0,50 est généralement attribué à une

suroxydation en oxygène ou à des lacunes cationiques. Une oxydation des Fe^{2+} en Fe^{3+} a eu lieu. Elle s'est accompagnée de la formation de lacunes sur le site B, conduisant à la formule générale suivante: $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4 = \text{Fe}^{3+}_A[\text{Fe}^{2.5+}_{2-6x}\text{Fe}^{3+}_{5x}\square_x]_B\text{O}_4^{2-}$. Le calcul de la déviation à la stœchiométrie a été effectué à l'aide des formules proposées par Voogt¹²⁴ et Parames¹²⁵ basées sur le rapport de l'intensité des pics. Ces deux calculs nous donnent une déviation à la stœchiométrie de $\delta = 0,08$ et une formule générale $\text{Fe}_{2,92}\text{O}_4$. Le calcul de la composition a été effectué également à partir des déplacements isomériques. En considérant les déplacements isomériques des $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ et $\text{Fe}^{2+}_{\text{octa}}$ à 0,25; 0,40 et 1,00 à 300 K, et 0,40; 0,54 et 1,15 à 77 K, respectivement, on obtient une composition $\text{Fe}_{2,89}\text{O}_4$. De ces résultats, on peut conclure que les nanoparticules phosphatées sont constituées d'une magnétite de composition moyenne de $\text{Fe}_{2,90\pm 0,02}\text{O}_4$. Ainsi une oxydation des Fe^{2+} s'est produite pendant l'étape de phosphatation. Toutefois comme nous l'avons déjà observé avec les particules avant l'étape de phosphatation, cette déviation à la stœchiométrie peut provenir de la surface des nanoparticules, le cœur restant stœchiométrique.¹¹⁸ Dans un premier temps, une comparaison des spectres obtenus à 77 K avec ceux obtenus pour des solutions solides de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ayant une déviation à la stœchiométrie similaire prouve que les particules phosphatées ne sont pas une solution solide.¹²⁶

Ensuite, une autre manière de vérifier cette hypothèse est l'étude des courbes d'aimantation en fonction de la température ZFC/FC. La dépendance en température de l'aimantation ZFC et FC donne des informations sur la stœchiométrie de la magnétite car la température de la transition de Verwey T_V , caractéristique de la magnétite, est très sensible à la déviation à la stœchiométrie.^{118,127} En effet un décalage de T_V de 120 K à 100 K est observé lorsque la composition varie de $\text{Fe}_{2,995}\text{O}_4$ à $\text{Fe}_{2,934}\text{O}_4$. La courbe ZFC des particules phosphatées (P10) est présentée sur la Figure II.18 et montre, comme pour la poudre de départ, deux températures de transition : une autour de 120 K correspondant à la température de la transition de Verwey (T_V) de la magnétite stœchiométrique et l'autre vers 50 K, attribuée à un processus de relaxation souvent observé avec de la magnétite stœchiométrique monocristalline.^{128,129} La position de la T_V à 120 K et les résultats de Mössbauer confirment donc que seule la surface des nanoparticules phosphatées présente une déviation à la stœchiométrie et que le cœur est constitué de magnétite stœchiométrique. Une telle description de ces particules expliquerait également la différence entre les valeurs de déviation à la stœchiométrie calculées à partir du paramètre de maille et à partir des spectres

Mössbauer. Perriat *et al.*^{130,131} ont également observé la formation d'une couche oxydée en surface lors de l'étude de l'oxydation de ferrites de titane de structure spinelle.

Dans ce contexte, une deuxième procédure de déconvolution considérant la présence de deux phases, la magnétite et la maghémite stœchiométriques, a été réalisée et un bon affinement du spectre a été obtenu à 300 K comme l'illustre la Figure II.17 (en bas à gauche). Un premier ajustement a permis d'estimer le poids de la composante $\text{Fe}^{2,5+}$ de la magnétite qui provient seule de la raie à $-7,5 \text{ mm.s}^{-1}$. Une deuxième étape consiste à prendre en compte les 4 composantes magnétiques des phases magnétite et maghémite en fixant les valeurs des largeurs de raies, des déplacements quadripolaires (à 0), des déplacements isomériques ainsi que des champs hyperfins (sauf celui correspondant au $\text{Fe}^{2,5+}$ de la magnétite). Dans l'hypothèse de phases stœchiométrique, nous avons considéré les rapports théoriques des sites tétraédriques et octaédriques dans chacune de ces phases (0,33 et 0,375, respectivement pour les sites tétraédriques) et la même valeur de facteur f (ou Lamb-Mössbauer ou recoilless factor) : ensuite, les valeurs de certains paramètres ont été laissés libres au cours de l'ajustement. Le dernier modèle montre que la structure hyperfine peut être décomposée en environ 25 % de maghémite et 75 % de magnétite. Si le système est décrit par un modèle cœur-couronne (magnétite-maghémite), l'épaisseur de la couronne de maghémite est estimée à 2,5 nm, soit environ trois mailles élémentaires. Une telle approche peut être également appliquée à 77 K mais demeure moins raisonnable à cette température là, en raison de la structure hyperfine plutôt complexe de la magnétite (cinq composantes et valeurs distribuées de déplacement isomérique pour rendre compte des effets de localisation et délocalisation électronique). Un exemple de modélisation, considérant les proportions de phase déterminées à 300 K, est illustré sur la Figure II.17 en haut à gauche. Cependant cette modélisation à 77 K ne permet pas d'estimer exactement les proportions des deux phases.

La spectrométrie Mössbauer peut permettre également de distinguer et d'identifier les ions de fer impliqués dans des complexes de phosphate. Des spectres Mössbauer de nanoparticules de 12 nm phosphatées ont été enregistrés à 77 K. Cette étude a été menée sur des particules de taille plus petite car la contribution de la surface pour les nanoparticules de 39 nm est négligeable et donc quasi invisible sur les spectres. La présence d'un doublet quadripolaire supplémentaire est observée après phosphatation (voir spectre en insertion dans la Figure II.19). Un tel doublet a déjà été observé par Tronc *et al.*⁵⁴ avec des nanoparticules superparamagnétiques de maghémite phosphatées et a été attribué à des complexes de surface fer-phosphate. La valeur du déplacement isomérique de ce doublet quadripolaire indique que la phosphatation se produit avec les ions Fe^{3+} en site octaédrique.

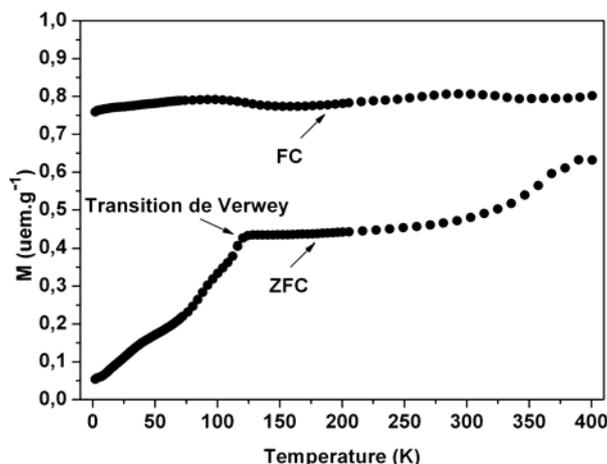


Figure II.18 Courbes ZFC/FC des nanoparticules phosphatées (P10) sous un champ de 10 Oe.

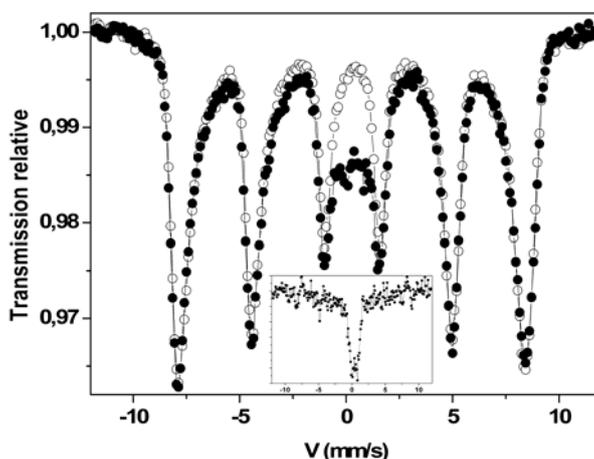


Figure II.19 Comparaison du spectre Mössbauer à 77K de particules d'oxyde de fer (12 nm) avant (cercle vide ○) et après phosphatation (cercle plein ●). La différence entre les deux spectres indique la présence d'un doublet quadripolaire.

II.4 Considérations cristallographiques

Nous avons observé par MET haute résolution que la face majoritairement exposée par les nanoparticules de 39 nm était la face (111) et le fait que l'étape de phosphatation ait conduit à une diminution de l'intensité de la raie (111) confirme cette observation. Des études visant à déterminer les plans terminaux de la face (111) de la magnétite monocristalline tendent à conclure que la couche supérieure est constituée d'atomes de fer en site Oh.^{132,133,134} En effet, le long de la direction [111], la magnétite peut être décrite par un empilement de couches de fer en sites Oh ou Td et d'oxygène, schématiquement représenté par $Fe_{tet1}-O_1-Fe_{oct1}-O_2-Fe_{tet2}-Fe_{oct2}-Fe_{tet1}-O_1$ (Figure II.20). Il existe ainsi deux types de plan contenant les sites Oh le long de la direction [111], représentés sur la Figure II.21. Il est à noter que des études sont toujours en cours pour déterminer lequel des plans octaédriques forment la couche supérieure. Néanmoins ces considérations associées aux résultats Mössbauer montrant que la

phosphatation a lieu par interaction avec les Fe^{3+} en site octaédrique, vont dans le sens d'une réaction de phosphatation avec les Fe^{3+} des plans (111) en site octaédrique.

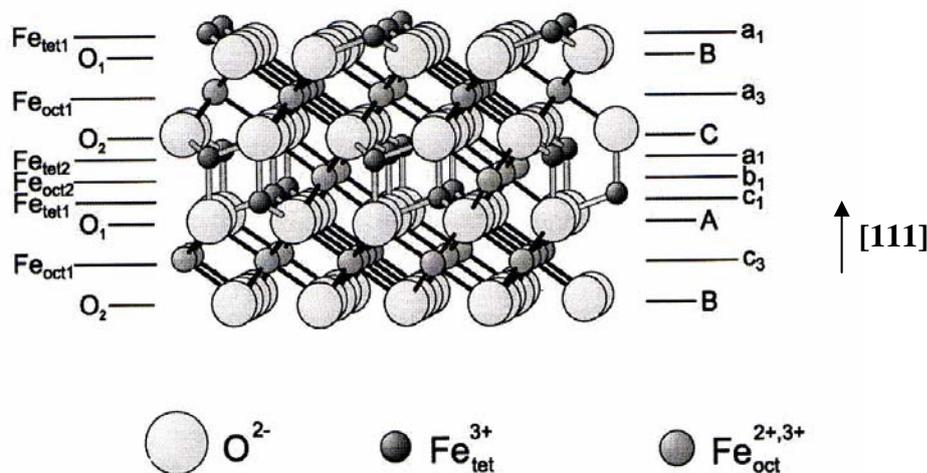


Figure II.20 Empilement des couches de fer en sites Oh ou Td et des couches d'oxygène le long de la direction $[111]$.

Le premier plan octaédrique (Fe_{oct1}) présente un empilement dense d'atomes de fer, 9,8 atomes de Fe/nm^2 avec une distance fer-fer de 2,96 ou 5,93 Å. La densité en atomes de fer est plus faible dans l'autre plan (Fe_{oct2}) avec 3,2 atomes de Fe/nm^2 et une distance fer-fer de 5,93 Å. La surface de la molécule de phosphate est 24 Å², ce qui correspond à un disque de rayon 2,76 Å. Le greffage sur ce plan ne peut donc être que de type monodentate. Toutefois la surface des nanoparticules de magnétite est oxydée et nous devrions plutôt considérer une couche de maghémite ($(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}(\text{Fe}^{3+/2+})_{1/5\text{B}}\text{O}_4$) à la surface des nanoparticules de magnétite ($(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})_{\text{B}}\text{O}_4$). La maghémite a la même structure que la magnétite mais avec 5/6 des sites Oh occupés par des atomes de fer. Le greffage sur le plan Oh le moins dense (3,2 Fe/nm^2 pour la magnétite et 2,7 sites/ nm^2 pour la maghémite) ne semble plus possible. Dans le plan Fe_{oct1} (9,8 atomes de Fe/nm^2 pour la magnétite et 8,2 atomes de Fe/nm^2 pour la maghémite), la surface occupée par la molécule de phosphate et les distances entre les atomes de fer font que pour un greffage monodentate seulement un site sur 5 est utilisé, ce qui signifie que 3,3 molécules/ nm^2 peuvent être greffées. De la même façon, il est possible de greffer 3,3 molécules de phosphate par nm^2 avec une structure bidentate pontante. Pour un greffage mono ou bidentate sur ce plan, tous les sites ne sont pas « utilisés » ce qui fait que la présence ou non de lacunes ne modifie pas les résultats. Cela n'est pas le cas pour un greffage tridentate car pour réaliser un tel complexe, tous les sites seraient nécessaires.

II.5 Effet de la phosphatation sur les propriétés de la magnétite

II.5.1 Stabilité thermique

Des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées pour évaluer l'effet de la phosphatation sur la stabilité thermique des poudres.

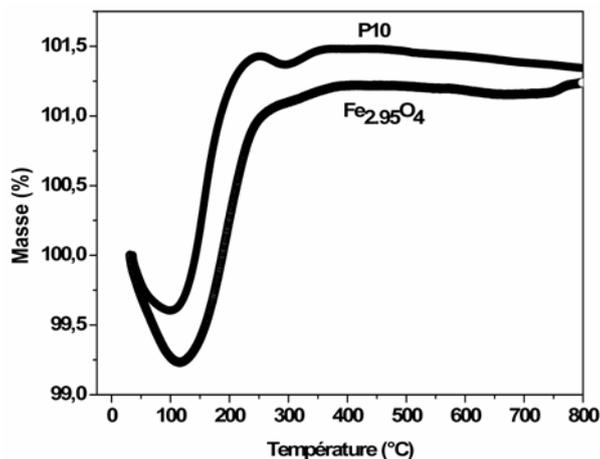


Figure II.22 Courbes ATG des nanoparticules avant et après phosphatation (P10).

La courbe ATG (Figure II.22) des particules après phosphatation (P10) a une allure similaire à celle observée avec les particules de départ avec une perte de masse de la température ambiante à 100°C, due à l'élimination de l'eau physisorbée, suivie d'un gain de masse entre 100°C et 200°C, et une perte faible au-dessus de 250°C due à l'eau chimisorbée. Ce comportement complexe résulte de la déshydratation de la poudre et de l'oxydation des Fe²⁺ qui ont lieu quasi-simultanément (Figure II.22).

Les analyses thermiques différentielles réalisées sur les particules phosphatées présentent, comme pour les nanoparticules non phosphatées, les deux pics exothermiques attribués respectivement à la transition de phase magnétite - maghémite et à la transition de phase maghémite – hématite (Figure II.23). Une augmentation des températures de transition est observée avec le taux de phosphatation. La phosphatation permet donc de stabiliser les phases magnétite et maghémite à plus haute température. Le phosphate adsorbé en surface agit comme une couche protectrice contre l'oxydation. Des analyses XPS ont été réalisées sur les échantillons après traitement thermique à 800°C (ATG/ATD). Elles montrent que le phosphore est toujours à la surface des nanoparticules. Les phosphates greffés doivent certainement former un complexe en surface qui résiste à la décomposition thermique et qui explique la stabilité thermique de la magnétite et de la maghémite.

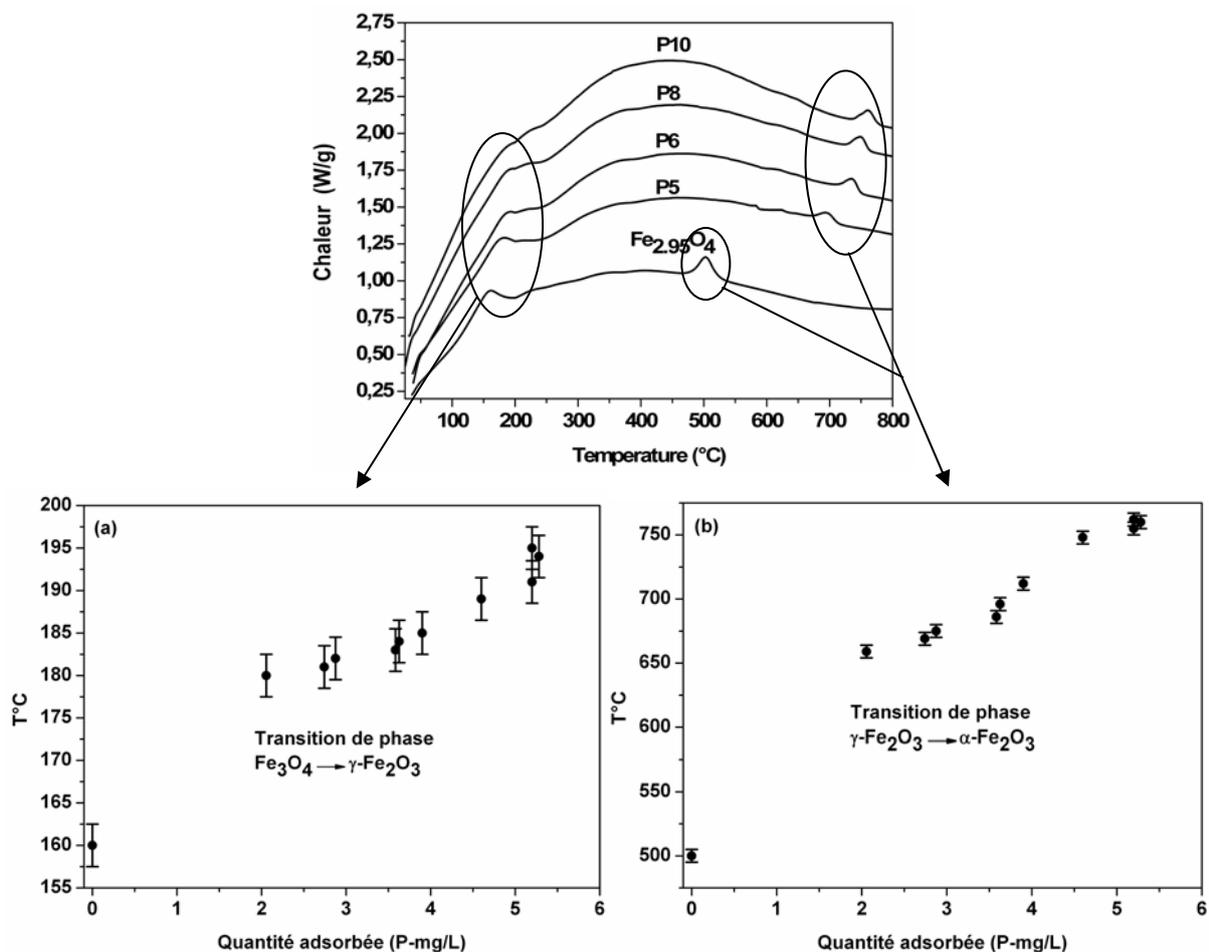


Figure II.23 Courbes ATD des nanoparticules avant et après phosphatation et évolution des températures de transition de phase en fonction du taux de greffage.

II.5.2 Propriétés magnétiques

Des cycles d’hystérésis ont été mesurés à température ambiante pour évaluer l’effet de la phosphatation sur les propriétés magnétiques. Le champ coercitif n’est pas modifié (Figure II.24).

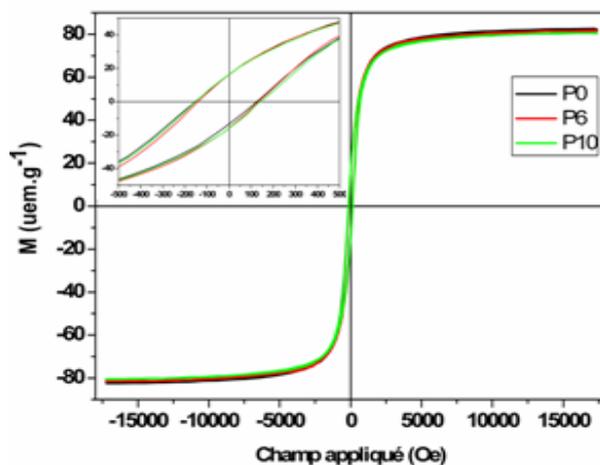


Figure II.24 Courbes d’aimantation à température ambiante des particules avant (P0) et après phosphatation (P6 et P10).

L'aimantation à saturation des nanoparticules, corrigées de la masse d'eau et de phosphate adsorbés est égale à 82 (2) uem.g⁻¹ et ne varie pas en fonction du taux de phosphatation à pH = 3.

II.6 Conclusion

Les nanoparticules de magnétite de 39 nm adsorbent des quantités de phosphates comparables à celles adsorbées par l'hydroxyde de fer le plus utilisé, la goethite. L'aimantation rémanente non nulle à température ambiante facilite l'utilisation de ces nanoparticules en facilitant leur extraction par tri magnétique. La phosphatation se produit par interaction avec les ions Fe³⁺ en site octaédrique et majoritairement par la formation d'un complexe bidentate pontant monoprotomé. Des considérations cristallographiques suggèrent que ce sont les plans (111) de plus haute densité de sites octaédriques qui se trouvent à la surface des nanoparticules. Les propriétés magnétiques ne sont pas altérées par cette étape de phosphatation. En revanche, la couche de phosphate permet de stabiliser les phases magnétite et maghémite à plus haute température.

Chapitre III

Fonctionnalisation des nanoparticules en milieu organique en utilisant un groupement phosphonate ou carboxylate comme agent de couplage

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les ions phosphates se greffent à la surface des nanoparticules de 39 nm par liaison covalente avec les ions Fe^{3+} en site octaédrique localisés dans le plan (111) le plus dense et forment majoritairement un complexe de surface bidentate pontant (binucléaire). Nous utilisons maintenant ces résultats pour étudier le greffage d'une molécule plus complexe via un groupement phosphonate. Nous comparons cet agent de couplage à l'agent de couplage carboxylate couramment utilisé. La molécule choisie est un dérivé stilbénique portant soit un groupement phosphonate soit un groupement carboxylate. Les isothermes d'adsorption de ces molécules phosphonatées et carboxylatées sur les nanoparticules seront comparées, puis leur mode d'interaction avec la surface, et enfin l'influence de ce greffage sur les propriétés des nanoparticules seront étudiés.

III.1 Etude de l'adsorption des molécules phosphonatées et carboxylatées à la surface des nanoparticules

III.1.1 Conditions expérimentales

Deux dérivés stilbéniques ont été synthétisés par nos collègues du Groupe des Matériaux Organiques (Saiwan Buathong, Bertrand Donnio et Daniel Guillon), l'un portant une fonction acide phosphonique (OPVP) et l'autre une fonction acide carboxylique (OPVC) (Figure III.1).

100 mg de nanoparticules d'oxyde de fer de 39 nm sont mis en suspension dans 100 ml de tétrahydrofurane (THF). Elles sont ensuite soumises aux ultrasons pendant 10 minutes pour favoriser leur dispersion. Ensuite, une quantité fixée de molécules dans la gamme 0,5 – 25 mg est ajoutée à cette suspension. Des essais ont permis de déterminer la durée de l'étape de fonctionnalisation. Le greffage est très rapide dans les dix premières minutes. Une durée plus longue est nécessaire pour greffer de grandes quantités de molécules et assurer une bonne reproductibilité. Pour obtenir une fonctionnalisation optimale, les mélanges sont placés sous

agitation mécanique vibrationnelle pendant 24 heures. La solution surnageante est ensuite recueillie par séparation des nanoparticules à l'aide d'un aimant de 3,4 Tesla ou par centrifugation des suspensions à température ambiante pendant 10 minutes à 10000 rpm. Il n'a pas été possible dans certains cas de séparer magnétiquement les nanoparticules de 39 nm de la phase liquide et nous avons eu recours aux centrifugeuses très puissantes du Laboratoire Environnement et Minéralurgie de Nancy. Nous n'avons pas réussi à séparer suffisamment les nanoparticules de 12 nm de la solution mère par ces deux techniques. C'est pourquoi ces études concernent principalement les nanoparticules de 39 nm. Les germes de 12 nm ont été utilisés quand la concentration de molécules organiques était trop faible par rapport à l'oxyde, en particulier pour les analyses en spectroscopie infra-rouge.

Les nanoparticules fonctionnalisées sont lavées trois fois avec du THF pour éliminer l'excès de molécules organiques. La présence ou absence de molécules organiques est contrôlée à chaque étape de lavage par Chromatographie en Couches Minces (migration dans l'acétate d'éthyle) et par spectroscopie UV. Nous avons remarqué que dans le cas de l'agent de couplage phosphonate, aucune molécule organique n'est détectée en solution à partir du second lavage, tandis qu'avec les particules fonctionnalisées avec le carboxylate, des molécules libres en suspension sont détectées même après un troisième lavage. Enfin les poudres sont séchées sous vide à température ambiante pendant 12 heures.¹³⁵

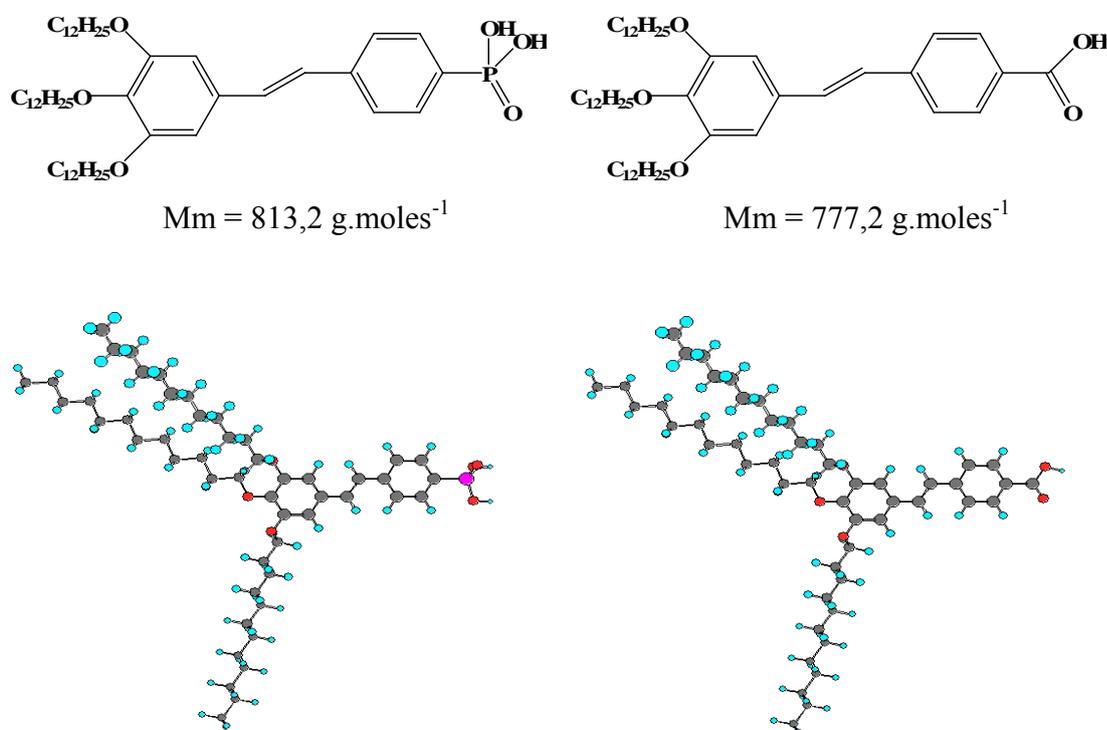


Figure III.1 Représentation des deux dérivés stilbéniques OPVP et OPVC. En gris les atomes de carbones, en bleu clair l'hydrogène, en rouge l'oxygène et en rose le phosphore.

III.1.2 Isothermes d'adsorption des molécules OPVC et OPVP à la surface des nanoparticules de 39 nm

Les concentrations initiales C_i des molécules OPVP et OPVC mises en présence des nanoparticules dans le THF sont répertoriées dans les tableaux III.1 et III.2 respectivement. Les échantillons sont dénommés P0 à P10 pour la première molécule et C0 à C8 pour la deuxième molécule.

Echantillons	Concentration Initiale (C_i) ($\mu\text{moles.L}^{-1}$)	Concentration à l'équilibre (C_e) ($\mu\text{moles.L}^{-1}$)	Quantités adsorbés (mg.g^{-1})	Quantités adsorbés ($\mu\text{moles.g}^{-1}$)	Quantités adsorbés (P.nm^{-2})
P0	0	0	0	0	0
P1	6,2±0,1	0,7±0,1	4,5±0,1	5,5±0,2	0,10±0,003
P2	12,3±0,1	0,9±0,1	9,3±0,3	11,4±0,4	0,22±0,007
P3	24,6±0,1	0,6±0,1	19,5±0,6	24,0±0,8	0,46±0,014
P4	36,9±0,2	1,4±0,1	28,9±0,9	35,5±1,1	0,68±0,021
P5	49,2±0,3	5,5±0,1	35,5±1,1	43,7±1,3	0,85±0,026
P6	61,5±0,3	7,2±0,1	44,2±1,3	54,3±1,6	1,05±0,032
P7	98,5±0,5	32,2±0,2	53,9±1,6	66,3±2	1,28±0,039
P8	196,9±1,0	123,2±0,6	59,9±1,8	73,7±2,2	1,43±0,043
P9	246,2±1,2	172,2±0,9	60,2±1,8	74,0±2,2	1,43±0,043
P10	307,7±1,5	234±1,2	59,9±1,8	73,7±2,2	1,43±0,043

Tableau III.1 Concentrations initiale et à l'équilibre en OPVP et quantité adsorbée par $1\text{g}/1\text{nm}^{-2}$ de magnétite.

Echantillons	Concentration Initiale (C_i) ($\mu\text{moles.L}^{-1}$)	Concentration à l'équilibre (C_e) ($\mu\text{moles.L}^{-1}$)	Quantités adsorbés (mg.g^{-1})	Quantités adsorbés ($\mu\text{moles.g}^{-1}$)	Quantités adsorbés (C.nm^{-2})
C0	0	0	0	0	0
C1	6,4±0,1	0,7±0,1	4,5±0,1	5,7±0,2	0,11±0,03
C2	12,9±0,1	0,5±0,1	9,6±0,3	12,4±0,4	0,24±0,07
C3	25,8±0,1	1,6±0,1	18,8±0,6	24,2±0,8	0,47±0,015
C4	38,7±0,2	2,7±0,1	28±0,9	36,0±1,1	0,69±0,021
C5	51,5±0,3	8,4±0,1	33,5±1	43,1±1,3	0,83±0,025
C6	103±0,5	59,9±0,3	33,5±1	43,1±1,3	0,83±0,025
C7	154,5±0,8	111,4±0,6	33,5±1	43,1±1,3	0,83±0,025
C8	322±1,6	206,8±1,0	33,6±1	43,2±1,3	0,83±0,025

Tableau III.2 Concentrations initiale et à l'équilibre en OPVC et quantité adsorbée par $1\text{g}/1\text{nm}^{-2}$ de magnétite.

Comme les molécules OPVP et OPVC absorbent dans l'UV-visible, une procédure d'évaluation du taux de greffage a été mise au point par spectroscopie UV (voir Annexe 4). Le spectre UV des nanoparticules greffées est présenté dans la figure III.2. L'oxyde de fer absorbe sur une large plage du spectre. La bande caractéristique des OPVC est toujours visible à 339,5 nm avec cependant un léger décalage de 2 nm par rapport à la position de la

bande de l'OPVC greffée. Ce décalage peut-être dû à des phénomènes de « quenching » résultant des interactions entre les nanoparticules et les molécules organiques.

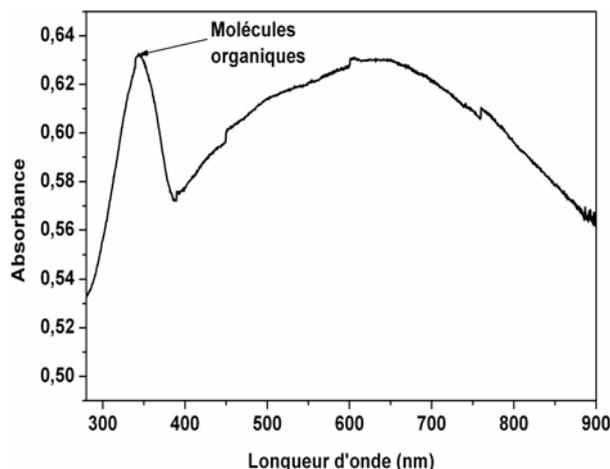


Figure III.2 Spectre UV-visible des nanoparticules fonctionnalisées avec la molécule OPVC.

La concentration à l'équilibre (C_e), c'est-à-dire la quantité de molécules non greffées restant dans le surnageant et les solutions de lavage, est donnée dans les tableaux III.1 et III.2. La méthode de calcul est détaillée dans l'annexe 3. La différence entre la quantité initiale mise en solution et la quantité de molécules non greffées nous donne la quantité adsorbée ou taux de greffage. Ils s'expriment en nombre de moles ou en masse de molécules greffées pour un gramme de nanoparticules ou le nombre de molécules phosphonates (P) / carboxylate (C) par nm^{-2} (Tableau III.1 et III.2). L'évolution de la quantité adsorbée est donnée par les isothermes d'adsorption des molécules OPVC et OPVP à la surface des nanoparticules dans la figure III.3. Ce taux augmente très rapidement dans les deux cas puis se stabilise.

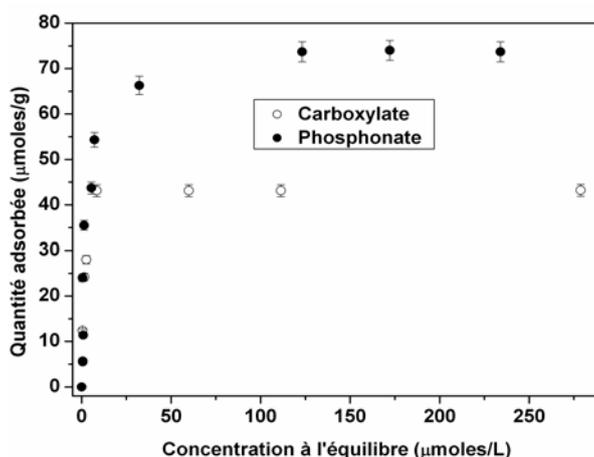


Figure III.3 Isothermes d'adsorption des molécules OPVC et OPVP à la surface des nanoparticules de 39 nm obtenus par dosage par spectroscopie UV.

Pour valider cette évolution, des analyses élémentaires du carbone et du phosphore ont été effectuées par le service d'analyses du CNRS à Vernaison sur les poudres fonctionnalisées

ainsi que sur la poudre de départ. Les nanoparticules non greffées contiennent 0 % de phosphore et 0,37 % de carbone. Ce dernier provient des carbonates présents en surface et des restes de solvant et de base. Les courbes d'évolution du pourcentage de carbone dans les nanoparticules fonctionnalisées en fonction de la concentration en équilibre ont la même allure que celles des isothermes d'adsorption (Figure III.4). De plus, les pourcentages en carbone, corrigés de la quantité de carbone présente initialement dans les poudres nues, sont similaires à ceux calculés à partir des quantités déterminées par spectroscopie UV, comme le montre le tableau III.3.

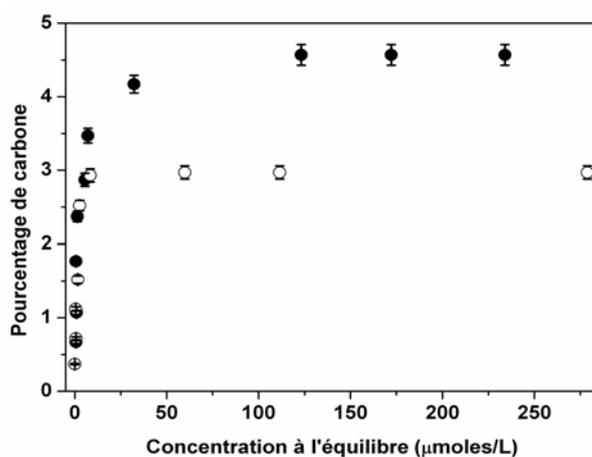


Figure III.4 Evolution du pourcentage de carbone pour les deux types de nanoparticules fonctionnalisées avec l'OPVC (cercle vide \circ) et l'OPVP (cercle plein \bullet) et les nanoparticules de départ. (Valeurs brutes non corrigées)

Le tableau III.4 présente les résultats des analyses en phosphore ainsi que le pourcentage en phosphore attendu d'après les dosages effectués par spectroscopie UV. Le relativement bon accord obtenu entre ces deux mesures surtout pour des taux de greffage élevés confirme l'allure des courbes déterminées par dosage par spectroscopie UV.

La quantité greffée augmente quand la concentration des molécules en solution augmente, puis elle atteint un seuil à partir duquel la quantité adsorbée n'évolue plus même si la concentration des molécules en solution augmente. Nous n'observons pas d'augmentation linéaire de la quantité adsorbée avec la concentration initiale aux concentrations élevées, ce qui suggère qu'une monocouche de molécules couvre la surface des nanoparticules et que nous n'avons pas d'adsorption « multicouche ». La comparaison des isothermes d'adsorption des deux molécules montre que la molécule portant le groupement phosphonate permet de greffer beaucoup plus de molécules que celle portant le groupement carboxylate, ce qui constitue un premier avantage de l'agent de couplage phosphonate.

Echantillons	% en masse de Carbone obtenu par analyse élémentaire	% en masse de Carbone obtenu par analyse élémentaire après soustraction des 0,37	% en masse de carbone calculé à partir des quantités adsorbées
P0 et C0	0,37±0,01	0	0
P1	0,67±0,02	0,30±0,01	0,33±0,01
P2	1,07±0,03	0,70±0,02	0,68±0,02
P3	1,77±0,05	1,40±0,05	1,40±0,05
P4	2,37±0,07	2,00±0,06	2,01±0,06
P5	2,87±0,09	2,50±0,08	2,53±0,08
P6	3,47±0,10	3,10±0,09	3,12±0,09
P7	4,17±0,12	3,80±0,11	3,78±0,11
P8	4,57±0,14	4,20±0,12	4,17±0,12
P9	4,57±0,14	4,20±0,12	4,18±0,12
P10	4,57±0,14	4,20±0,12	4,17±0,12
C1	0,72±0,02	0,35±0,01	0,35±0,01
C2	1,12±0,03	0,75±0,02	0,75±0,02
C3	1,52±0,05	1,15±0,03	1,14±0,03
C4	2,52±0,08	2,15±0,06	2,15±0,06
C5	2,93±0,09	2,56±0,08	2,55±0,08
C6	2,97±0,09	2,60±0,08	2,55±0,08
C7	2,97±0,09	2,60±0,08	2,55±0,08
C8	2,97±0,09	2,60±0,08	2,60±0,08

Tableau III.3 Pourcentages en masse de carbone dans les nanoparticules fonctionnalisées calculés à partir du taux de greffage déterminé par spectroscopie UV (chaque molécule d'OPVP et d'OPVC contient respectivement 73,91 % et 78,87 % de carbone) et résultats brut obtenus par analyse élémentaire et après soustraction de la quantité de carbone détectée sur les nanoparticules non greffées (P0 et C0).

Echantillons	% en masse de Phosphore obtenu par analyse élémentaire	% en masse de Phosphore calculé à partir des quantités adsorbées
P0	0	0
P1	0,03±0,001	0,017±0,0005
P2	0,05±0,002	0,036±0,001
P3	0,09±0,003	0,072±0,002
P4	0,11±0,003	0,104±0,003
P5	0,13±0,004	0,130±0,004
P6	0,17±0,005	0,161±0,005
P7	0,18±0,005	0,195±0,006
P8	0,23±0,007	0,216±0,006
P9	0,23±0,007	0,216±0,006
P10	0,23±0,007	0,216±0,006

Tableau III.4 Pourcentages en masse de phosphore dans les nanoparticules fonctionnalisées par l'OPVP calculés à partir du taux de greffage déterminé par spectroscopie UV (chaque molécule d'OPVP contient 3,81% de phosphore) et les résultats bruts obtenus par analyse élémentaire.

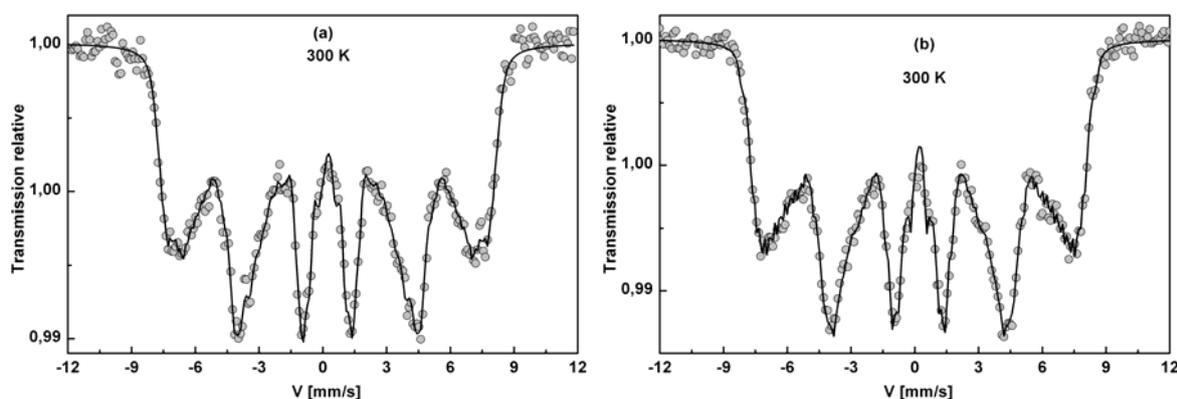
III.1.3 Taux de greffage et taux de recouvrement

Avec les nanoparticules fonctionnalisées par l'OPVC, le seuil d'adsorption est atteint pour des concentrations à l'équilibre supérieures ou égales à $8,4 \mu\text{moles.L}^{-1}$ tandis que pour les nanoparticules fonctionnalisées avec l'OPVP, il est atteint pour des concentrations supérieures ou égales à $123,2 \mu\text{moles.L}^{-1}$ (Figure III.3). Les quantités adsorbées au seuil d'adsorption sont de $74 \pm 2 \mu\text{moles.g}^{-1}$ et $43 \pm 1 \mu\text{moles.g}^{-1}$, soit $1,4 \text{ molécules/nm}^2$ et $0,85 \text{ molécules/nm}^2$ pour respectivement l'OPVP et l'OPVC. Ce maximum est assuré par l'élimination de molécules en excès pendant la procédure de lavage. Sachant que la surface des molécules d'OPV est de $0,72 \text{ nm}^2$, le taux de recouvrement des nanoparticules est alors de 100 % avec l'OPVP et de 60,5 % avec l'OPVC.

III.2 Caractérisation du complexe de surface

III.2.1 Considération cristallographique

Comme avec les nanoparticules phosphatées, nous avons comparé les spectres Mössbauer des germes de 12 nm fonctionnalisés et le spectre Mössbauer des germes nus pour détecter le complexe de surface. Les spectres Mössbauer à 300 K des germes phosphonates et carboxylates sont plus complexes que le spectre des germes nus (Figure III.5) avec la contribution d'un doublet superparamagnétique et un très large sextet. De plus nous n'observons pas sur les spectres Mössbauer à 77 K un doublet supplémentaire comme avec les germes phosphatés. En fait la soustraction des spectres Mössbauer avant et après greffage conduit pour les deux molécules à un sextet mal défini (le taux de greffage est moins élevé que dans le cas des phosphates) mais qui permet d'identifier, comme avec les germes phosphatés, une interaction avec les Fe^{3+} en site octaédrique.



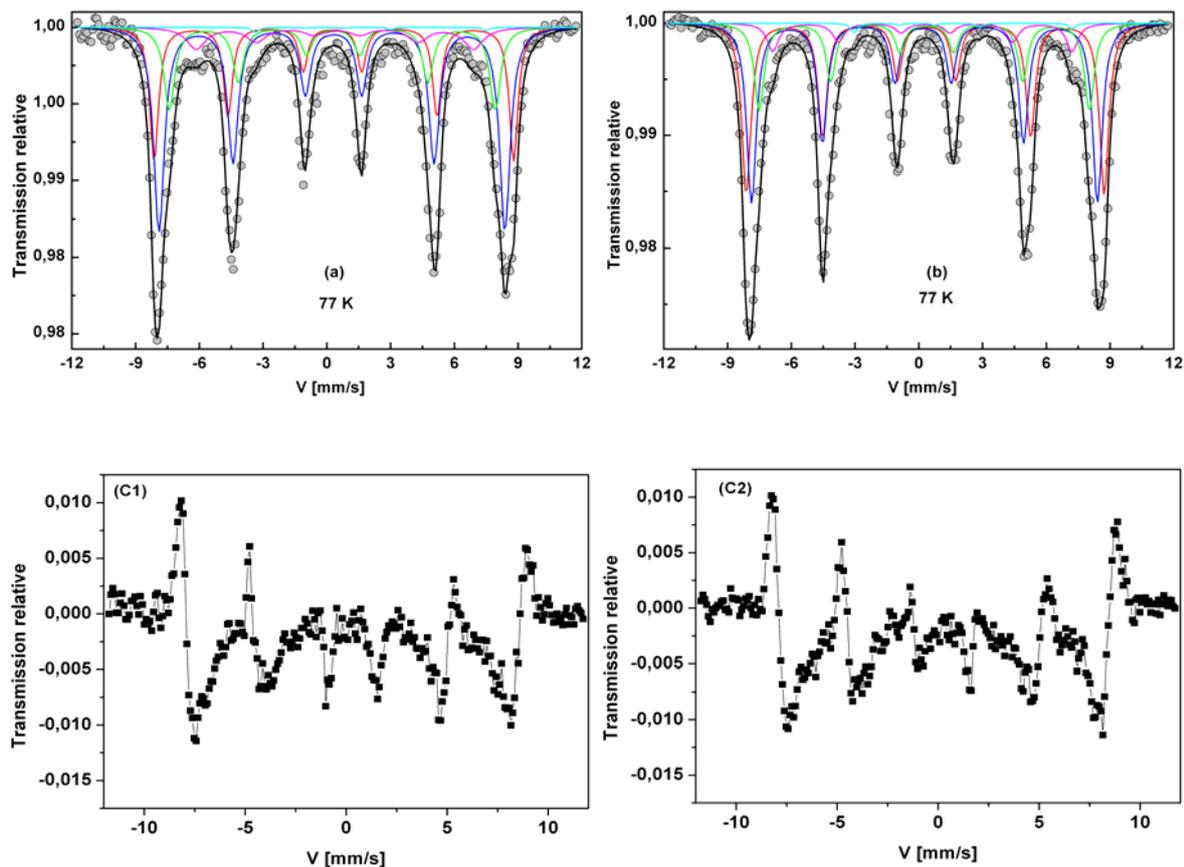


Figure III.5 Spectres Mössbauer à 100 K et 77 K des germes carboxylatés (a) et phosphonatés (b) et soustraction des spectres à 4 K germes carboxylatés (c1) et phosphonatés (c2).

L'étude de la phosphatation de la magnétite dans le chapitre II nous a permis de conclure qu'elle se produit sur les plans octaédriques les plus denses de la famille (111). Nous reprenons le même raisonnement pour les molécules OPVC et OPVP. Elles ont une surface de 72 \AA^2 et sont assimilables à un disque de rayon de $4,79 \text{ \AA}$. Dans le plan octaédrique le moins dense (Fe_{oct2}) ($3,2$ atomes de fer/ nm^2 pour la magnétite, $2,7$ sites/ nm^2 pour la maghémite et une distance entre les atomes de fer de $5,96 \text{ \AA}$), le greffage ne peut être que de type monodentate avec une molécule occupant un site sur quatre ce qui nous conduit à un taux de greffage maximum sur ce plan de l'ordre de $0,8$ molécules/ nm^2 (Figure III.6.a). Dans le plan le plus dense ($9,8$ atomes de fer/ nm^2 pour la magnétite et $8,2$ atomes de fer / nm^2 pour la maghémite), un greffage monodentate « permet » seulement à un site sur 9 d'être greffé, ce qui signifie que $1,1$ molécules/ nm^2 peuvent être greffées dans ce plan de façon monodentate. De la même façon, il est possible de greffer $1,2$ molécules de phosphate par nm^2 (1 site sur $8,25$) avec une structure bidentate pontant (Figure III.6.b) et $1,1$ molécules de phosphate par nm^2 (1 site sur 9) avec une structure tridentate. Pour un greffage mono, bi ou tridentate sur ce plan, tous les sites ne sont pas « utilisés » ce qui fait que la présence ou non de lacunes due à l'oxydation ne modifie pas les résultats.

Ces considérations cristallographiques montrent que le greffage des molécules phosphonatéées (1,4 molécules/nm²) ne peut avoir lieu que sur les plans octaédriques les plus denses. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de la phosphatation de la magnétite. Par contre, nous ne pouvons pas conclure sur le type de complexe carbonaté et phosphonaté formé à la surface de ces plans. Des caractérisations complémentaires par spectroscopie IR et photoémission X ont été menées pour essayer de les identifier.

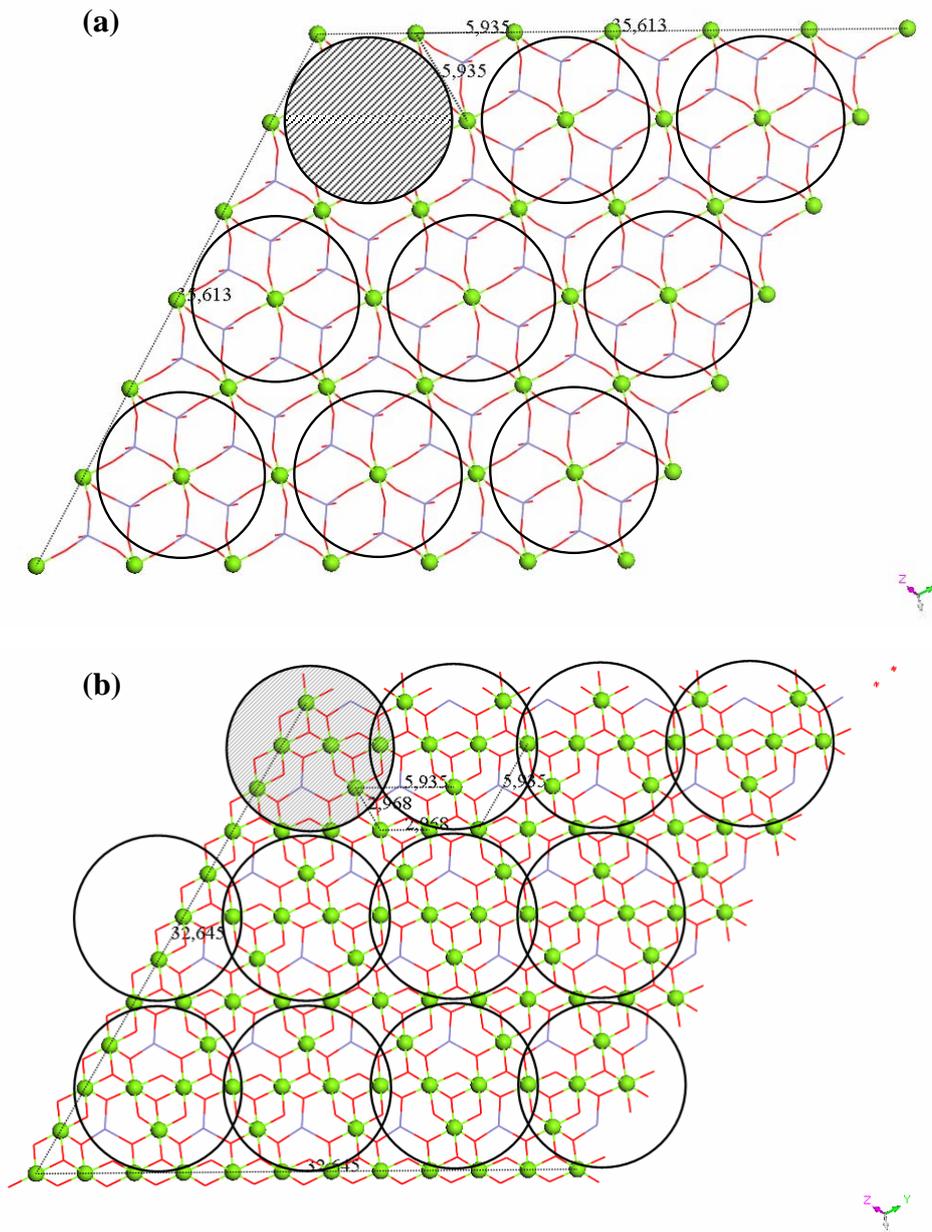


Figure III.6 Plan (111) de la magnétite contenant des sites octaédriques avec une faible (a) ou une grande (b) densité et cercle = surface occupée par une molécule avec un complexe de surface de type monodentate (a) ou binucléaire (b).

III.2.2 Spectroscopie infra-rouge

Le greffage des molécules organiques a également été confirmé par la spectroscopie IR en mode ATR. Néanmoins en raison de la surface spécifique faible des nanoparticules de 39 nm et du faible taux de greffage des molécules carboxylatées, il a été difficile d'obtenir un spectre IR des groupements carboxylates exploitable. Nous avons donc mené cette analyse infra-rouge sur les germes de 12 nm fonctionnalisés avec cette même molécule. Les spectres IR de la magnétite avant et après greffage avec les deux molécules ainsi que les spectres IR de ces molécules sont donnés dans la figure III.7.

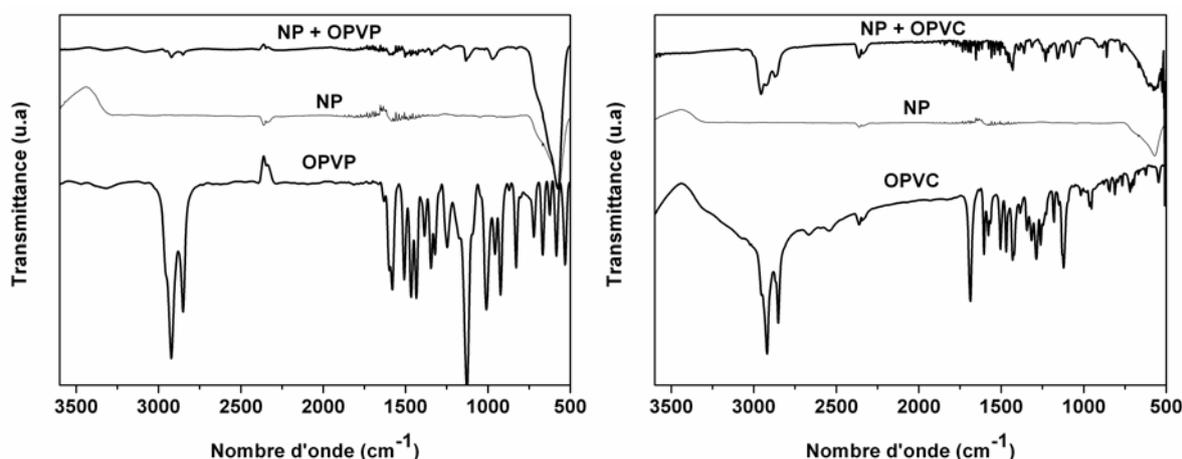


Figure III.7 Comparaison des spectres IR-ATR de la molécule OPVP et des nanoparticules de magnétite de 39 nm avant et après greffage (P10) (à gauche) et des spectres de la molécule OPVC et des nanoparticules de 12 avant et après greffage (à droite).

Les spectres des nanoparticules avant et après greffage (Figure III.7) font ressortir plusieurs domaines :

- Dans le domaine inférieur à 800 cm^{-1} , des bandes d'absorption propres à l'oxyde de fer considéré (partie 1, chapitres II et III).
- Des bandes caractéristiques de l'eau libre et des groupements hydroxyles ($3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$ et 1621 cm^{-1}).
- Des bandes d'adsorption correspondantes aux complexes de surface dans la gamme $1300 - 800\text{ cm}^{-1}$ pour le complexe phosphonate et $1200 - 1750\text{ cm}^{-1}$ pour le complexe carboxylate.

Pour extraire les bandes caractéristiques des fonctions carboxylate et phosphonate avant greffage, les spectres IR des molécules de départ ont été comparés dans chaque zone. Puis l'évolution de ces bandes après greffage a été analysée.

❖ *Nanoparticules de magnétite phosphonatées :*

Une comparaison dans la zone 800 - 1200 cm^{-1} des deux spectres IR des molécules organiques OPVC et OPVP (Figure III.8) et une déconvolution de cette zone en considérant des profils gaussiens et un bruit de fond linéaire (Figure III.9) ont permis d'extraire les bandes attribuées au groupement phosphonate. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.5. Les positions des bandes communes aux deux molécules sont légèrement décalées en raison de la différence de densité électronique autour du carbone et du phosphore. Les principales bandes attribuées au groupement phosphonate sont à 1174, 1010, 923 et 829 cm^{-1} . Généralement la symétrie d'une molécule de phosphonate ou d'un complexe adsorbé est déterminée par le nombre de bandes ν_3 et/ou par la présence ou l'absence de la vibration ν_1 et par la comparaison avec les spectres IR réalisés sur les espèces phosphate en milieu aqueux à différent pH (^{70,72,76,136,137}; Chapitre II partie 2).

Avec la molécule OPVP, la bande d'élongation triplement dégénérée ν_3 est observée à 1174, 1010 et 923 cm^{-1} , tandis la bande d'élongation non-dégénérée ν_1 est observée à 829 cm^{-1} , indiquant une symétrie de type C_{2v} ou inférieure de la molécule OPVP. Les bandes à 1174 et 1010 cm^{-1} sont généralement attribuées à P=O et celles à 923 et 829 cm^{-1} à P-OH.

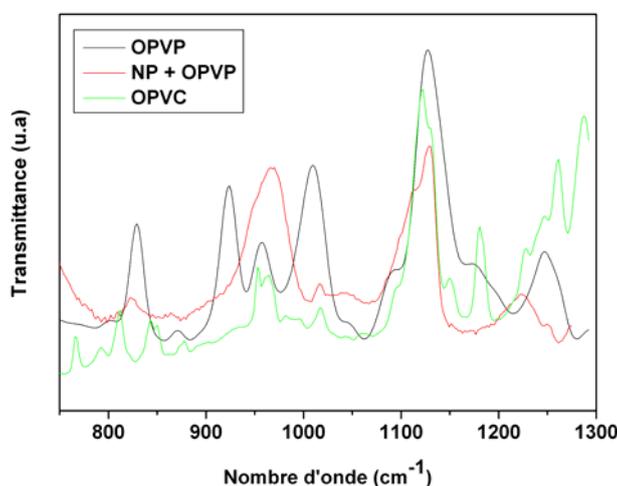


Figure III.8 Superposition des spectres ATR-IR des molécules OPVC et OPVP et des nanoparticules de magnétite phosphonatées.

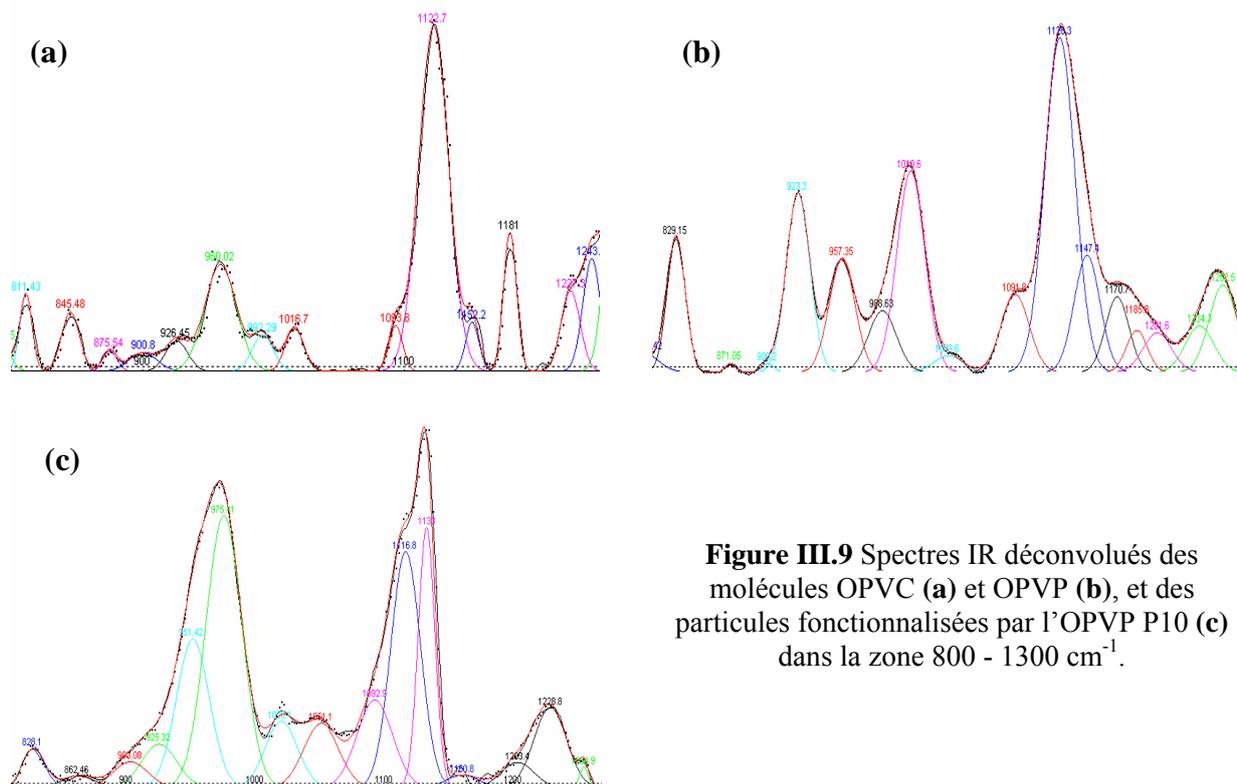


Figure III.9 Spectres IR déconvolués des molécules OPVC (a) et OPVP (b), et des particules fonctionnalisées par l'OPVP P10 (c) dans la zone 800 - 1300 cm⁻¹.

Molécule OPVC	Molécule OPVP	Echantillon P10
811 ms		
	829 s	828 w
845		
875	871	862
910	910	903
926	923 s	925
960 ms	957 s	951 ms
		975 s
992	988	
	1010 s	
1017		1020 ms
	1041	1051
1094	1092 ms	1092
		1117 s
1123 s	1126 vs	1138 s
1152	1148 ms	1159
	1174 ms	
1181 ms	1186	
	1202	1203
1227	1234	1229 ms
1243	1252 ms	1255
1261 s		
1287 s		

Tableau III.5 Position des bandes d'adsorption des molécules OPVC, l'OPVP et des nanoparticules phosphonatéés P10 dans la zone 1300 - 800 cm⁻¹. (s : Fort, ms : Moyennement fort, w : Faible).

Après le greffage de l'OPVP à la surface des nanoparticules, comme on peut l'observer dans les figures III.8 et III.9 et dans le Tableau III.5, les bandes à 829 et 923 cm^{-1} disparaissent et les bandes à 1010 et 1174 cm^{-1} sont décalées vers de plus basses longueurs d'onde à 975 et 1117 cm^{-1} . Sous réserve de la présence éventuelle d'autres bandes de faible intensité, la symétrie du complexe de surface est de type C_{3v} . Ces deux bandes à 975 et 1117 cm^{-1} sont très intenses et doivent inclure la contribution des liaisons P-O-Fe. La disparition des bandes attribuée aux liaisons P-OH et le décalage et l'intensité élevée des bandes à 975 et 1117 cm^{-1} suggèrent que le complexe de surface ne comporte plus de liaisons P-OH. Le complexe de surface phosphonate serait donc au moins de type binucléaire. Généralement dans la littérature les bandes d'adsorption des liaisons P-O-Fe sont identifiées à des longueurs d'onde inférieures à 1011 cm^{-1} . Par conséquent la bande à 1117 cm^{-1} est certainement due à la liaison P=O en accord avec les résultats de Raman *et al.*¹³⁸ lors de l'étude du greffage de phosphonates avec une chaîne alkyl à la surface d'oxyde de fer.

❖ *Nanoparticules de magnétite carboxylatées :*

Une comparaison dans la zone 1750 - 1200 cm^{-1} des deux spectres IR des molécules organiques OPVC et OPVP (Figure III.10) et une déconvolution de cette zone (Figure III.11) ont permis d'extraire les bandes attribuées au groupement carboxylate. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.6. Les principales bandes attribuées au groupement carboxylate sont les suivantes : 1687, 1565, 1457, 1418, 1288 et 1261 cm^{-1} . Le pic intense vers 1687 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupement carboxylate. Il est généralement observé à 1710 cm^{-1} pour les acides carboxyliques. Mais la présence des groupes aromatiques et des chaînes non saturées induit souvent un décalage de cette bande vers des longueurs d'onde plus faibles. La bande à 1418 cm^{-1} est attribuée au mode de valence $\delta(\text{OH})$, tandis que les bandes à 1288 et 1261 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons simples C-O au sein de la molécule d'OPVC.

Après le greffage, le spectre IR n'est pas facile à analyser car d'une part l'intensité des bandes d'adsorption est faible. D'autre part nous sommes très près de la zone où la cellule ATR perd en résolution. Par conséquent nous ne prendrons pas en compte la zone au-delà de 1650 cm^{-1} . La comparaison des spectres avant et après greffage (Figure III.10 et Tableau III.6) montre la disparition des bandes à 1687, 1418, 1288 et 1261 cm^{-1} et l'apparition de nouvelles bandes à 1540, 1364 cm^{-1} , 1231 (intensité accrue) et 1213 cm^{-1} . La disparition de la bande attribuée au groupement carboxylique à 1687 cm^{-1} est généralement accompagnée par l'apparition de bandes asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ et symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ qui sont

habituellement observés dans les gammes ($1650 - 1540 \text{ cm}^{-1}$) et ($1340 - 1440 \text{ cm}^{-1}$) respectivement. Les bandes à 1540 et 1364 cm^{-1} sont attribuées à ces bandes asymétriques et symétriques. Les vibrations $\nu(\text{C-O})$ à 1288 et 1261 cm^{-1} dans les molécules sont décalées dans le rouge à 1231 et 1213 cm^{-1} dans le spectre IR des germes fonctionnalisés par l'OPVC. Un tel décalage a été observé lors de l'étude de la réaction de l'acide acétique avec une surface de germanium.¹³⁹ La disparition de la bande à 1418 cm^{-1} attribuée à $\delta(\text{OH})$ s'explique par une réaction de dissociation des groupements hydroxyles OH.

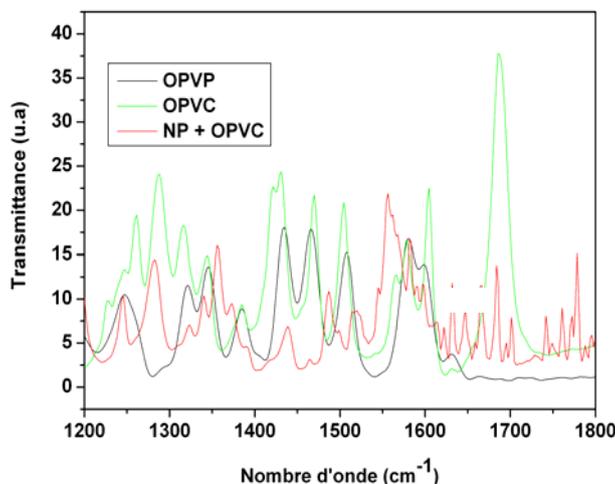


Figure III.10. Superposition des spectres ATR-IR des molécules OPVC et OPCP et des germes de magnétite carboxylatées dans la zone $1750 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ (x et *: bandes attribuées respectivement au carboxylate et au complexe de surface).

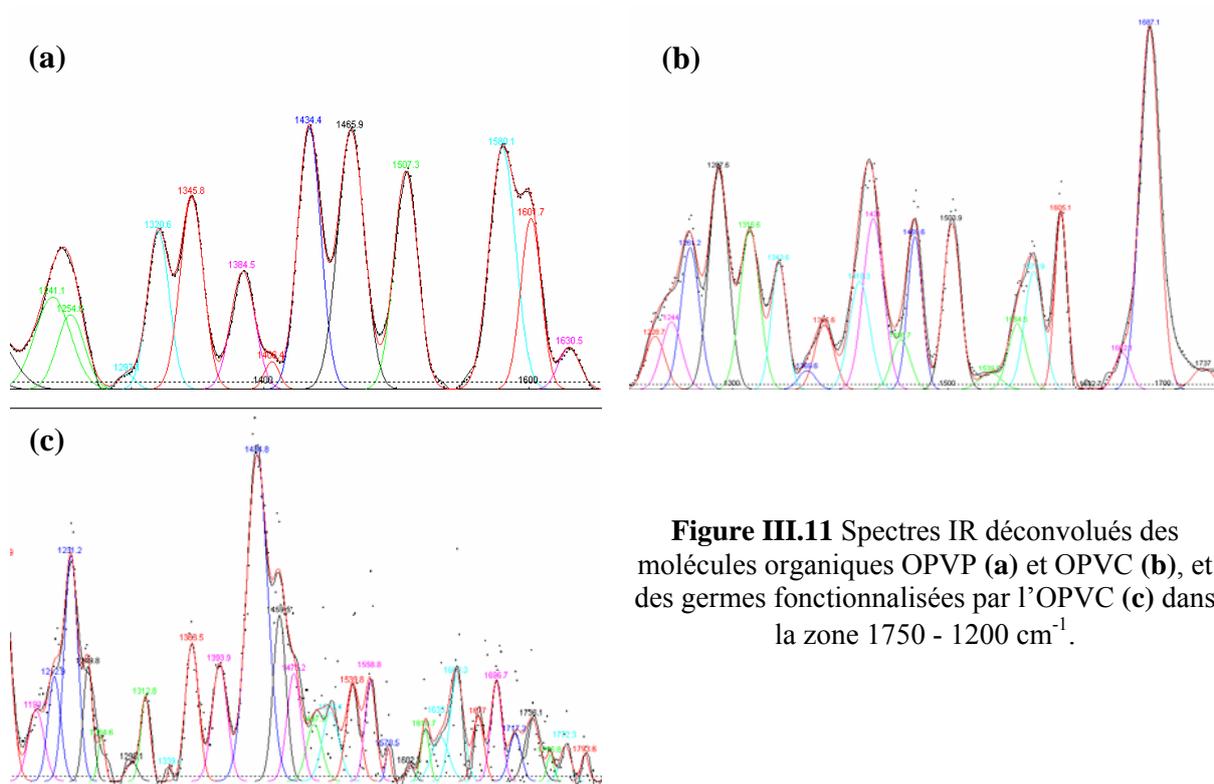


Figure III.11 Spectres IR déconvolués des molécules organiques OPVP (a) et OPVC (b), et des germes fonctionnalisés par l'OPVC (c) dans la zone $1750 - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

OPVP	OPVC	Germes fonctionnalisés par l'OPVC
		1213
1234	1229	1231 s
1241 ms	1244 ms	1250 ms
1255 ms		
	1261 s	1264 w
	1288 s	
1297 w		1298 w
1320 s	1317 s	1313 ms
1346 s	1344 ms	1340 w
		1364 ms
	1370 w	
1385 ms	1386 ms	1394 ms
1406 w		
	1418 s	
1434 s	1431 s	1435 s
	1457	1459
1466 s	1470 s	1475
1507 s	1504 s	1497
		1515
	1539 w	1540 ms
	1565 ms	1559 ms
1580 s	1580 s	1578 w
1602 s	1605 s	1602 w
		1619
1631 w	1633 w	1635
	1662 w	
	1687 vs	

Tableau III.6 Position des bandes d'adsorption de l'OPVC, l'OPVP et des germes fonctionnalisés par l'OPVC dans la zone 1700-1200 cm^{-1} .
(s : Fort, ms : Moyennement fort, w : Faible).

Tous ces résultats avec la disparition de la bande attribuée au groupement carboxylique et l'apparition de bandes asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ et symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ prouvent la formation d'une liaison entre le groupement carboxylate et la surface des nanoparticules. La différence entre les longueurs d'onde des bandes asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ et symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ est généralement utilisée pour distinguer les différents types d'interaction entre le groupement carboxylate et les atomes métalliques. Une grande différence (200-300 cm^{-1}) correspond à une interaction de type monodentate, une différence dans la gamme 140-190 cm^{-1} à une interaction de type bidentate pontant et une plus petite différence (<110 cm^{-1}) au bidentate chélate. Ici la différence est de 176 cm^{-1} , donc l'interaction entre le groupement carboxylate de l'OPVC et la surface des germes est

supposée être de type bidentate pontant. En supposant que l'interaction entre le groupement carboxylate et la surface des germes est représentative des interactions avec la surface d'oxyde de fer, le complexe de surface des nanoparticules de 39 nm est proposé être le même que celui formé avec les molécules phosphonatées.

III.2.3 Photoémission X (XPS)

Les spectres XPS Fe 2p de la magnétite avant et après greffage avec les deux molécules, et de la maghémite sont donnés dans la figure III.12. Comme nous l'avons expliqué précédemment, la présence de Fe^{2+} à la surface des particules induit l'absence quasi-totale du pic satellite autour de 719 eV (visible sur le spectre XPS Fe2p de la maghémite) entre les deux pics principaux Fe $2p_{3/2}$ et Fe $2p_{1/2}$ et la présence d'un faible épaulement vers les 709 eV (Chapitre 2 et 3 Partie I). Les spectres XPS Fe2p de la magnétite avant et après greffage ne présentent pas un pic satellite à 719 eV aussi bien défini que celui de la maghémite, ce qui laisse supposer que des Fe^{2+} sont encore présents dans la zone sondée. Le pic Fe $2p_{3/2}$ est centré à 710,6 eV pour FeO (partie 2, chapitre II), à 711,0 eV pour la maghémite et à une valeur intermédiaire de 710,8 eV pour la magnétite. Le pic Fe $2p_{3/2}$ des particules après phosphonatisation (P10) et carboxylation (C8) est situé respectivement à 711 et 710,9 eV. Cette position montre un déplacement des pics vers celui de Fe^{3+} . Par conséquent, la quantité d'ions Fe^{3+} augmente après greffage suite à une oxydation de la surface des nanoparticules.

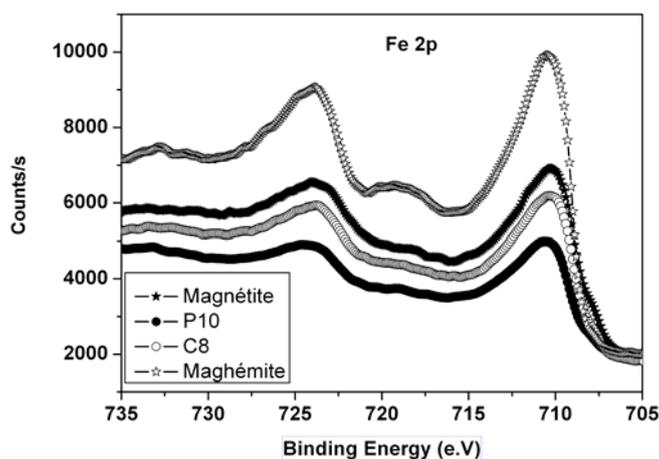


Figure III.12 Spectres XPS Fe2P de la magnétite, la maghémite et les nanoparticules carboxylatées (C8) et phosphonatées (P10).

Les spectres XPS O1s de l'oxyde de fer de départ, des particules phosphonatées (P10) et carboxylatées (C8), et des molécules OPVC et OPVP sont présentés sur la figure III.13. Dans le spectre C1s, la contribution des carbones des chaînes aliphatiques est observée vers

285 eV et celle des carbonates et -COO^- vers 288,5 eV.^{140,141} Comme on peut l'observer sur la figure III.13, il est très difficile d'évaluer la contribution des molécules dans les spectres XPS C1s et O1s car la quantité greffée est trop faible et les contributions majoritaires des molécules sont plutôt les groupements carbonés ou C-O-C. Nous avons donc uniquement analysé le pic O1s des nanoparticules avant et après greffage.

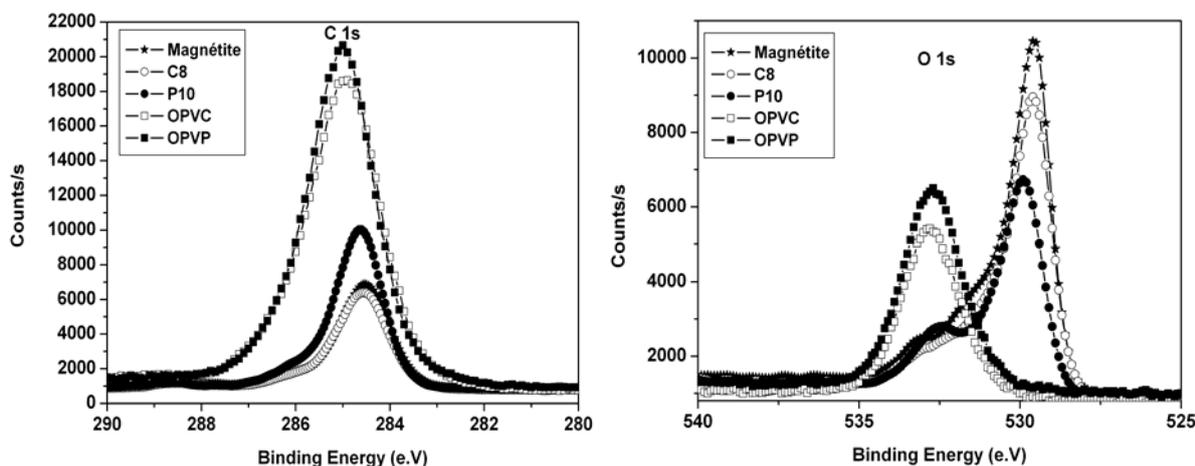


Figure III.13 Spectres XPS C1s et O1s.

Le pic O1s des particules avant greffage est déconvolué par quatre bandes à 530,1; 531; 532,1 et 533,7 eV attribuées respectivement à l'oxygène du réseau (O^{2-}) dans l'oxyde métallique, aux hydroxydes, à l'eau et aux carbonates présents à la surface de nos poudres.

❖ *Nanoparticules de magnétite phosphonaté :*

Le pic O1s a été déconvolué comme dans le cas des nanoparticules phosphatées (partie 2, Chapitre II) en quatre sous-pics : A 530,1 eV attribué à O-Fe, à 531,5 eV attribué à P=O, P-O-Fe et Fe-OH à 532,6 eV attribué à P-OH et Fe-OH₂ et à 533,7 eV attribué aux carbonates (Tableau III.7). Les résultats XPS des échantillons phosphonaté ont été comparés à ceux de l'oxyde de fer de départ. La contribution des espèces en surface a été « surexprimée » en calculant les intensités relatives des pics sans la contribution pic du aux liaisons Fe-O-Fe. L'intensité relative du pic correspondant aux hydroxyles (OH) dans l'oxyde de fer de départ, et également à P=O et à P-O-Fe dans les particules phosphonaté, augmente après la phosphatation. Comme lors la phosphatation, un échange de ligand à lieu, la formation d'un complexe suppose donc la disparition de liaisons Fe-OH et l'apparition de liaisons P-O-Fe et P=O. Par conséquent, l'augmentation de l'intensité du pic confirme la présence de la liaison P=O dans le complexe de surface. La surface du pic attribuée à P-OH et Fe-OH₂ diminue après phosphonatation. Aucune conclusion directe ne peut être tirée parce que l'intensité de ce pic dépend du degré d'hydratation de la magnétite phosphatée qui est difficilement

contrôlable. Cette analyse XPS confirme la présence de la liaison P=O et est en faveur du complexe final déduit de l'analyse IR.

	O1s				P2p
Fe₃O₄	Fe-O-Fe	Fe-OH	Fe-OH₂	CO₃	
Energie de liaison (eV)	530,1	531,0	532,1	533,7	
FWHM	1,7	1,6	1,8	2,1	
Surface relative sans la contribution de Fe-O		0,43	0,39	0,18	
P10	Fe-O-Fe	Fe-O-P, P=O, Fe-OH	P-OH, Fe-OH₂	CO₃	P-O, P-OH, P=O
Energie de liaison (eV)	530,1	531,2	532,7	533,8	132,8
FWHM	1,3	1,5	1,4	1,3	
Surface relative sans la contribution de Fe-O		0,50	0,39	0,11	
C8	Fe-O-Fe	Fe-OH -COO⁻	Fe-OH₂	CO₃ C=O	
Energie de liaison (eV)	530,1	531,2	532,2	533,5	
FWHM	1,3	1,1	1,2	1,7	
Surface relative sans la contribution de Fe-O		0,43	0,28	0,29	

Tableau III.7 Résultats XPS.

❖ *Nanoparticules de magnétite carboxylatées :*

D'après la littérature, la présence des deux atomes d'oxygène symétriques dans -COO^- se traduit par la présence d'un pic O1s à 531,2 eV et la liaison C=O par un pic à 533 eV.¹⁴⁰ Nous observons que l'intensité de la bande à 531,2 eV n'est pas modifiée par le greffage, donc nous pouvons supposer que cette conservation d'intensité signifie que les deux liaisons Fe-OH ont été remplacées par deux liaisons Fe-O-C. Pour les pics à 532,2 et 533,5 eV correspondant respectivement à l'eau, aux carbonates et carbonyle (C=O), il est difficile de tirer des conclusions car nous ne connaissons pas les taux de carbonatation et d'hydratation des poudres après greffage.

III.2.4 Conclusion

Les analyses menées ont montré que le greffage avait lieu par interaction avec les Fe^{3+} en site octaédrique sur les plans octaédriques les plus denses. Le complexe de surface avec la molécule phosphonate est de type bidentate pontant, la présence de la liaison P=O ayant été mise en évidence par XPS. Dans le cas de la molécule carboxylate, l'étude menée par spectroscopie infrarouge sur les germes est en faveur d'un complexe bidentate pontant. Bien que les spectres de photoémission X sur les nanoparticules de 39 nm ne permettent pas de confirmer la formation de ce complexe, nous pouvons admettre que l'interaction des

carboxylates avec les germes décrit bien ce qu'il se passe avec la surface d'oxyde de fer. Mais ce point devra être confirmé par des analyses complémentaires.

III.3 Caractérisation microstructurale de l'oxyde de fer

III.3.1 Morphologie et taille des nanoparticules greffées

Les caractérisations microstructurales ont été réalisées sur les échantillons avec le taux de greffage le plus élevé : $43,2 \mu\text{moles.g}^{-1}$ (C8), et $73,7 \mu\text{moles.g}^{-1}$ (P10) en molécules OPVC et OPVP respectivement. Les micrographies MEB (Figure III.14) et MET (Figure III.15) et la taille des cristallites déduites des diffractogrammes RX montrent que la fonctionnalisation ne modifie pas la morphologie et la taille moyenne des particules. Une couche amorphe à la surface des nanoparticules est observée sur les micrographies MET (Figure III.15). La préparation des échantillons et leur observation dans des conditions biologiques ont permis de conclure qu'il s'agissait bien de la couche de molécules organiques. L'épaisseur de cette couche (3 nm) est en accord avec la longueur de la molécule et confirme la présence d'une monocouche à la surface des nanoparticules. Des micrographies MET à haute résolution (Figure III.16) confirment à nouveau que la face majoritairement exposée dans les nanoparticules de 39 nm est la face (111).

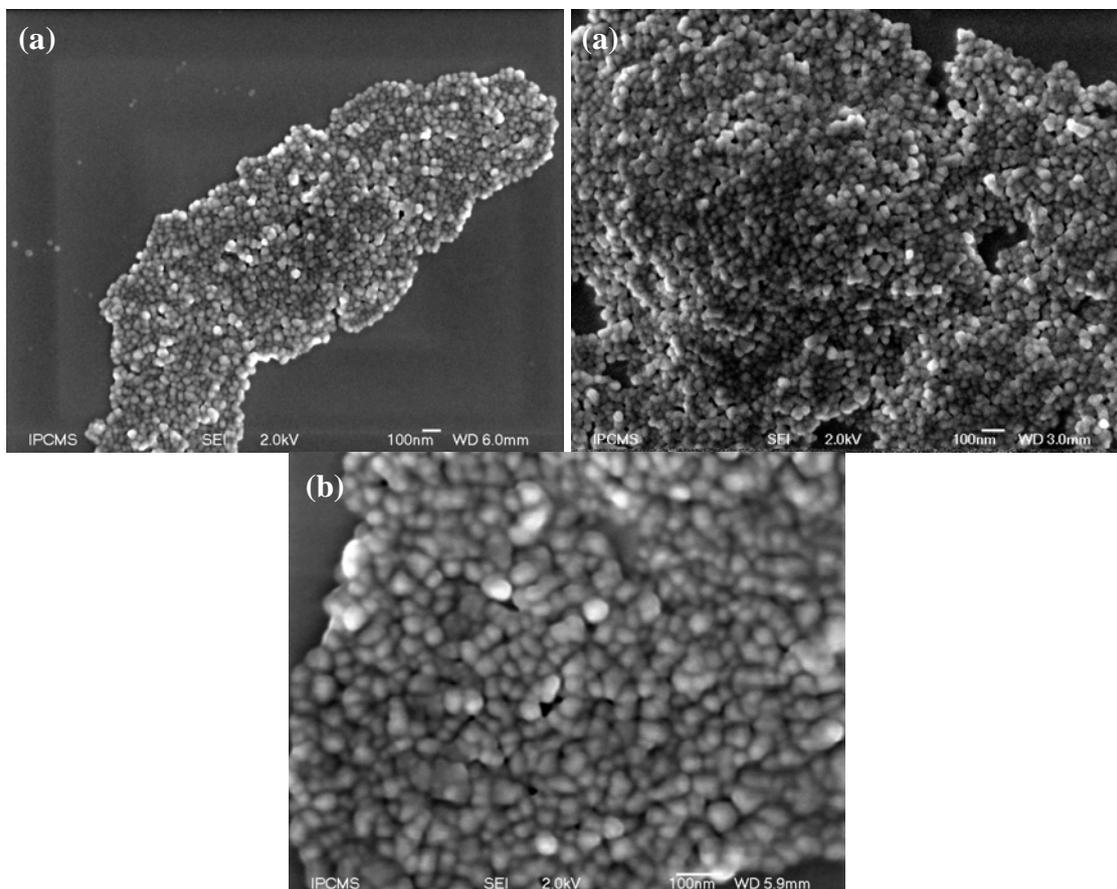


Figure III.14 Micrographies MEB des nanoparticules fonctionnalisées C8 (a) et P10 (b).

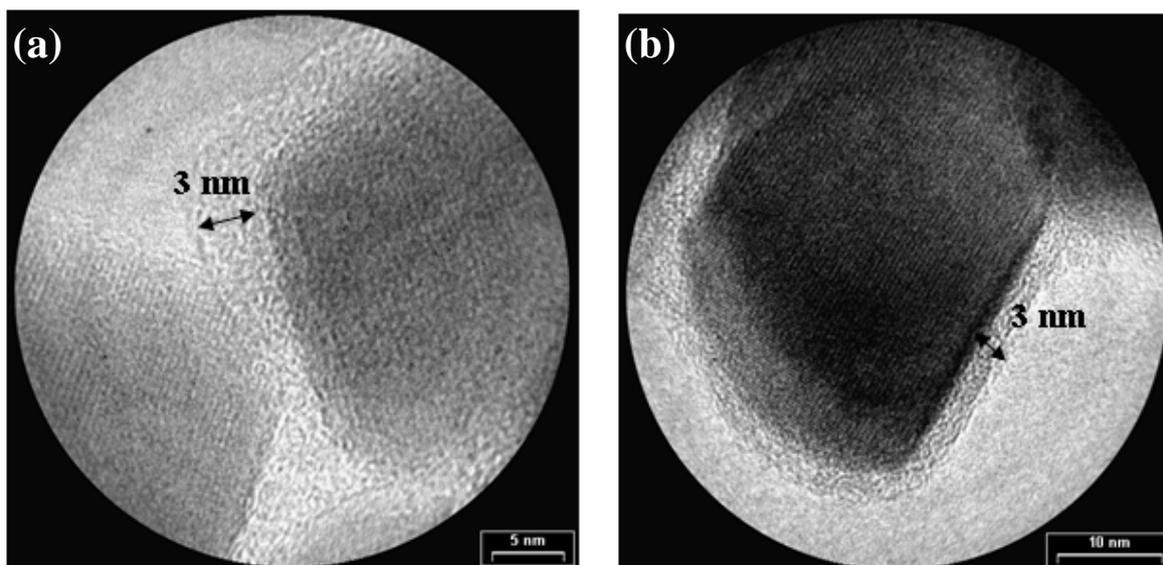


Figure III.15. Micrographies MET des nanoparticules fonctionnalisées C8 (a) et P10 (b).

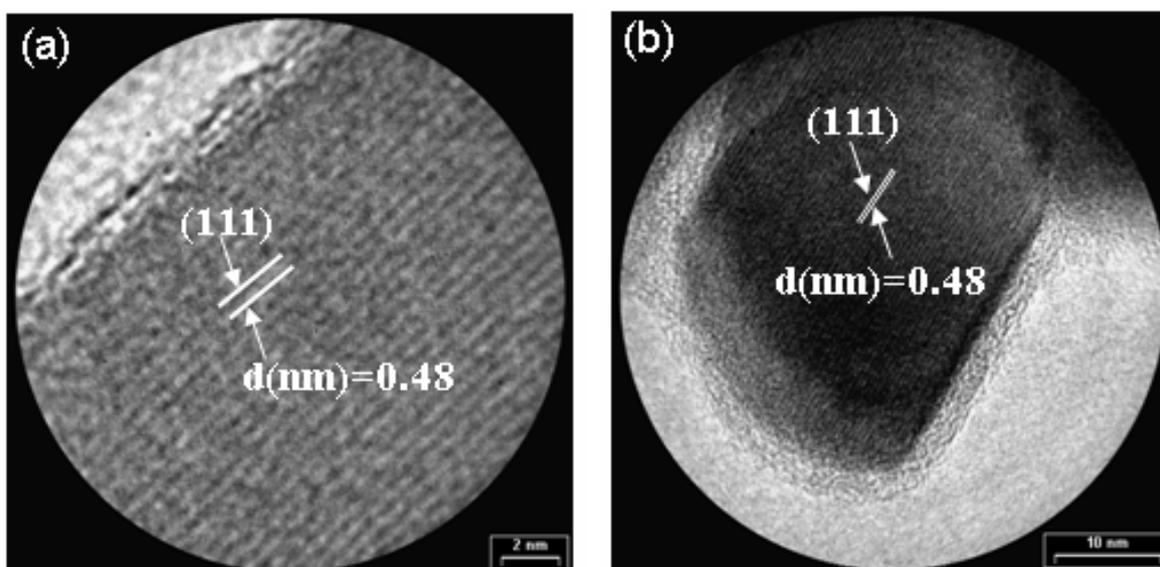


Figure III.16. Micrographie MET haute résolution des nanoparticules fonctionnalisés C8 (a) et P10 (b).

L'analyse du cliché de diffraction électronique (Figure III.17) réalisé sur une population de nanoparticules fonctionnalisés C8 (a) et P10 (b), conduit aux distances interréticulaires suivantes : $d_{111}(0,48 \text{ nm})$, $d_{220}(0,29 \text{ nm})$, $d_{311}(0,253 \text{ nm})$, $d_{222}(0,243 \text{ nm})$, $d_{400}(0,20 \text{ nm})$, $d_{442}(0,17 \text{ nm})$, $d_{511}(0,16 \text{ nm})$, $d_{440}(0,148 \text{ nm})$. Ce cliché permet de confirmer que nos poudres ont une structure spinelle mais ne permettent pas d'affirmer la présence de magnétite ou de maghémite, les raies de ces structures étant très proches.

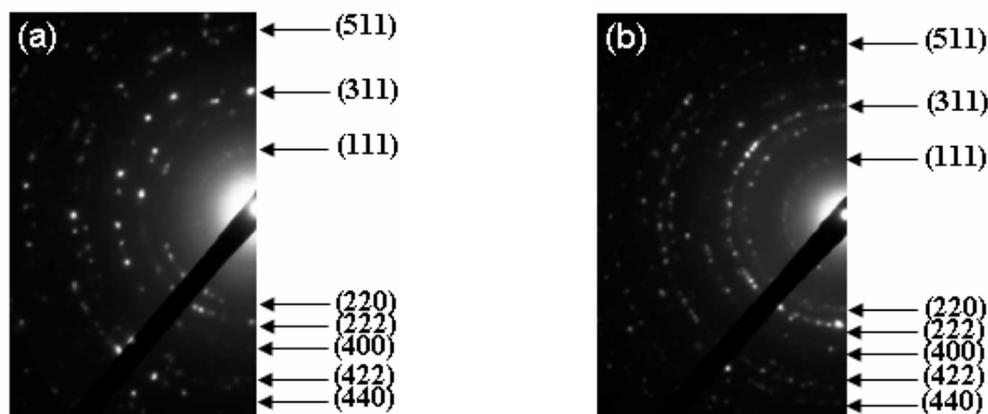


Figure III.17 Cliché de diffraction électronique obtenu sur une population de nanoparticules fonctionnalisées C8 (a) et P10 (b).

III.3.2 Composition des poudres

Les diffractogrammes RX (Figure III.18) des nanoparticules avant et après fonctionnalisation (C8 et P10) présentent également les raies d'une structure spinelle. Les paramètres de maille calculés pour les échantillons C8 et P10 sont respectivement $0,8380 \pm 0,0005$ nm et $0,8388 \pm 0,0005$ nm. Ces valeurs de paramètre de maille sont intermédiaires entre celle de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 0,8346 nm (fiche JCPDS 39-1346) et de la magnétite (Fe_3O_4) 0,8396 nm (fiche JCPDS 19-629) et plus faible que celle des nanoparticules phosphatées, indiquant qu'une oxydation plus importante a eu lieu surtout dans le cas des nanoparticules carboxylatées.

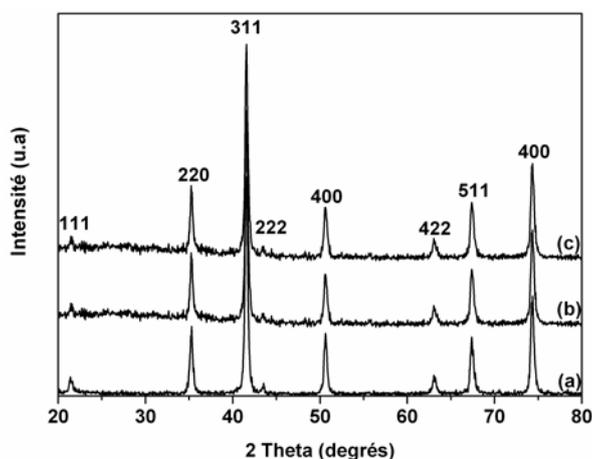


Figure III.18 Diffractogrammes RX des nanoparticules à base de magnétite avant (a) et après fonctionnalisation C8 (b), P10 (c).

Les spectres infra-rouge des nanoparticules avant et après greffage dans le domaine des bandes d'adsorption Fe-O sont donnés dans la figure III.19. L'allure des spectres des

différentes nanoparticules est similaire. La bande présente un maximum à 575 cm^{-1} caractéristique de la magnétite avec un épaulement vers les grands nombres d'onde suggérant la présence d'une couche oxydée.

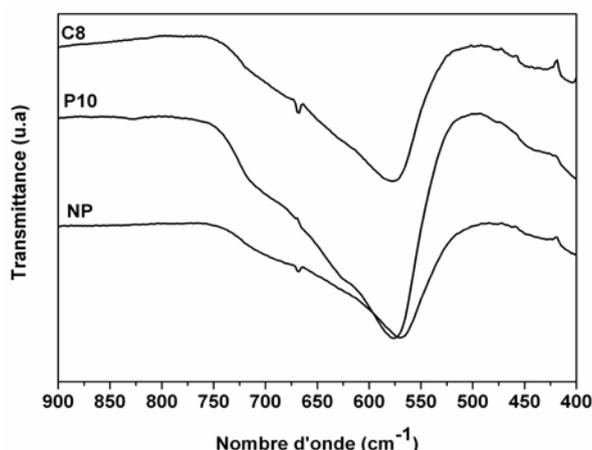


Figure III.19 Spectres infra-rouge des nanoparticules avant (NP) et après phosphonation (P10) et carboxylation (C8) dans la zone d'adsorption Fe-O.

La spectrométrie Mössbauer permet d'affiner la composition des nanoparticules après greffage. Les spectres Mössbauer à 300 K des nanoparticules nues, phosphonatées et carboxylatées sont rassemblés dans la figure III.20. Nous avons effectué la même analyse de ces spectres que dans le chapitre II de la partie 2 (nanoparticules phosphatées) et le chapitre III de la partie 1 (nanoparticules nues). Les nanoparticules après greffage présentent une déviation à la stœchiométrie similaire et une composition globale $\text{Fe}_{2,82}\text{O}_4$ est déterminée.

Ces premiers résultats confirment ceux obtenus par diffraction des RX et montrent une oxydation importante des Fe^{2+} après cette étape de fonctionnalisation.

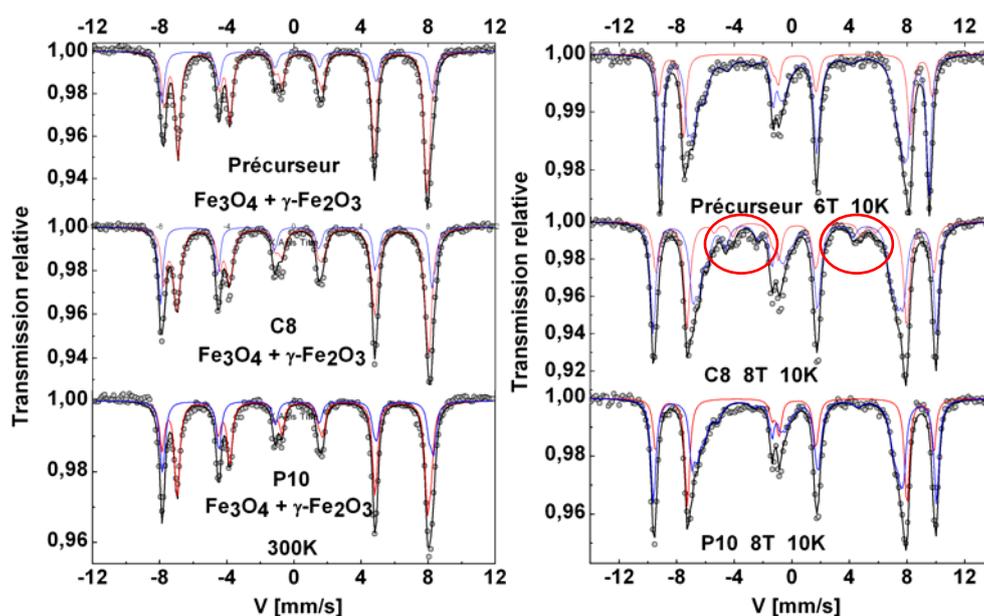


Figure III.20 Spectres Mössbauer des nanoparticules de départ et des échantillons C8 et P10 à 300 K (à gauche) et à 10 K en appliquant un champ magnétique (à droite). Les spectres de gauche ont été modélisés en considérant la présence de 2 phases stœchiométriques : La magnétite et la maghémite.

Nous avons vérifié que les nanoparticules greffées ne pouvaient pas être assimilées à des solutions solides $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$.¹²⁶ Les courbes ZFC/FC ont permis de confirmer que nous étions à nouveau dans une configuration avec un cœur de magnétite stœchiométrique et une couche oxydée en surface. En effet, les courbes ZFC des particules carboxylatées (C8) et phosphonatées (P10) présentées sur la figure III.21 montrent, comme pour la poudre de départ, deux températures de transition : une autour de 120 K correspondant à la température de la transition de Verwey (T_V) de la magnétite stœchiométrique et l'autre vers 50 K, attribuée à un processus de relaxation.^{128,129} La procédure de déconvolution des spectres Mössbauer en considérant deux phases, la magnétite et la maghémite stœchiométriques, a été réalisée. Un bon affinement des spectres est obtenu à 300K pour les nanoparticules de départ (précurseur) et les nanoparticules fonctionnalisées C8 et P10 comme l'illustre la figure III.20 (à gauche) (Tableau III.8). La structure hyperfine peut être décomposée en environ 36 % de maghémite et 64 % de magnétite pour C8, et 34 % de maghémite et 66 % de magnétite pour P10. L'épaisseur de la couronne de maghémite est estimée 2,8 nm pour C8 et 2,6 nm pour P10, soit environ 3 mailles élémentaires. Pour mémoire, les nanoparticules nues sont composées de 24 % de maghémite et de 76 % de magnétite, l'épaisseur de maghémite étant de 1,8 nm. La magnétite est plus oxydée après le greffage des molécules OPV, qu'après phosphatation. L'encombrement stérique des molécules est plus important que celui du phosphate, par conséquent le taux de greffage est plus faible et ne permet pas de protéger toute la surface de la nanoparticule vis-à-vis de l'oxydation.

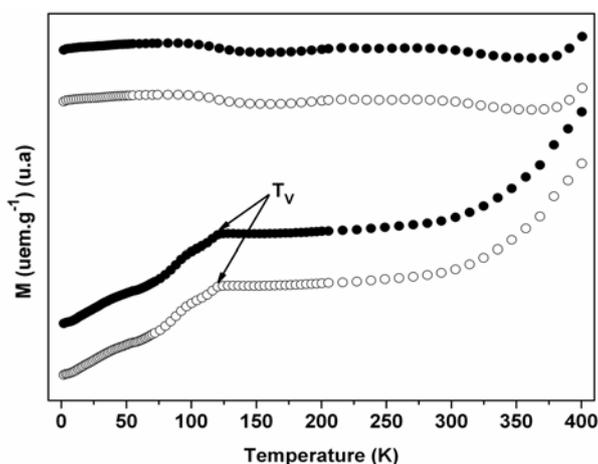


Figure III.21 Courbes ZFC/FC des nanoparticules fonctionnalisées C8 (cercle vide ○) et P10 (cercle plein ●) sous un champ de 10 Oe.

		δ (mm.s ⁻¹) ±,01			2ε (mm.s ⁻¹) ±,01			B_{hf} (T) ±,1			%			
		NP	C8	P10	NP	C8	P10	NP	C8	P10	NP	C8	P10	
300 K	γ -Fe ₂ O ₃ T	O	0,29	0,29	0,29	0*	0*	0*	49,4	49,7	49	9,2	13,5	13,0
		O	0,40	0,39	0,39	0*	0*	0*	50,0	50,3	50,0	15,5	22,5	21,3
	Fe ₃ O ₄ T	O	0,31	0,31	0,31	0,01	0*	0*	48,7	49,1	49,5	25,2	21,2	21,8
		O	0,66	0,65	0,66	0,01	-0,01	-0,01	45,7	46,2	46,1	50,1	42,8	43,8

Tableau III.8 Paramètres déduits de l’affinement des spectres ⁵⁷Fe Mössbauer à 300 K des particules avant et après fonctionnalisation (C8 et P10) en considérant la présence de deux phases stœchiométriques la magnétite et la maghémite.

Pour pouvoir identifier les degrés d’oxydation des ions fer, des analyses Mössbauer ont été conduites sous champ appliqué. Les spectres Mössbauer sont donnés dans la figure III.20 (à droite). Des différences apparaissent entre les deux agents de couplage. En effet, un canting de spin est observé avec les nanoparticules carboxylatées (cercle rouge sur la figure) alors qu’aucun canting n’est observé avec les nanoparticules nues ou phosphonatées.

Ce « canting » ne peut pas être dû à un « canting » de surface comme cela a été souvent observé dans des nanoparticules superparamagnétiques et expliqué principalement par des effets de surface et de taille, l’adsorption de molécules.^{90,92,93,88,98,99,100,142,143,144,145,146} En effet, la contribution de la surface dans les nanoparticules de 39 nm est négligeable et le « canting » observé par spectrométrie Mössbauer est trop important. Il ne peut donc pas être attribué uniquement au complexe de surface. Une modélisation des spectres sous champ en considérant les deux phases, maghémite et magnétite stœchiométrique, montre que c’est plutôt la maghémite qui est « cantée ». Cependant, la couche de maghémite existe aussi dans la magnétite phosphonatée et aucun « canting » n’est observé. Le « canting » est donc dû à la présence simultanée d’une couche de maghémite et de l’agent de couplage. Nous allons maintenant étudier l’effet de ce « canting » et de la présence de la couche oxydée sur les propriétés magnétiques des nanoparticules fonctionnalisées.

III.4 Propriétés des nanoparticules fonctionnalisées

III.4.1 Propriétés magnétiques

Les cycles d’hystérésis ont été mesurés à température ambiante (Figure III.22).

L’aimantation à saturation diminue quand le taux de greffage de la molécule carboxylatée augmente, de 83 uem.g⁻¹ pour les nanoparticules nues à 72 uem.g⁻¹ pour les nanoparticules carboxylatées avec le plus fort taux de greffage. Par contre, le greffage de la

molécule phosphonaté ne modifie pas la valeur de l'aimantation à saturation par rapport à celle des nanoparticules nues.

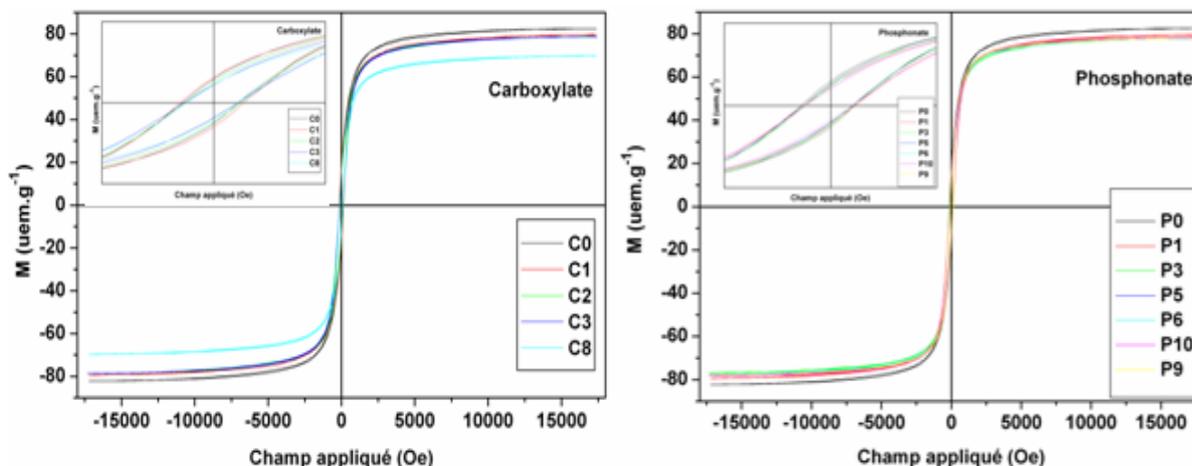


Figure III.22 Courbes d'aimantation à température ambiante des particules avant et après fonctionnalisation à différents taux de greffage.

Connaissant les pourcentages de magnétite et maghémite déduits des analyses par spectroscopie Mössbauer, sachant par les mesures ZFC-FC que le cœur est constitué de magnétite stœchiométrique et ainsi possède une aimantation à saturation de l'ordre de 92 uem.g^{-1} , l'aimantation à saturation de la couche oxydée a été calculée en considérant que l'aimantation totale M_s résulte de la contribution des différentes phases, à savoir :

$M_s = M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} * 76\% + M_{\text{couche oxydée}} * 24\% = 92 * 76\% + M_{\text{couche oxydée}} * 24\%$. Les valeurs d'aimantation à saturation de la couche oxydée sont alors les suivantes :

- Pour les nanoparticules « nues » $M_{\text{couche oxydée NP}} = 54,4 \text{ uem.g}^{-1}$.
- Pour les nanoparticules greffées avec une molécule carboxylatée $M_{\text{couche oxydée C8}} = 36,8 \text{ uem.g}^{-1}$.
- Pour les nanoparticules greffées avec une molécule phosphonatée $M_{\text{couche oxydée P10}} = 65,0 \text{ uem.g}^{-1}$.

Ces résultats confirment que la baisse de l'aimantation à saturation dans le cas des nanoparticules carboxylatées est bien due à la contribution de cette couche oxydée. La couche oxydée des nanoparticules phosphonatée présente une aimantation à saturation supérieure à celle de la couche oxydée de la magnétite nue, mais son épaisseur est plus élevée et les valeurs finales de l'aimantation sont similaires.

La valeur plus faible de l'aimantation à saturation de la couche oxydée des nanoparticules carboxylatées est due au « canting » mis en évidence par spectroscopie Mössbauer. Par contre, le greffage avec des phosphonates a un effet inverse en augmentant l'aimantation à saturation.

Nous avons vu dans le chapitre II de la partie 1 que les valeurs de Ms sont sensibles au désordre des lacunes issues de l'oxydation des Fe²⁺. Plus le désordre est important, plus les valeurs de Ms sont faibles. Les couches oxydées étant de même épaisseur pour les deux agents de couplage, les différences entre les Ms de ces couches résultent de différences dans l'organisation des lacunes.

On peut donc conclure que le greffage des molécules phosphonatées va générer de l'ordre dans la couche oxydée de surface des nanoparticules (réorganisation des spins...), à l'opposé des molécules carboxylatées qui, elles, perturbent la couche oxydée de surface des particules.

Les agents de couplage modifient les interactions de super-échange de surface selon la manière dont ils sont liés à la surface. Le complexe de surface phosphonaté sous sa forme bidentate pontant doit favoriser les interactions de super-échange en surface alors que le complexe de surface carboxylaté doit les bloquer.

Des études complémentaires doivent être réalisées pour valider ces hypothèses, notamment sur le fait que les interactions de super-échange sont plus favorables avec un groupement phosphonate qu'avec un groupement carboxylate.

III.4.2 Stabilité thermique

Des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées pour évaluer l'effet de la fonctionnalisation sur la stabilité thermique des poudres.

Les analyses thermiques différentielles réalisées sur les deux types de nanoparticules fonctionnalisées présentent, comme pour les nanoparticules avant la fonctionnalisation, les deux pics exothermiques attribués respectivement à la transition entre la magnétite – maghémite et à la transition de phase maghémite – hématite (Figure III.23). Une augmentation des températures de transition est observée avec le taux de greffage. La deuxième transition est plus marquée en utilisant le phosphonate comme agent de couplage. Pour expliquer ce phénomène, des analyses ATG ont été réalisées sur les molécules organiques de départ (OPVP et OPVC) (Figure III.24). Elles montrent que les molécules OPVP et OPVC sont toutes les deux stables entre la température ambiante et 250°C puis à partir de 250°C une perte de masse progressive est observée pour les échantillons. Pour l'OPVC la dégradation totale est atteinte à 545°C. Par contre l'OPVP présente une perte de masse brutale de l'ordre de 60 % à 250°C puis elle continue à perdre progressivement de la masse et sa décomposition est totale à 800°C (perte de masse de 92 %). Ce comportement

explique pourquoi le décalage en température de la deuxième transition est beaucoup plus faible avec les nanoparticules carboxylatées.

Ainsi le greffage des molécules a permis d'augmenter le domaine de stabilité en température des nanoparticules.

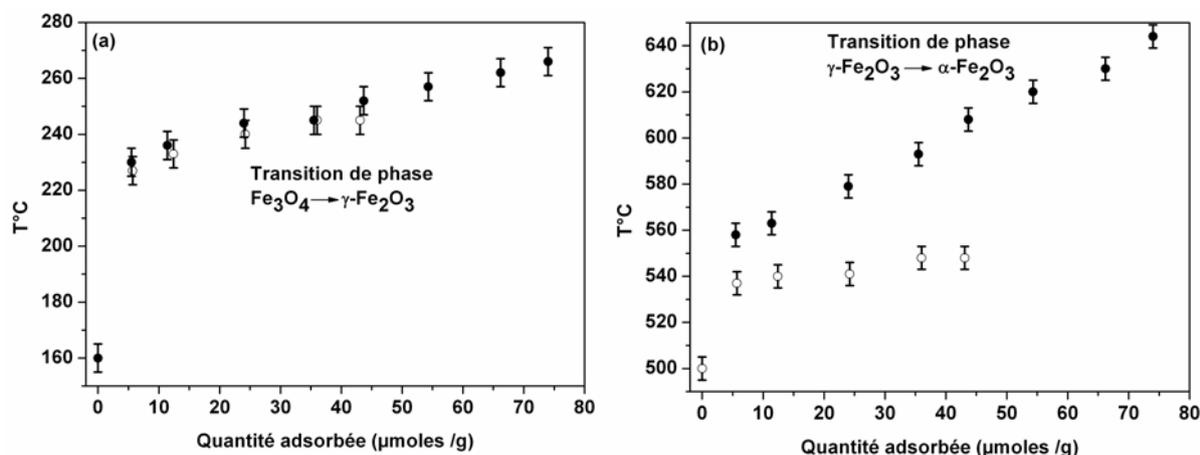


Figure III.23 Evolution des températures de transition de phase en fonction du taux de greffage des nanoparticules fonctionnalisées avec l'OPVC (cercle vide) et l'OPVP (cercle plein).

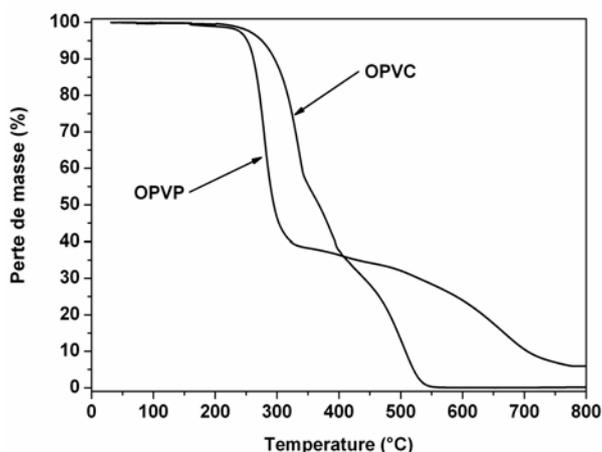


Figure III.24 Courbes ATG des molécules organiques OPVC et OPVP.

III.5 Stabilité des suspensions dans le THF

La stabilité des suspensions de nanoparticules fonctionnalisées dans le THF a été étudiée en fonction du taux de greffage. Une illustration du comportement des suspensions en fonction du taux de greffage est donnée dans la figure III.25 pour des nanoparticules fonctionnalisées avec l'OPVP. Le même comportement est observé avec les nanoparticules fonctionnalisées par l'OPVC. La stabilité des suspensions de nanoparticules augmente avec le taux de greffage. Ce résultat est très intéressant car il est très difficile d'obtenir des suspensions stables de nanoparticules magnétiques à température ambiante. En effet pour obtenir des suspensions stables, il est nécessaire de compenser les forces d'attraction de Van

der Waals et les interactions dipolaires magnétiques (les nanoparticules de 39 nm sont magnétiques à température ambiante) en introduisant des interactions électrostatiques et/ou stériques. Normalement le greffage a lieu par interaction avec les groupes chargés de surface, la charge de surface doit diminuer et les interactions électrostatiques devraient être limitées. Ces considérations sont valables dans le cas de solvant aqueux par contre dans le cas de solvant organique, ces solvants peuvent également intervenir et modifier les interactions entre les nanoparticules.

Pour vérifier cette hypothèse, des mesures de potentiel zêta en milieu non conducteur ont été réalisées par la société Malvern à Paris sur trois échantillons phosphonates P1, P6 et P10.



Figure.III.25 Stabilité des suspensions de nanoparticules fonctionnalisées par l'OPVP en fonction du taux de greffage.

La méthodologie pour réaliser ces mesures est très délicate à mettre au point. Une multitude d'essais, 170, ont été nécessaires avant d'obtenir des résultats probants. Il leur a fallu optimiser, le temps de mesure, la tension à appliquer aux bornes des électrodes et le facteur de dilution. Le temps de mesure a été fixé à l'aide du nombre de sous mesures et une valeur de 50 sous mesures a été retenue correspondant à un temps de mesure de plusieurs minutes. La tension appliquée a été optimisée et fixée à 30V. Le facteur de dilution donnant les meilleurs signaux est de 1/8, 1/3 et 0 pour les échantillons P10, P6 et P1 respectivement. Dans ces conditions, des mesures correctes ont été obtenues pour les différents échantillons. L'échantillon P1 présente la répartition de mobilité électrophorétique la plus hétérogène avec une valeur de potentiel zêta centrée sur -27,1 mV et une largeur de pic de 22,4 mV. L'échantillon P6 a une mesure de potentiel zêta centrée sur -47,2 mV avec une largeur de pic de 13,6 mV. L'échantillon P10 est centré sur -61,1 mV avec une largeur de pic de 6,7 mV.

Nous pouvons déduire de ces résultats que la suspension P10 est la plus stable des trois (plus forte valeur de potentiel zêta = -61 mV et plus faible dispersion de la valeur), que la suspension P1 est la moins stable (-27 mV) et que la suspension P6 se situe entre ces deux échantillons (-47 mV). Ces mesures sont en accord avec les stabilités des suspensions observées visuellement, c'est-à-dire que la stabilité augmente avec le taux de greffage.

A partir de ces mesures, on peut avancer que les molécules greffées interagissent avec le solvant et permettent d'augmenter les interactions électrostatiques entre les nanoparticules fonctionnalisées. Mais il est évident également que les interactions stériques générées par les molécules d'OPV vont contribuer également à limiter les interactions d'attraction de Van der Waals et surtout les interactions magnétiques dipolaires entre les nanoparticules.

III.6 Conclusion

Le greffage d'une molécule en utilisant deux agents de couplage : phosphonate et carboxylate a été comparé. L'agent de couplage phosphonate a permis de greffer un plus grand nombre de molécules que l'agent de couplage carboxylate avec un taux de recouvrement de la surface de 100 %. La caractérisation des particules phosphonatées et carboxylatées a montré que le greffage se produit par interaction avec les ions Fe^{3+} en site octaédrique dans les plans (111) les plus denses avec la formation d'un complexe bidentate pontant avec l'agent de couplage phosphonate. Le même type de complexe de surface a été identifié lors de l'étude de l'interaction des germes avec l'agent de couplage carboxylate. Des études complémentaires avec une molécule carboxylatée de type acide gras devraient nous permettre de conclure définitivement.

Le greffage avec le groupement phosphonate a un deuxième avantage : Il permet de conserver les propriétés magnétiques des nanoparticules contrairement au groupement carboxylate qui induit « canting » de spin dans la couche oxydée de surface et une diminution du moment magnétique des nanoparticules. L'agent de couplage influe donc sur les propriétés magnétiques et plus précisément sur la structure de la couche oxydée en surface des nanoparticules. Le complexe de surface phosphonate facilite probablement les relations de super-échange en surface. Cette hypothèse doit être validée par d'autres expériences et des modélisations.

Enfin, des suspensions très stables des nanoparticules fonctionnalisées ont été obtenues dans le THF, alors qu'il est très difficile d'obtenir des suspensions stables de nanoparticules magnétiques à température ambiante en raison des interactions magnétiques à compenser. Ce résultat est très prometteur pour de nombreuses applications, notamment dans le domaine biomédical, pour lequel il est nécessaire de disposer de suspensions stables. Le dernier chapitre de cette partie a donc pour objectif d'obtenir des suspensions stables de nanoparticules de 39 nm dans l'eau, fonctionnalisées via un groupement phosphonate, et de les tester dans le domaine de l'IRM.

Chapitre IV

Fonctionnalisation et stabilisation des nanoparticules en milieu aqueux

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de fer par des molécules de dérivés stilbènes via un agent de couplage phosphonate permettaient d'obtenir des suspensions très stables et qu'elles restaient stables même placées au contact d'un aimant de 3,5 Tesla. Ce paramètre est très important pour les applications biomédicales des nanoparticules d'oxyde de fer en particulier pour l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) et l'hyperthermie. Nous souhaiterions évaluer le potentiel de nos nanoparticules fonctionnalisées via un phosphonate dans le domaine de l'IRM.

Pour l'IRM, les nanoparticules doivent être superparamagnétiques ou paramagnétiques et l'enrobage organique et la charge des nanoparticules doivent assurer leur stabilité en suspension, leur biocompatibilité et leur biodistribution (déplacement dans le corps humain). Les nano-objets utilisés pour l'IRM sont le plus souvent constitués d'un système cœur/couronne avec un cœur comprenant un ou plusieurs grains magnétiques et une couronne organique. Généralement des solutions colloïdales de nanoparticules de magnétite ou de maghémite stabilisées par des agents tensio-actifs (acide oléique) ou du dextran ou des siloxanes (ferrumoxsil) sont élaborées. Dans une deuxième étape, les nanoparticules sont fonctionnalisées par différents types de molécules : Macromolécules organiques biocompatibles (dendrimères PAMAM, Poly(Ethylène Glycol) (PEG),...), polymères naturels tels que les protéines, fluorophores ou molécules cibles telles que l'acide folique qui vont permettre de cibler les nanoparticules vers les cellules cancéreuses etc.^{147,148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159} La taille moyenne du nano-objet hybride final est un paramètre important car elle va conditionner son déplacement dans le corps humain. En effet, s'ils ont une taille moyenne supérieure à 40-50 nm, ils vont être captés directement par le système réticulo-endothélial, les macrophages et être dirigés vers le foie et la rate. Pour observer ou traiter des cellules cancéreuses dans d'autres organes, elles doivent avoir une taille inférieure à 50 nm qui leur permette de passer la barrière endothéliale.

Lors des études précédentes, nous avons montré que nous pouvions, grâce à l'agent de couplage phosphonate, greffer des molécules de manière covalente et forte et directement à la surface des nanoparticules. Dans le domaine de l'IRM, ce greffage direct avec une couche organique de faible épaisseur devrait permettre d'obtenir des suspensions très stables dont la stabilité est conservée même en présence d'un champ magnétique. Dans ce contexte, le greffage de molécules dendritiques (favorisant la stabilité des suspensions par interaction stérique et constituant une plateforme pour le greffage de molécules fonctionnelles) avec un agent de couplage phosphonate (permettant un ancrage direct et fort des molécules organiques, limitant les « décrochages » ultérieurs dans le milieu) peut conduire à des agents de contraste intéressants. C'est l'objet de ce dernier chapitre.

Les dérivés stilbène précédents ont permis d'obtenir des suspensions stables dans des solvants organiques. Or, les solvants aqueux sont nécessaires pour des applications biomédicales. Pour étudier la fonctionnalisation des nanoparticules avec de telles molécules en milieu aqueux, une molécule terminée par des chaînes PEG biocompatibles a été synthétisée par Annabelle Bertin, encadrée par Delphine Felder, du Groupe des Matériaux Organiques de l'IPCMS.

Dans ce chapitre, après des rappels bibliographiques sur l'IRM et sur les nano-objets actuellement développés, nous présentons les isothermes d'adsorption de cette molécule à la surface des nanoparticules de 8,5 et de 39 nm. Ensuite nous étudions leur stabilité en suspension tout d'abord visuellement, ensuite par des mesures de potentiel zéta en fonction du pH. Puis nous les avons caractérisés structuralement. Enfin les résultats des mesures des temps de relaxation sont commentés.

IV.1 Généralités

IV.1.1 L'IRM

Les nanoparticules magnétiques sont largement utilisées en biologie et en médecine. Un résumé de leurs applications biomédicales est donné dans la Figure IV.1.

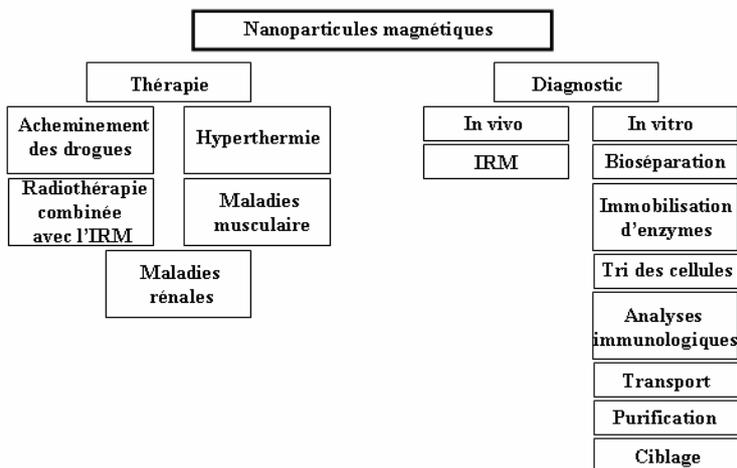


Figure IV.1. Applications biomédicales des nanoparticules magnétiques.¹⁶⁰

Ces vingt dernières années, l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) est devenue l'une des techniques de diagnostic biomédical les plus performantes. L'IRM fournit essentiellement des images anatomiques mais peut également informer de l'état physicochimique des tissus, des flux métaboliques et certaines thérapies.^{161,162,163,164} Dans de nombreux cas, l'IRM est le seul moyen de faire un diagnostic non ambigu, spécialement dans la détection des anomalies cérébrales, de la sclérose en plaques et des lésions situées dans des régions sujettes à des artefacts. Pour cela, malgré le coût relativement élevé de l'équipement et de la maintenance, l'utilisation de l'IRM est largement utilisée dans de nombreux hôpitaux et cliniques.

Le principe de l'IRM est la collecte des signaux des protons de l'eau qui permettent de distinguer différents tissus dans un même corps grâce aux différences des temps de relaxation des protons T_1 , T_2 et aux différences de densité de protons entre les tissus (Figure IV.2).

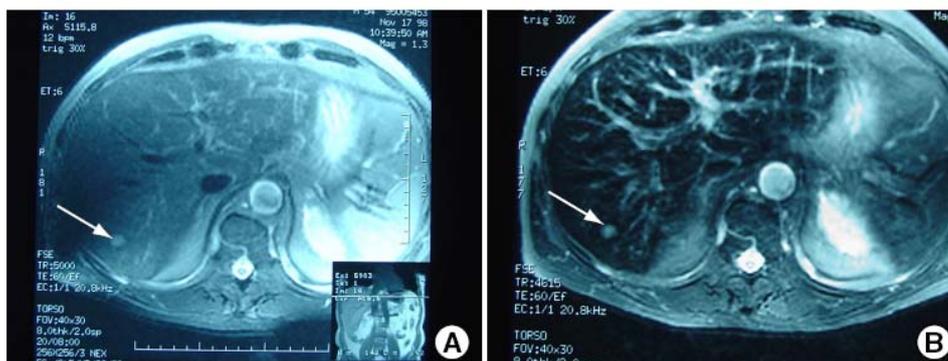


Figure IV.2 Clichés d'une métastase (flèche) dans un foie. A : Avant injection, B : Après injection intra-veineuse d'Endorem (Laboratoire GUERBET, particules de 80 à 120 nm). L'Endorem est capté par les macrophages du système réticulo-endothélial, principalement le foie (70 % de la dose injectée). Son ajout permet de faire ressortir sur l'image le module métastatique par rapport aux tissus environnants : Il apparaît plus contrasté sur l'image B.¹⁶⁵

L'application d'un champ radiofréquence à la fréquence de Larmor des protons permet par une rotation de 90° de placer l'aimantation dans le plan x,y ($M_{x,y}$), qui est perpendiculaire à la direction du champ externe B_0 . Cela implique une redistribution des spins nucléaires entre les niveaux de haute et basse énergie et la cohérence de phase des spins. Après l'excitation, l'aimantation revient à son orientation originelle, parallèle à B_0 . Il y a deux modes de relaxation : La relaxation spin-réseau et la relaxation spin-spin. La relaxation spin-réseau est reliée à la composante z du vecteur d'aimantation et est caractérisée par une constante de temps T_1 , aussi connue sous le nom de temps de relaxation longitudinale. L'inverse de T_1 caractérise la vitesse de retour à l'équilibre thermique. A la différence de la relaxation T_1 , la relaxation transverse décrit la décroissance de l'aimantation dans le plan x,y et est caractérisée par une constante de temps T_2 , appelée le temps de relaxation transverse. L'inverse de T_2 caractérise la vitesse de retour à l'entropie de départ. T_1 et T_2 sont toutes les deux fortement affectées par la température, la viscosité, le champ magnétique, la présence de substances para/superparamagnétiques...

Les grandes potentialités de l'IRM sont à l'origine du développement d'une nouvelle classe de produits pharmacologiques que sont les agents de contraste pour l'IRM.¹⁶⁶ En effet quand le contraste est faible, des agents de contraste permettent d'améliorer la qualité de l'image.^{167,168} Les agents de contraste sont des substances chimiques introduites dans la région fonctionnelle ou anatomique qui doit être imagée afin d'augmenter les différences de contraste entre les différents tissus, ou entre les tissus normaux et anormaux, en influant sur les temps de relaxation. Les agents de contraste les plus utilisés sont les complexes de gadolinium.^{169,170} Les autres types d'agent de contraste développés sont des nanoparticules

d'oxyde magnétique incorporées dans du dextran ou dans d'autres types de polymères biocompatibles.^{29,30,31,147,148,149,150,151,152} La présence de ces agents de contraste augmente la vitesse de relaxation des protons de l'eau dans leur voisinage : les agents de contraste magnétiques créent des champs magnétiques approximativement un millier de fois plus fort que ceux correspondant aux seuls protons de l'eau. Ces centres magnétiques interagissent donc avec les protons de l'eau exactement de la même manière que les protons voisins mais avec des champs magnétiques plus forts.

De nos jours, près de 30 % des examens IRM emploient un agent de contraste, ce qui devrait encore augmenter du fait du développement des nouveaux agents et de la variété croissante des applications. Depuis les années 70, qui ont vu la naissance des agents de contraste pour l'IRM, de nombreux efforts ont été fait pour améliorer leur efficacité.

IV.I.2 Les oxydes de fer développés pour l'IRM

Théoriquement, les oxydes de fer magnétiques sont censés avoir des relaxations très importantes, supérieures à celles des complexes de gadolinium. La plupart du temps, ils sont utilisés comme agent de contrast T_2 (contraste négative). Ce phénomène peut être décrit par l'hétérogénéité du champ magnétique autour des nanoparticules à partir duquel les molécules d'eau diffusent.¹⁷¹

a. Les agents actuellement utilisés

Deux classes différentes d'oxydes de fer sont actuellement utilisées :

- les agents SPIO (SuperParamagnetic Iron Oxide) de taille moyenne supérieure à 40 - 50 nm. Après leur injection, ils s'accumulent dans le système réticuloendothélial (RES) ou le foie (cellules de Kupffer) et la rate (80 - 90 % dans le foie 5 - 8 % dans la rate et 1 - 2 % dans la moelle osseuse).^{172,173} Comme les tumeurs hépatiques ne contiennent plus de cellules RES ou ont une activité réduite, le contraste entre le foie et la lésion est accru. Ils servent donc à imager les lésions du foie.¹⁷⁴

- Les agents USPIO (Ultrasmall SuperParamagnétique Iron Oxide) de taille moyenne inférieure à 50 nm. Ils ne s'accumulent pas dans le système RES, ce qui résulte en un temps de demi-vie dans le plasma plus long de l'ordre de deux heures.¹⁷⁵ Ils restent donc assez longtemps dans le sang pour être utilisés comme marqueurs du compartiment sanguin pour l'angiographie par résonance magnétique. Ces agents servent aussi à différencier les

ganglions lymphatiques enflammés des métastatiques. Les USPIO de diamètre inférieur à 10 nm s'accumulent dans les ganglions lymphatiques par phagocytage. Un ganglion avec une fonction phagocytaire normale accumule un nombre considérable d'USPIO ce qui réduit l'intensité du signal contrairement aux ganglions métastatiques. Ils servent donc d'agents pour la lymphographie par résonance magnétique. En comparaison avec les SPIO, les USPIO sont moins relaxant.

b. Voies d'élaboration développées

De nombreuses voies de synthèse ont été développées et continuent d'être optimisées. Le but est d'atteindre les caractéristiques nécessaires pour l'utilisation de ces matériaux pour des applications biologiques définies mais également d'obtenir un procédé reproductible et de faible coût. Ces différents procédés peuvent être répartis en trois catégories selon que :

❖ Les particules magnétiques et la partie organique sont synthétisées séparément. Deux grandes méthodes sont utilisées : Le processus par imprégnation ou par hétéro-coagulation appelé aussi processus de Furusawa. Le premier consiste à émulsionner avec des ultra-sons le polymère en présence des grains d'oxyde. La matrice est ensuite durcie après un traitement thermique.¹⁷⁶ Pour le second processus deux étapes sont nécessaires (I) l'adsorption électrostatique de grains d'oxyde métallique de charge opposées sur des sphères de latex suivi (II) d'une encapsulation dans une couche de polymère protectrice.¹⁷⁷

A côté de ces deux « grandes » méthodes, une nouvelle génération d'agents T₂ (30 nm), basée sur un noyau de maghémite lié par des liaisons covalentes à des macromolécules de dextran, a été mise au point par l'équipe de Etienne Duguet à Bordeaux et sont appelés VUSPIO (Versatil Ultrasmall SuperParamagnetic Iron Oxide).^{29,30,31} Leur préparation consiste dans un premier temps, à fabriquer une solution colloïdale de maghémite, suivie d'une modification de la surface par le greffage de groupements aminopropylsilanes $(-O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ pour finalement les fonctionnaliser avec des macromolécules de dextran partiellement oxydées par l'intermédiaire de formation d'une imine appelée aussi base de Schiff. Cette amine primaire est ensuite réduite. Ce type de synthèse « étape par étape » illustré sur la Figure IV.3 permet de contrôler: (i) la taille du noyau magnétique de 2 à 10 nm, (ii) la distribution de taille et (iii) le diamètre hydrodynamique global.

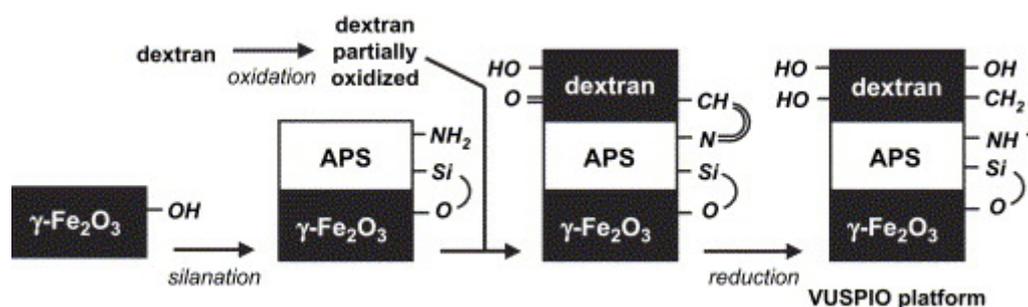


Figure IV.3 Les différentes étapes de synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer de très petite taille (VUSPIO).³¹

❖ Les grains magnétiques sont synthétisés au contact de la matrice organique. Le dextran est un polysaccharide composé exclusivement d'unité de α -D-glucopyranosyl. Groman *et al.*¹⁷⁸ l'ont utilisé comme agent tensio-actifs ($10000 - 15000 \text{ g.mol}^{-1}$) pendant l'étape de formation de nanoparticules de magnétite et de maghémite. Un autre exemple intéressant est l'utilisation de latex poreux de grande taille ($2 - 4 \mu\text{m}$) traités chimiquement afin qu'ils portent des groupes oxydants. Ces particules sont mises dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les proportions conduisant à l'obtention de la magnétite et de la maghémite. Par ajout d'une base et augmentation de la température, les ions métalliques précipitent au contact des fonctions oxydantes à l'intérieur des pores. Puis, le tout est finalement encapsulé par une seconde polymérisation.¹⁷⁹

❖ La matrice est synthétisée en présence des grains d'oxydes. Elle consiste en une émulsification / polymérisation en présence de grains d'oxyde.¹⁸⁰

Les différents procédés conduisent à l'obtention de trois types de particules :

- Un système cœur/couronne avec un cœur constitué d'un ou plusieurs grains magnétiques.
- Des grains répartis de façon homogène dans la matrice.
- Une couche de grains magnétiques autour de la particule. Ce système est le moins satisfaisant car les grains d'oxyde ont tendance à se détacher en solution.

IV.2 Fonctionnalisation des nanoparticules en milieu aqueux

IV.2.1 Procédure expérimentale

a. Etape de fonctionnalisation

Des nanoparticules superparamagnétiques ayant une taille moyenne de 8,5 nm et des nanoparticules ferrimagnétiques de taille moyenne 39 nm ont été utilisées dans cette étude. Nous avons choisi des germes de 8,5 nm plutôt que les germes de 12 nm habituellement utilisés pour disposer de particules les plus superparamagnétiques possibles. Nous avons vu dans le chapitre 3 de la première partie qu'une particule de 12 nm pouvait être constituée de plusieurs domaines magnétiques et que le spectre Mössbauer présentait une composante magnétique.

La molécule que nous avons greffée a été synthétisée par Annabelle Bertin, encadrée par Dr. Delphine Felder, du Groupe des Matériaux Organiques (GMO). Elle est composée d'un cœur phénylique possédant une fonction phosphonique qui va jouer le rôle d'agent de couplage et de trois chaînes biocompatibles de PEG (polyéthylène glycol) en position méta-para par rapport au groupement phosphonate (Figure IV.4). Nous nommerons dans la suite du texte cette molécule ANA.

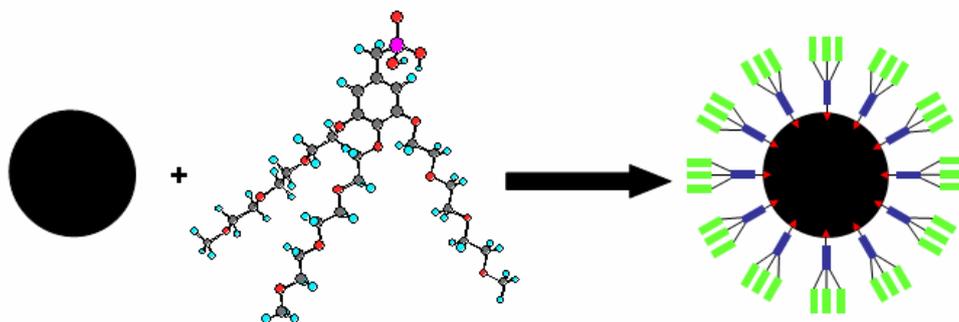


Figure IV.4 Fonctionnalisation des nanoparticules par des molécules organiques biocompatibles. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, ceux du carbone en gris, ceux de l'hydrogène en bleu et celui du phosphore en rose.

Pendant cette étape, 50 mg des nanoparticules de magnétite sont dispersés dans 50 ml d'eau ultra-pure désoxygénée. Cette solution est passée aux ultrasons (Bioblock Vibra Cell pendant deux minutes et une puissance de 75 %) pendant dix minutes pour favoriser la dispersion des particules. Ensuite, une quantité fixée de molécules organiques est ajoutée rapidement. Le pH de la solution est mesuré et noté $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pH}_0$. Les flacons sont bien fermés pour éviter toute perte d'eau par évaporation ou tout contact avec l'oxygène de l'air au cours de la fonctionnalisation. Enfin les solutions sont mises sous agitation mécanique

pendant 24 heures. Le pH de la solution est fixé par la quantité de molécules organiques ajoutées et comme on peut le voir dans les tableaux IV.1 et IV.2, ne varie quasiment pas au cours de l'étape de fonctionnalisation.

b. Evaluation du taux de greffage

Comme dans le chapitre précédent, le taux de greffage a été évalué par analyse de la quantité de molécules restant dans le surnageant. Les surnageants sont recueillis par séparation des nanoparticules de la solution à l'aide d'un aimant ou par centrifugation. Dans certains cas, les suspensions sont tellement stables que soit nous avons du utiliser les centrifugeuses très puissantes du Laboratoire Environnement et Minéralurgie à Nancy (40000 trs.min⁻¹). Une autre méthode consiste à évaporer l'eau à l'aide d'un évaporateur rotatif et le résidu de nanoparticules est maintenu sur l'aimant pour procéder aux lavages. Les surnageants ont été ensuite analysés par spectrométrie UV. Un pic d'absorbance propre à la molécule est observé à 270 nm. A l'aide de la droite de calibration de l'absorbance en fonction de la concentration, établie au préalable (Figure IV.5), la quantité de molécules organiques non greffées est évaluée. Des analyses complémentaires par ICP-AES ont aussi été effectuées sur les solutions et les poudres fonctionnalisées pour confirmer tous les résultats obtenus.

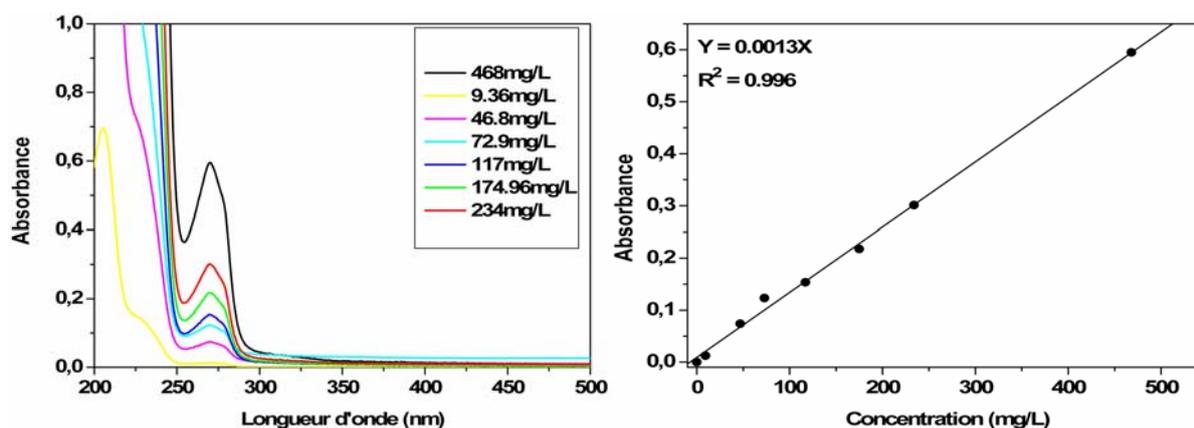


Figure IV.5 À gauche les courbes d'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour chaque solution étalon de molécules ANA. À droite, la droite de calibration de l'absorbance en fonction de la concentration à l'équilibre au maximum d'adsorption à 270 nm.

IV.2.2 Résultats de la fonctionnalisation

a. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des molécules ANA à la surface des deux types de particules sont présentées dans la figure IV.6. Dans un premier temps la quantité de molécules

organiques adsorbées en surface augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la concentration d'équilibre de molécules organiques en solution. Puis au delà d'une certaine concentration, la quantité de molécules adsorbées décroît pour finalement s'annuler. La quantité de molécules greffées est plus importante avec les germes du fait de leur surface spécifique plus élevée.

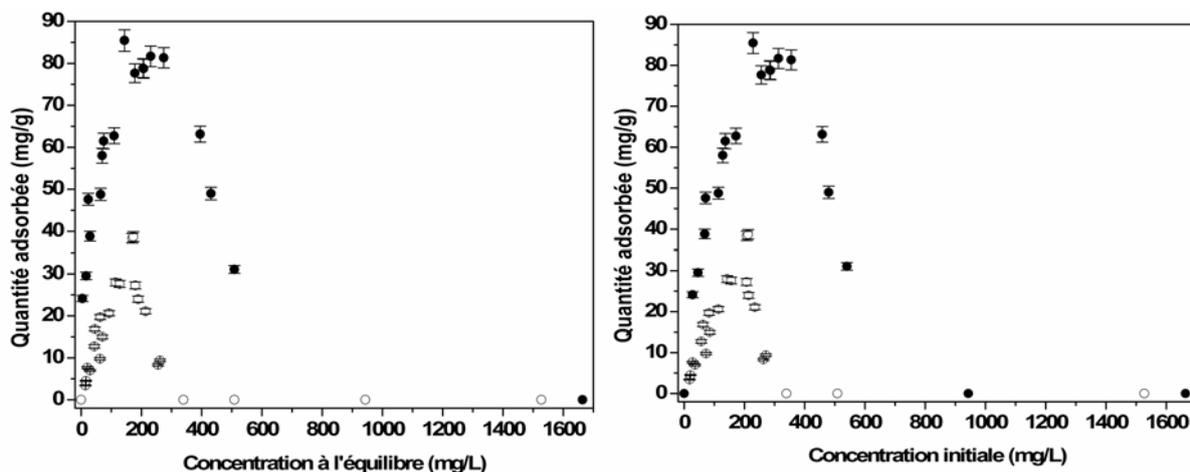


Figure IV.6 Isothermes d'adsorption des molécules ANA sur les deux types de particules de magnétite : les germes (cercle plein ●) et les 39 nm (cercle vide ○) en fonction de la concentration d'équilibre (à gauche) et de la concentration initiale (à droite).

L'augmentation de la quantité greffée avec l'augmentation de la concentration en molécules en solution est classiquement observée sur les isothermes d'adsorption de molécules sur des surfaces d'oxydes comme dans le cas de la phosphatation de la magnétite (Partie 2 chapitre II). Aux pH acides, la surface de la nanoparticule est chargée positivement (PCN et PIE = 7,9) et le groupement phosphonate présente une charge négative (par exemple la molécule de phosphate présente trois pKa (2,1 ; 7,2 ; 12,3) qui correspondent à la déprotonation des groupements hydroxyles). Le greffage se réalise via les interactions électrostatiques entre la surface et les groupements phosphonates chargés négativement. Mais nous constatons qu'au delà d'une certaine concentration de molécules, le taux de greffage diminue pour devenir nul pour des concentrations élevées en molécules. La diminution de la quantité greffée est observée pour une concentration initiale de 313 mg.L⁻¹ et 208,35 mg.L⁻¹ et un pH de 3,1 et 2,73 pour les nanoparticules de 8,5 nm et 39 nm respectivement.

Lorsqu'on augmente la concentration d'ANA en solution, le pH diminue (Tableaux IV.1 et IV.2) et la surface des particules d'oxyde se charge positivement. La première explication à la diminution du taux de greffage est la valeur du pKa inférieur à 3. Par conséquent, la molécule n'est pas chargée en dessous de ce pH (charge nulle) et il n'y a pas d'interaction électrostatique favorisant le greffage entre la molécule et la nanoparticule.

Echantillons	Concentration Initiale (C_i) (mg.L ⁻¹)	Quantités adsorbés (mg.g ⁻¹)	Concentration à l'équilibre (mg.L ⁻¹)	pH ₀	Δ pH= pH _f - pH ₀ Variation du pH	Potentiel zêta (mV)
P0	0	0	0	6,9	0	+8
P1	45,84±0,23	29,5±0,89	16,34±0,08	5,49	+0,15	-17,60
P2	68,76±0,34	38,8±1,16	29,96±0,15	5,20	+0,32	-15,60
P3	110,3±0,55	48,8±1,46	61,5±0,31	4,11	+0,55	-14,35
P4	171,9±0,86	62,6±1,88	109,3±0,55	3,45	+0,35	+2,65
P5	229,2±1,15	85,4±2,56	143,8±0,72	3,18	+0,32	+3,45
P6	286,5±1,43	78,7±2,36	207,8±1,04	3,03	+0,23	+6,65
P7	343,8±1,72	67±2,01	276,8±1,38	2,92	+0,13	+8,15
P8	458,4±2,29	63±1,89	395,4±1,98	2,73	+0,13	+11,85

Tableau IV.1 Nanoparticules de 8,5 nm : Concentrations initiale et à l'équilibre, quantité adsorbée par gramme de particules, pH au début de la fonctionnalisation (pH₀), variation du pH pendant la fonctionnalisation (Δ pH=pH_f - pH₀) et mesure de potentiel zêta de la suspension.

Echantillons	Concentration Initiale (C_i) (mg.L ⁻¹)	Quantités adsorbés (mg.g ⁻¹)	Concentration à l'équilibre (mg.L ⁻¹)	pH ₀	Δ pH = pH _f -pH ₀ Variation du pH
G0	0	0	0	5,65	0
G1	28,46±0,14	7,6±0,23	20,86±0,10	4,18	+0,8
G2	56,92±0,28	13,4±0,40	43,52±0,22	3,57	+0,10
G3	85,38±0,43	15±0,45	70,38±0,35	3,31	+0,01
G4	113,84±0,57	20,6±0,62	93,24±0,47	3,07	+0,01
G5	142,3±0,71	28±0,84	114,3±0,57	2,95	+0,01
G6	208,35±1,04	38,7±1,16	169,65±0,85	2,73	+0,03
G7	234,8±1,17	21±0,63	214,80±1,07	2,67	+0,02

Tableau IV.2 Nanoparticules de 39 nm : Concentrations initiale et à l'équilibre, quantité adsorbée par gramme de particules, pH au début de la fonctionnalisation (pH₀), variation du pH pendant la fonctionnalisation (Δ pH = pH_f - pH₀) et mesure de potentiel zêta de la suspension.

Au seuil d'adsorption, la quantité de molécules greffées à la surface de la nanoparticule est donc d'une molécule par 1,497 nm² pour les germes et d'une molécule par 0,875 nm² pour les nanoparticules de 39 nm. Sachant que la surface d'une molécule ANA est de 0,75 nm², le taux de recouvrement est alors de 50,1 % avec 0,67 molécules par nm² pour les germes et de 85,7 % avec 1,14 molécules par nm² pour les particules TH. La quantité de molécules (stilbènes) greffées avec le groupement phosphonate et dans le THF est, pour une surface de molécule un peu plus faible (0,72 nm²), de 1,43 molécules par nm². Globalement le greffage via des groupements phosphonates dans du THF ou dans de l'eau conduit à des taux de greffage similaires.

b. Stabilité des suspensions

Les échantillons caractérisés et leur dénomination sont donnés dans les tableaux III.1 et III.2. Une suspension de nanoparticules fonctionnalisées est stable si les interactions électrostatiques de répulsion et l'encombrement stérique des molécules sont suffisants pour vaincre les forces d'attraction de Van de Waals. Dans le cas de particules magnétiques à température ambiante, les forces d'attraction magnétiques. Pour chaque échantillon, la stabilité des suspensions en présence d'un champ magnétique de 3,4 Tesla a tout d'abord été observée visuellement (Figure IV.7).



Figure IV.7 Suspensions colloïdales (germes) après mise en contact avec un aimant de 3,4 Tesla.

Avec les particules de 39 nm, des suspensions stables ont été obtenues, mais elles se déstabilisent après mise en contact avec l'aimant quel que soit le taux de greffage. Il est difficile d'obtenir des suspensions stables de telles particules car d'une part elles sont plus « lourdes » et d'autre part elles sont magnétiques à température ambiante et ont donc « plus » tendance à s'agréger. Il serait nécessaire d'utiliser des molécules plus « volumineuses » renforçant les interactions stériques, permettant de limiter les interactions magnétiques et de compenser le poids des nanoparticules.

Avec les germes, des suspensions stables ont été obtenues, mais seulement dans deux zones de concentrations bien définies. La première zone de stabilité se situe dans la partie « ascendante » de l'isotherme d'adsorption (Figure IV.6) entre des concentrations initiales de $110,3 \text{ mg.L}^{-1}$ et 128 mg.L^{-1} , des taux de greffage de $48,8$ et 58 mg.g^{-1} et un pH entre 4 et 3,6. A première vue, il semble qu'une suspension stable ne peut-être obtenue qu'à partir d'une certaine quantité de molécules greffées. Cela signifie qu'il faut une certaine quantité de molécules organiques en surface pour pouvoir vaincre les interactions entre les particules et éviter leur agglomération et par conséquent leur sédimentation. Cette stabilité est observée jusqu'à un taux de greffage de 58 mg.g^{-1} mais au-delà de ce taux de greffage, les suspensions ne sont plus stables.

La deuxième zone de stabilité est obtenue dans la partie « descendante » de l'isotherme avec des suspensions dont la concentration initiale est de l'ordre de 340 mg.L^{-1} , donc pour un taux de greffage de 67 mg.g^{-1} ($\text{pH} = 2,9$). Cette stabilité va diminuer avec l'augmentation de la concentration initiale en molécules pour disparaître à des concentrations supérieures à 480 mg.L^{-1} avec un taux de greffage de 49 mg.g^{-1} . Dans cette zone, la quantité de molécules organiques présente en surface diminue quand la concentration initiale augmente. Donc comme dans la zone précédente il existe une quantité minimale de molécules greffées permettant de vaincre les interactions attractives (Van der Waals) entre les germes en solution et d'obtenir des suspensions stables. Cette quantité minimale serait de l'ordre de $48,8 \text{ mg.g}^{-1}$.

Le taux de greffage va jouer sur l'encombrement stérique. Cependant, un taux de greffage maximal ne permettant pas d'obtenir des suspensions stables, donc ce paramètre n'est pas toujours prépondérant dans nos conditions. En fait, les interactions électrostatiques jouent un rôle important. Elles dépendent du taux de greffage et du pH. Plus le pH diminue, plus la surface de la nanoparticule se charge positivement favorisant les répulsions électrostatiques. Mais plus le pH diminue du fait de la forte concentration initiale de molécules, plus la quantité de molécules greffées augmente. Ce greffage va modifier la charge de surface de la nanoparticule, car il se fait par interaction avec les groupements de surface chargés positivement (« plus on greffe des molécules, plus la charge de surface positive diminue »). Cela se traduit par un décalage des courbes de potentiel zéta vers les pH acides. Comme nous l'avons déjà observé lors de l'étude de la phosphatation dans le chapitre II de cette partie, plus le taux de greffage augmente, plus la charge de surface de la nanoparticule varie et le PIE se décale vers les pH acides. Par conséquent, il existe pour chaque nanoparticule suivant le taux de greffage une zone de pH pour laquelle la répulsion sera maximale.

Des mesures de potentiel zéta ont été réalisées sur les suspensions en fonction de la concentration initiale pour confirmer les deux observations faites de cette étude visuelle.

- Il faut un taux de greffage minimum pour obtenir des suspensions stables. En effet pour des taux de greffage faibles (P1 et P2), le potentiel zéta est élevé mais les suspensions ne sont pas stables. L'importance des interactions stériques générées par les molécules est vraiment mise en évidence ici.

- Le PIE de la surface varie avec le taux de greffage. Les solutions P4 et P8 présentent le même taux de greffage de 63 mg.g^{-1} (solutions P4 et P8) mais sont à des pH différents. La valeur de potentiel zéta est différente suivant le pH et ces mesures montrent que

le PIE pour ce taux de greffage est légèrement supérieure à 3,5. Donc le PIE est passé de 7,9 pour les nanoparticules non greffées à environ 4 pour un taux de greffage de 63 mg/g. Le potentiel zêta des solutions P5 et P6 est également très faible (proche de la charge nulle) et s'explique par un PIE très proche de ce pH.

Pour déterminer les conditions de stabilité des suspensions suivant le taux de greffage, il est nécessaire de tracer les courbes de potentiel zêta en fonction du pH. Des mesures de potentiel zêta en fonction du pH ont été menées sur les échantillons P0, P1, P3 et P5. Les mesures de potentiel zêta précédentes avaient été effectuées sur les suspensions de nanoparticules après fonctionnalisation, donc avec la présence en solution de molécules libres (la force ionique varie fortement d'un échantillon à un autre). Pour les mesures présentées ci-dessous, les poudres ont été lavées plusieurs fois, séchées et remises en suspension. Les mesures de potentiel zêta réalisées sur les germes fonctionnalisés à différents taux de greffage montre un décalage des courbes vers les pH acides avec l'augmentation du taux du greffage. Le point isoélectrique est passé de 6,5 pour les germes nus à une valeur de 5,7 pour l'échantillon P1, 5,4 pour P3 et terminant à une valeur de 4,7 pour le taux de greffage le plus élevé (P5) (Figure IV.7). Le même phénomène est observé avec les particules de 39 nm avec un PIE qui passe de 8 avant fonctionnalisation à 4,7 pour le taux de greffage maximal (Figure IV.8).

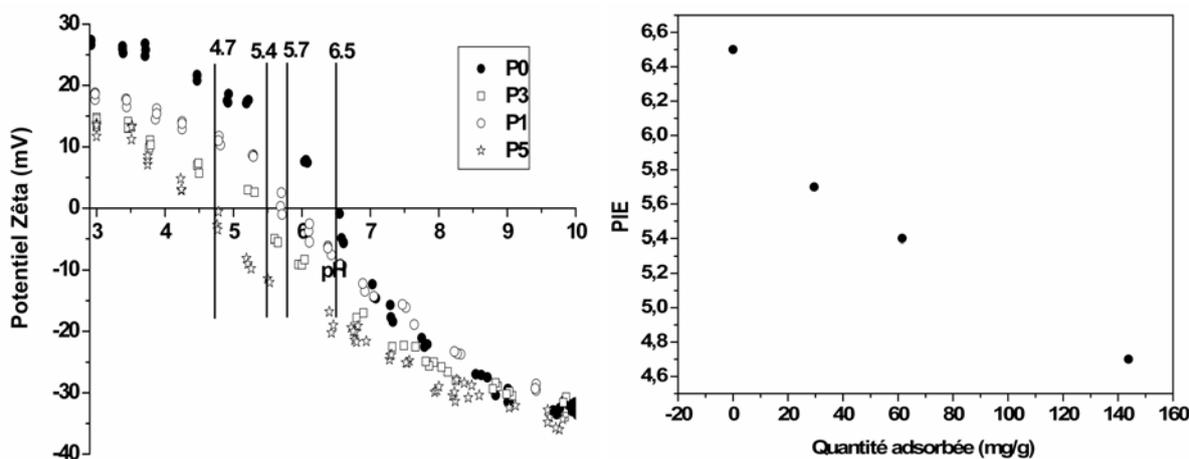


Figure IV.7 Courbes de potentiel zêta en fonction du pH et de la quantité de molécules greffées à la surface des germes (à gauche) et évolution du PIE en fonction de la quantité greffée (à droite).

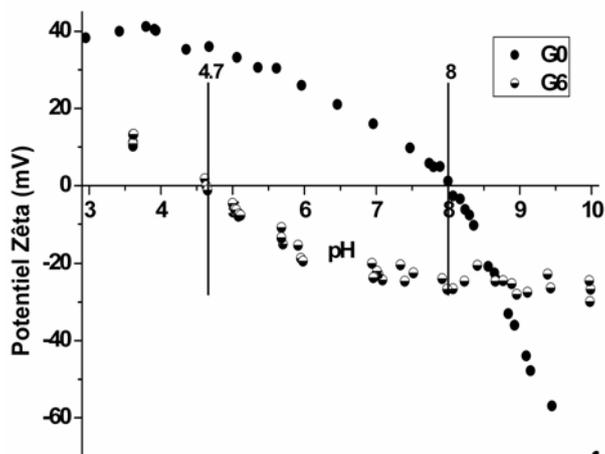


Figure IV.8 Courbes de potentiel zêta en fonction du pH et de la quantité de molécules greffées à la surface des particules de 39 nm.

Ce décalage des courbes de potentiel zêta confirme que la fonctionnalisation a eu lieu et que le domaine de stabilité des suspensions dépend effectivement du pH et du taux de greffage. Les courbes de potentiel zêta en fonction du pH permettent de déterminer les domaines de stabilité des suspensions pour un taux de greffage mais la stabilité est également conditionnée par un taux de greffage minimum.

c. Caractérisation microstructurale

Les micrographies MET (Figure IV.9a-b) et les tailles de cristallites déterminées à partir des diffractogrammes RX (Figure IV.11) montrent que la morphologie et la taille moyenne des particules est conservée après l'étape de fonctionnalisation. La répartition homogène des germes sur la micrographie de gauche de la figure IV.9.a est probablement due à la présence des molécules organiques en surface. Les micrographies des nanoparticules de 39 nm montrent effectivement une couche amorphe à la surface des particules qui représente les molécules organiques greffées à la surface (Figure IV.9.b). Mais cette couche amorphe est très sensible à l'irradiation par le faisceau d'électrons du microscope et des temps d'exposition longs conduisent à sa dégradation sous le faisceau.

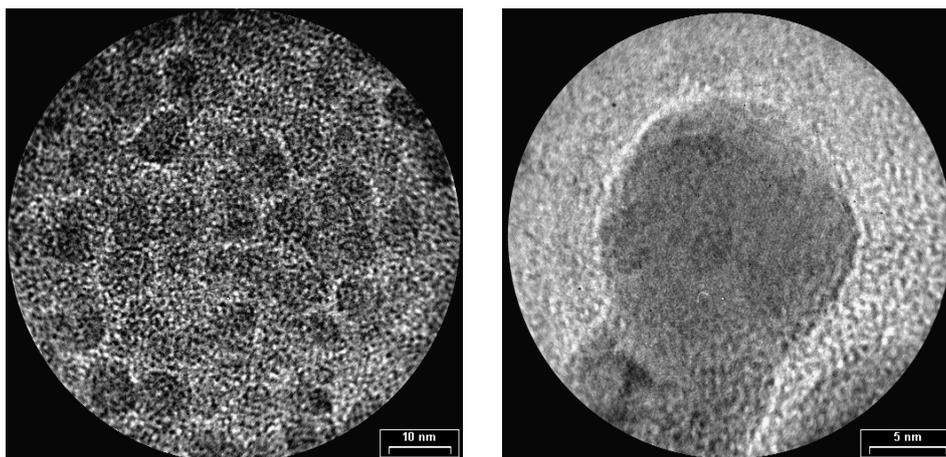


Figure III.9a Micrographies MET des germes fonctionnalisés (P5).

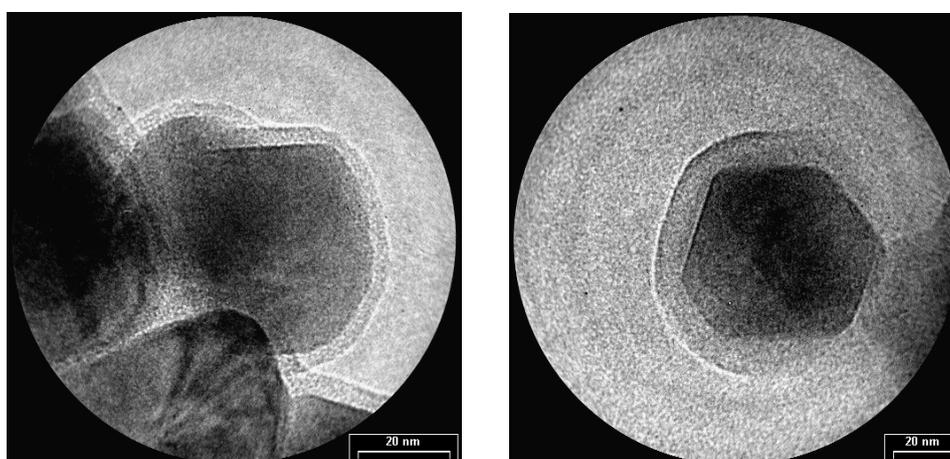


Figure III.9b Micrographies MET des nanoparticules HT fonctionnalisés (G6).

L'indexation du cliché de diffraction électronique (Figure IV.10.a) réalisée sur une population de germes fonctionnalisés (P5) conduit à l'identification d'une structure spinelle avec des distances interréticulaires : d_{111} (0,48 nm) (de faible intensité), d_{220} (0,29 nm), d_{311} (0,253 nm), d_{400} (0,20 nm), d_{442} (0,17 nm), d_{511} (0,16 nm), d_{440} (0,148 nm).

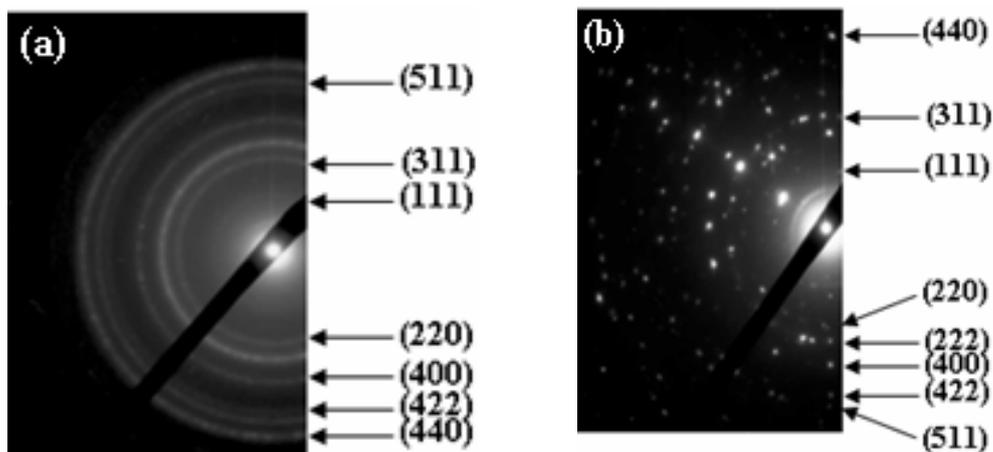


Figure IV.10 Cliché de diffraction électronique réalisé sur une population de germes (échantillon P5) (a) et de nanoparticules de 39 nm (échantillon G6) (b) fonctionnalisés.

L'indexation du cliché de diffraction électronique (Figure III.10 b) de nanoparticules de 39 nm fonctionnalisées (G6) montre également la conservation de la structure spinelle avec des distances interréticulaires de d_{111} (0,48 nm) (de faible intensité), d_{220} (0,29 nm), d_{311} (0,253 nm), d_{222} (0,243 nm), d_{400} (0,20 nm), d_{442} (0,17 nm), d_{511} (0,16 nm), d_{440} (0,148 nm).

Les diffractogrammes RX confirment les résultats de MET. En effet, après greffage, les pics de diffraction RX sont indexés par la structure spinelle de la magnétite (Figure IV.11). Les paramètres de maille calculés pour les échantillons présentant les taux de greffage maximaux P5 (germes) et G6 (nanoparticules 39 nm) sont respectivement de $0,8378 \pm 0,0014$ nm et $0,8393 \pm 0,0005$ nm. Ils sont très proches des paramètres de maille des particules avant l'étape de fonctionnalisation ($0,8379 \pm 0,0004$ nm et $0,8395 \pm 0,0005$ nm respectivement) suggérant que cette étape de greffage a très peu modifié la stœchiométrie des poudres.

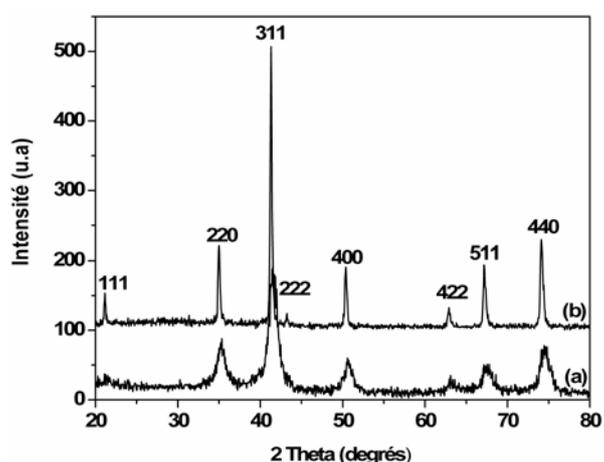


Figure IV.12 Diffractogrammes RX des germes (P5) (a) et des nanoparticules (G6) (b) après fonctionnalisation.

Les spectres Mössbauer des germes après greffage (Figure IV.13) sont similaires à ceux observés après phosphonation et carboxylation dans le THF (chapitre II). Le spectre des germes (P5) qui présente des raies extrêmement larges et recouvertes a été décrit en considérant une distribution continue de champ hyperfin permettant de quantifier le champ hyperfin et le déplacement isomérique moyen. Pour les spectres enregistrés à 77K, la figure IV.13 montre un ensemble discret de composantes : il est clair que d'autres modèles peuvent être obtenus mais conduisant à des valeurs moyennes de paramètres hyperfins similaires. Les analyses des spectres Mössbauer des nanoparticules de 39 nm après fonctionnalisation montrent une déviation à la stœchiométrie de ces nanoparticules. Comme dans les chapitres précédents, les courbes ZFC/FC (Figure IV.14) qui montrent que la transition de Verwey des nanoparticules de 39 nm est à 121 K, confirment la présence de magnétite stœchiométrique dans notre échantillon et montrent que les nanoparticules sont constituées d'un cœur de

magnétite stœchiométrique avec une couche oxydée en surface. La déconvolution du spectre (similaire à celle des nanoparticules phosphatées et phosphonatées des chapitres précédents) a été affinée en considérant le modèle cœur-couronne et l'affinement donne 70 % de magnétite et 30 % de maghémite soit une épaisseur d'environ 2,5 nm. Nous constatons que l'oxydation des nanoparticules est moins importante après phosphonation dans l'eau qu'après phosphonation dans le THF (66 % de magnétite).

Les courbes ZFC/FC des germes sont caractéristiques de nanoparticules superparamagnétiques avec une température de blocage à 375 K.

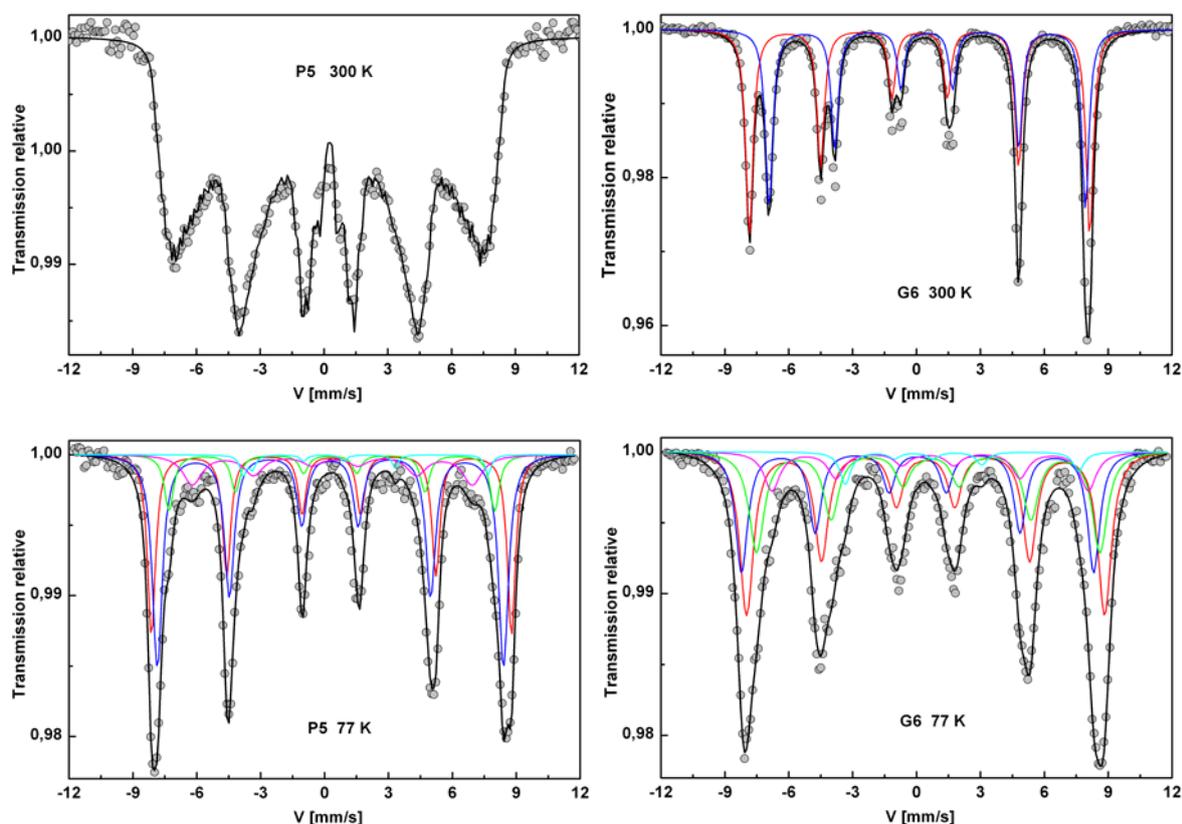


Figure IV.13 Spectres Mössbauer des germes (P5) et des nanoparticules (G6) après greffage.

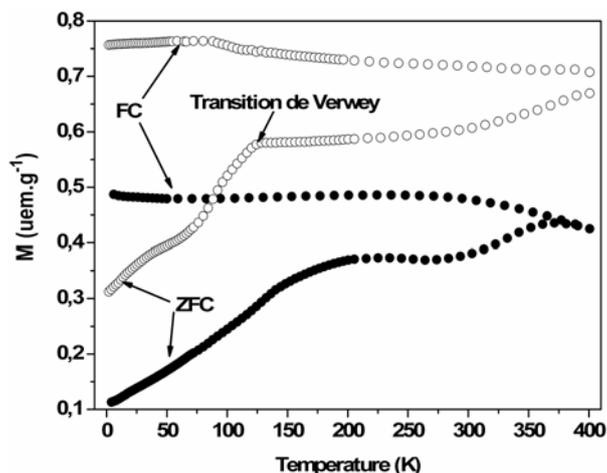


Figure IV.14 Courbes ZFC/FC des nanoparticules P5 et G6 sous un champ de 10 Oe.

d. Propriétés magnétiques et thermiques

❖ *Propriétés magnétiques :*

Des mesures d'aimantation à température ambiante ont été réalisées sur les particules fonctionnalisées pour évaluer l'effet de la fonctionnalisation sur les propriétés magnétiques. L'allure des courbes obtenues est donnée dans la figure IV.17 pour les deux types de nanoparticules. Les nanoparticules de 8,5 nm ont toujours un comportement superparamagnétique, et les particules de 39 nm conservent leur champ coercitif de 140 Oe. L'aimantation corrigée de l'eau et du phosphate adsorbé est conservée après la phosphatation.

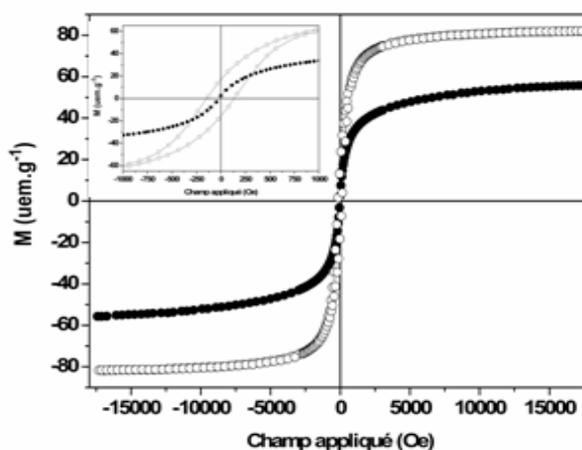


Figure IV.17 Courbes d'aimantation à température ambiante des échantillons (P5) et (G6).

❖ *Stabilité thermique :*

Des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées pour évaluer l'effet du greffage sur la stabilité thermique des poudres.

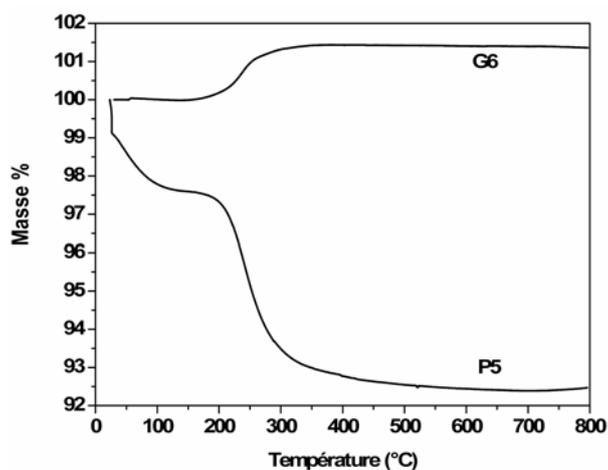


Figure III.15 Courbes ATG des échantillons P5 et G6.

Les courbes ATG des échantillons P5 (germes) et G6 (nanoparticules 39 nm) (Figure IV.15) ont la même allure que celles obtenues après phosphatation, phosphonatisation et carboxylation (chapitres 1 et 2). Avec les germes, une première perte de masse, due à l'élimination de l'eau physisorbée, est observée dès la montée en température et elle est suivie d'une autre perte de masse à partir de 100°C due à l'eau chimisorbée mais due surtout à la décomposition de la molécule organique. Pour les particules G6, la courbe ATG montre une perte de masse négligeable (0,1 %) entre la température ambiante et 120°C suivie d'une prise de masse due au phénomène d'oxydation des ions Fe^{2+} de la magnétite. La perte de masse due à la décomposition de la molécule organique est faible et est masquée par les phénomènes d'oxydation. Le comportement complexe de ces particules (G6 et P5) résulte de phénomènes simultanés : La déshydratation de la poudre, la destruction de la partie organique et l'oxydation de Fe^{2+} simultanée rend l'exploitation de ces résultats très difficile surtout pour déterminer la quantité de molécules greffées.

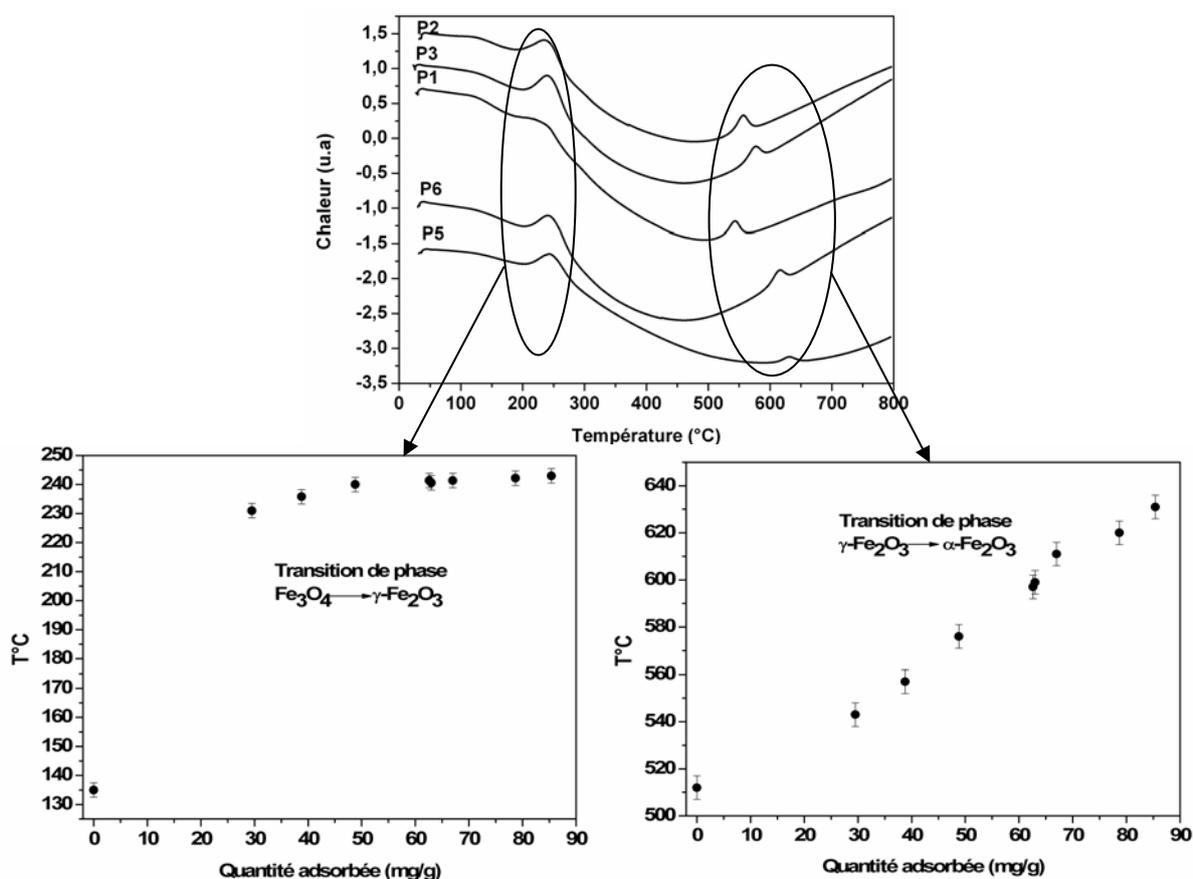


Figure IV.16 Courbes ATD des germes fonctionnalisés et évolution des températures de transition de phase en fonction du taux de greffage.

Les analyses thermiques différentielles réalisées sur les germes fonctionnalisés présentent les deux pics exothermiques, attribués respectivement aux transitions de phase

magnétite - maghémite et maghémite – hématite (Figure IV.16). Les mêmes allures de courbe sont obtenues avec les particules de 39 nm. Une augmentation des températures de transition est observée avec le taux de greffage. Le greffage via les phosphonates et la décomposition de la molécule permettent de stabiliser les phases magnétite et maghémite à plus haute température.

IV.3 Résultats préliminaires des mesures T1 et T2

Pour évaluer le potentiel d'utilisation de nos nanoparticules fonctionnalisées en IRM, des mesures de relaxation de spin T₁ et T₂ sur l'échantillon P3 ont été réalisées par divers collaborateurs :

- Pr. Pascal Perriat du groupe d'Etude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux, INSA de Lyon sur un relaxomètre (NMR Analyser : minispec Bruker mq 60) fonctionnant à 60 MHz (1,4 T)

- Dr. Jérôme Steibel de Strasbourg sur un appareil Brücker à 2T (échantillon P3)

Les deux dernières mesures ont été effectuées à différentes concentrations mais en effectuant des dilutions non pas dans l'eau mais dans le PBS. Cependant, comme nous avons pu le voir précédemment, la stabilité des suspensions dépend beaucoup du pH et du taux de greffage. Les dilutions ont dans certains cas conduit à des suspensions moins stables à cause de la modification de la force ionique.

Les résultats obtenus pour l'échantillon P3 par les différents collaborateurs sont présentés sur les figures IV.18. Les taux de relaxation molaire R₁ et R₂ de l'échantillon P3 sont résumés dans le tableau IV.5. La divergence des valeurs de relaxation données par le tableau IV.4 est due aux différents modes opératoires, principalement le solvant de mesure, la température et le champ appliqué, et les propriétés magnétiques des nanoparticules.^{154,181} Les valeurs ont tendance à diminuer avec l'augmentation du champ, ce qui pourrait expliquer les différences entre les mesures de Lyon et Strasbourg.

Cependant on peut constater que nos nanoparticules d'oxyde de fer fonctionnalisées présentent une relaxation R₂ supérieure ou égale à celle trouvés dans la littérature, confirmant l'intérêt de cette voie d'élaboration de nano-objet pour l'IRM.

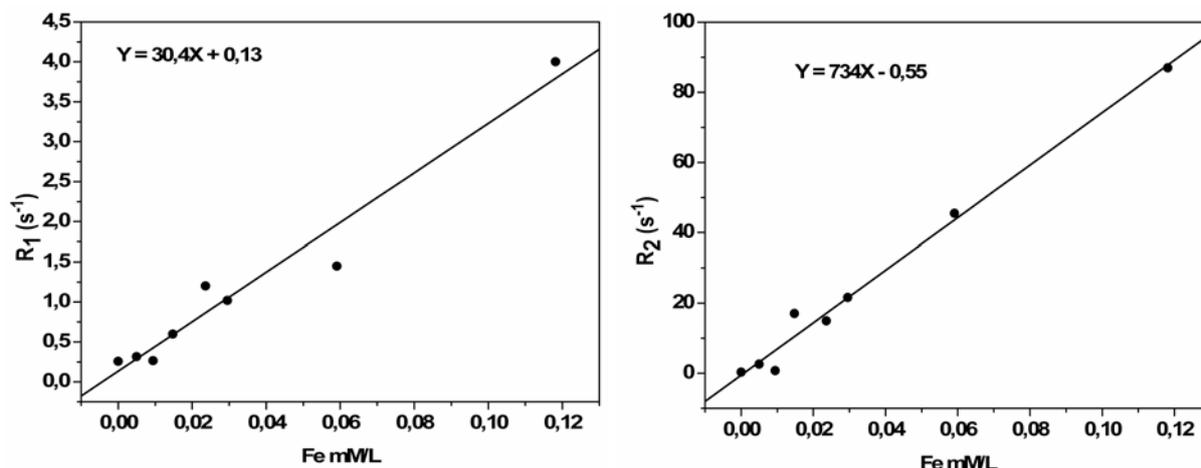


Figure IV.18 Mesures de relaxation R_1 et R_2 effectuées à Lyon sur l'échantillon P3 en fonction de la concentration molaire.

Particules	Matrice organique	T°C	Champ (T)	$R_1(\text{mM.s})^{-1}$	$R_2(\text{mM.s})^{-1}$
Maghémite ¹⁴⁷ (20 - 30 nm)	Dendrimère PAMAM Carboxylaté (génération 4.5)	3	0,05-1,5	20-140	50-400
Magnétite ¹⁵² (50 nm)	Dextran	Amb	4,7	0,1-1	10-80
Magnétite ¹⁴⁹	Dendrimère	3	0,05-1,5	11-138	400 (0,05 T)
		37		7-11	200 (0,05 T)
MION-46L Centre de recherche d'imagerie moléculaire Massachusetts Harvard ¹⁵⁴		3	0,05-1,5	12-17	12-42
		10		10,5-14	11-33
		23		8,5-11,5	9-22
		37		7-8,5	7-16
Maghémite+acide oléique ¹⁵³	dopamine-Boc G1	18	7,05	0,29±0,05	114±10
	G2			0,09±0,03	264±23
	G3			0,03±0,03	204±14
Lyon P3		37	1,4	30,4±10	734±25
Strasbourg P3		20	2	20±10	503±25

Tableau IV.4 Comparaison des résultats des mesures de relaxation molaire R_1 et R_2 avec ceux de la littérature.

IV.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour but d'évaluer si la stratégie développée, qui vise à greffer directement à la surface des nanoparticules les molécules fonctionnelles, permettait d'obtenir des suspensions de nanoparticules fonctionnalisées stables en milieu aqueux et pouvait conduire à des nano-objets intéressants pour des applications biologiques telle que l'IRM.

En contrôlant le taux de greffage et le pH et grâce à l'interaction stérique des molécules, nous avons pu définir des conditions permettant d'obtenir des suspensions stables de particules superparamagnétiques. Les résultats des premiers essais de mesure de relaxation

sont très encourageants et montre le grand potentiel de ce type de nanoparticules fonctionnalisées.

Des suspensions stables avec des nanoparticules de 39 nm ont pu être obtenues; mais elles se déstabilisent quand elles sont placées sur un aimant. Des molécules dendritiques de génération supérieure devraient permettre d'augmenter les interactions stériques et limiter les interactions magnétiques.

L'objectif par la suite sera d'obtenir des suspensions stables sur une large gamme de pH en particulier autour de $\text{pH} = 7$ avec les germes mais également avec les nanoparticules de 39 nm. D'autres types de dendrimères hydrophiles avec des chaînes PEG plus longue et/ou comportant d'autres groupes fonctionnels vont être testés dans le futur pour optimiser les conditions. Il faudra mener des tests d'IRM en fonction du taux de greffage et de l'architecture des molécules. Si des suspensions stables des nanoparticules de 39 nm sont obtenues, il serait également intéressant de les tester en hyperthermie.

Références

- ¹ Cornel, R.M.; Schwertzman, U. *Iron Oxides in the Laboratory-Preparation and Characterisation*, VCH Editions, Weinheim, Germany. **1991**.
- ² Bacri, J.; Perzynski, R.; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R. *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, 85, 27.
- ³ Wooding, A.; Kilner, M.; Lambrick, D.B. *J. Colloid and Int. Sci.* **1991**, 144, 236.
- ⁴ Lesnikovich, A.E.; Shunkevich, T.M.; Naumenko, V.N.; Vorobyova, S.A.; Baykov, M.W. *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, 85, 14.
- ⁵ Hyeon, T.; Lee, S.S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, B. *J. A. C. S.* **2001**, 123, 12798.
- ⁶ Wu, K.T.; Kuo, P.C.; Yao, Y.D.; Tsai, E.H. *IEEE Transactions on Magnetics.* **1990**, 37, 2651.
- ⁷ Shimoiizaka, J.; Nakatsuka, K.; Fujita, T.; Kounosu. *IEEE Trans. Magn.* **1980**, MAG-16, 368.
- ⁸ Wooding, A.; Kilner, M.; Lambrick, D.B. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 144, 236.
- ⁹ Shen, L.; Laibinis, P.E.; Hatton, T.A. *Langmuir.* **1999**, 15, 447.
- ¹⁰ Shen, L.; Stachowiak, A.; Hatton, T.A.; Laibinis, P.E.. *Langmuir.* **2000**, 16, 9907.
- ¹¹ Colvin, V.L.; Goldstein, A.N.; Alivisatos, A.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5221.
- ¹² Papell, S.S.; Faber, O.C. *NASA Technical Note.* **1968**, NASA-TN-D-4676, 25.
- ¹³ Khalafalla, S.E.; Reimers, G.W. *IEEE Transactions on Magnetics.* **1980**, Mag-16, 178.
- ¹⁴ Pardoe, H.; Chua-anusorn, W.; St. Pierre, T.G.; Dobson, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 225, 41.
- ¹⁵ Mendenhall, G.D.; Geng, Y.; Hwang, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 184, 519.
- ¹⁶ Wormuth, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 241, 366.
- ¹⁷ Kim, D.K.; Zhang, Y.; Kehr, J.; Klason, T.; Bjelke, B.; Muhammed, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 225, 30.
- ¹⁸ Cornel, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence, and Uses*. Weinheim, New York: VCH. **1996**.
- ¹⁹ Aliev, F.G.; Correa-Duarte, M.A.; Mamedov, A.; Ostrander, J.W.; Giersig, M.; Liz-Marzan, L.M.; Kotov, N.A. *Adv. Mater.* **1999**, 12, 1006.
- ²⁰ Grüttner, C.; Teller, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 194, 8.
- ²¹ Philipse, A.P.; Van Bruggen, M.P.B.; Pathmamannoharan, C. *Langmuir.* **1994**, 10, 92.
- ²² Correa-Duarte, M.A.; Giersig, M.; Kotov, N.A.; Liz-Marzan, L.M. *Langmuir.* **1998**, 14, 6430.
- ²³ Liang, Y.; Gong, J.L.; Huang, Y.; Zheng, Y.; Jiang, J.L.; Shen, G.L.; Yu, R.Q. *Talanta.* **2007**, 72, 443.

- ²⁴ Sahoo, Y.; Pizem, H.; Fried, T.; Golodnitsky, D.; Burstein, L.; Sukenik, C.N.; Markovich, G. *Langmuir*. **2001**, 17, 7907.
- ²⁵ Gupta, A.K.; Gupta, M. *Biomaterials*. **2005**, 26, 3995.
- ²⁶ Tartaj, P.; Morales M.P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Gonzales-Carreno, T.; Serna, C.J. *J. Phys. D : Applied Physics*. **2003**, 36 R182.
- ²⁷ Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F., Duguet, E. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2161.
- ²⁸ Neuberger, T.; Schöpf, B.; Hofmann, H.; Hofmann, M.; von Rechenberg, B. *J. Magn. Mater.* **2005**, 293, 483.
- ²⁹ Mornet, S.; Duguet, E.; Portier, J. *French patent*. **2004**, 2, 855, 315.
- ³⁰ Mornet, S.; Portier, J.; Duguet, E. *J. Magn. Mater.* **2005**, 293, 27.
- ³¹ Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Veverka, P.; Goglio, G.; Demourgues, A.; Portier, J.; Pollert, E.; Duguet, E. *Progress in Solid State Chemistry*. **2006**, 34, 237.
- ³² Frantz, R.; Durand, J.O.; Granier, M.; Lanneau, G.F. *Tetrahedron Let.* **2004**, 45, 2935.
- ³³ Frantz, R.; Granier, M.; Durand, J.O.; Lanneau, G.F. *Tetrahedron Let.* **2002**, 43, 9115.
- ³⁴ Kar, S.; Durand, J.O.; Granier, M.; Joly, P.; Melnyk, O. *Tetrahedron Let.* **2003**, 44, 5617.
- ³⁵ Benjamin, M.M. *Water Chemistry*, McGraw–Hill Higher Education, Singapore, **2002**.
- ³⁶ Yeoman, S.; Stephenson, T.; Lester, J.N.; Perry, R. *Environ. Pollut.* **1988**, 49, 183.
- ³⁷ Chen, Y.S.R.; Butler, J.N.; Stumm, W. *Environ. Sci. Technol.* **1973**, 7, 327.
- ³⁸ Lijklema, L. *Environ. Sci. Technol.* **1980**, 14, 537.
- ³⁹ Arai, Y.; Sparks, D.L. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 241, 317.
- ⁴⁰ Laitti, E.; Persson, P.; Öhman, L. O. *Langmuir*. **1998**, 14, 825.
- ⁴¹ Durif, A. *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum, New York, **1995**.
- ⁴² Laitti, E.; Persson, P.; Öhman, L.O. *Langmuir*. **1996**, 12, 2969.
- ⁴³ Connor, P.A.; McQuillan, A.J. *Langmuir*. **1999**, 2916.
- ⁴⁴ Yee, C.; Kataby, G.; Ulman, A.; Prozorov, T.; White, H.; King, A.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Gedanken, A. *Langmuir*. **1999**, 15, 7111.
- ⁴⁵ Antelo, J.; Avena, M.; Fiol, S.; Lopez, R.; Arce, F. *J. Colloid and Interface Sci.* **2005**, 285, 476.
- ⁴⁶ Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T. *J. Colloid and Interface Sci.* **2006**, 298, 602.
- ⁴⁷ Luengo, C.; Brigante, M.; Antelo, J.; Avena, M. *J. Colloid and Interface Sci.* **2006**, 300, 511.
- ⁴⁸ Nowack, B.; Stone, A.T. *Water Research*. **2006**, 40, 2201.
- ⁴⁹ Randon, J.; Blanc, P.; Paterson, R. *J. Membrane Sci.* **1995**, 98, 119.

-
- ⁵⁰ Borggaard, O.K.; Raben-Lange, B.; Gimsing, A.L.; Strobel, B.W. *Geoderma*. **2005**, 127, 270.
- ⁵¹ Zeng, L.; Li, X.; Liu, J. *Water Research*. **2004**, 38, 1318.
- ⁵² Tronc, E.; Prené, P.; Jolivet, J.P.; Dormann, J.L.; Grenèche, J.M. *Hyperfine Interactions*. **1998**, 112, 97.
- ⁵³ Brice-Profeta, S.; Arrio, M.-A.; Tronc, E.; Menguy, N.; Letard, I.; Cartier dit Moulin, C.; Noguès, M.; Chanéac, C.; Jolivet, J.-P. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 228, 354.
- ⁵⁴ Tronc, E.; Ezzir, A.; Cherkaoui, R.; Chanéac, C.; Noguès, M.; Kachkachi, H.; Fiorani, D.; Testa, A.M.; Grenèche, J.M.; Jolivet, J.P. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 221, 63.
- ⁵⁵ Prodan, D.; Chanéac, C.; Tronc, E.; Jolivet, J.P.; Cherkaour, R.; Ezzir, A.; Noguès, M.; Dormann, J.L. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 203, 63.
- ⁵⁶ Jolivet, J.P.; Chanéac, C.; Tronc, E. *Chem. Comm.* **2004**, 481.
- ⁵⁷ Tronc, E.; Jolivet, J.P. *Hyperfine Interactions*. **1986**, 28, 525.
- ⁵⁸ Guerero, G.; Mutin, P.H.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4367.
- ⁵⁹ Mutin, P.H.; Lafond, V. A.; Popa, F.; Granier, M.; Markey, L.; Dereux, A. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5670.
- ⁶⁰ Mutin, P.H.; Guerrero, G.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3761.
- ⁶¹ Textor, M.; Ruiz, L.; Hofer, R.; Rossi, A.; Feldman, K.; Haehner, G.; Spencer, N.D. *Langmuir*. **2000**, 16, 3257.
- ⁶² Gao, W.; Dickinson, L.; Morin, C. F.G.; Reven, L. *Langmuir*. **1996**, 12, 6429.
- ⁶³ Tosatti, S.; Michel, R.; Textor, M.; Spencer, N.D. *Langmuir*. **2002**, 18, 3537.
- ⁶⁴ Hofer, R.; Textor, M.; Spencer, N.D. *Langmuir*. **2001**, 17, 4014.
- ⁶⁵ Textor, M.; Ruiz, L.; Hofer, R.; Rossi, A.; Feldman, K.; Hähner, G.; Spencer, N.D. *Langmuir*. **2000**, 16, 3257.
- ⁶⁶ Tourtin, F.; Armand, P.; Ibanez, A.; Tourillon, G.; Philippot, E. *Thin Solid Films*. **1998**, 322, 85.
- ⁶⁷ Li, L.; Stanforth, R. *J. Colloid and Interface Sci.* **2000**, 230, 12.
- ⁶⁸ Shafi, K.V.P.M.; Ulman, A.; Yan, X.Z.; Yang, N.L.; Estournes, C.; White, H.; Rafailovich, M.; *Langmuir*. **2001**, 16, 5093.
- ⁶⁹ Feng, B.; Chen, J.Y.; Qi, S.K.; He, L.; Zhao, J.Z.; Zhang, X.D. *Biomaterials*. **2002**, 23, 173.
- ⁷⁰ Tjedor-Tjedor, M.I.; Anderson, M.A. *Langmuir*. **1990**, 6, 602.
- ⁷¹ Ait Salah, A.; Jozwiak, P.; Zaghbi, K.; Garbarczyk, J.; Gendron, F.; Mauger, A. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2006**, 65, 1007.
- ⁷² Persson, P.; Nilsson, N.; Sjöberg, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 177, 263.

- ⁷³ Sudarsan, V.; Muthe, K.P.; Vyas, J.C.; Kulshreshtha, S.K. *J. Alloys and Comp.* **2002**, 336, 119.
- ⁷⁴ Barja, B.C.; Tjedor-Tjedor, M.I.; Anderson, M.A. *Langmuir.* **1999**, 15, 2316.
- ⁷⁵ Sudakar, C.; Subbana, G.N.; Kutty, T.R.N. *J. Phys. Chem. Solids.* **2003**, 64, 2337.
- ⁷⁶ Elzinga, E.J.; Sparks, D.L. *J. Colloid and Int. Sci.* **2007**, 308, 53.
- ⁷⁷ Kowon, K.D.; Kubicki, J.D. *Langmuir.* **2004**, 20, 9249.
- ⁷⁸ Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds, 4th edition, Wiley, New York. **1986**.
- ⁷⁹ Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Franck, R.; Cabuil, V.; Massart, R. *J. Chem. Research.* **1987**, 5, 126.
- ⁸⁰ Zhang, L.; He, R.; Gu, H.C. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 2611.
- ⁸¹ Wu, N.; Fu, L.; Su, M.; Aslam, M.; Wong, K.C.; Dravid, V.P. *Nanoletters.* **2004**, 4, 383.
- ⁸² Gelinas, S.; Finch, J.A.; Böhame, P. *Colloids and Surf. A : Physicoch. Eng. Aspects.* **2000**, 17, 103.
- ⁸³ Huang, P.M.; Wang, M.K. Advances in Geoecology, Eds.: Auerswald, K.; Stanjek, H.; Bigham, J.M. International Development Centre, Ottawa. **1997**, 30, 241.
- ⁸⁴ Xisheng, Y.; Dongsheng, L.; Zhengkuan, J.; Lide, Z. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, 31, 2734.
- ⁸⁵ Dallas, P.; Georgakilas, V.; Niarchos, D.; Komninou, P.; Kehagias, T.; Petridis, D. *Nanotechnology.* **2006**, 17, 2046.
- ⁸⁶ Massiot, Ph.; Centeno, M.A.; Gouriou, M.; Dominguez, M.I.; Odriozola, J.A. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 67.
- ⁸⁷ Ye, X.; Lin, D.; Jiao, Z.; Zhang, L. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, 31, 2739.
- ⁸⁸ Dormann, J.L.; Tronc, E.; Fiorani, D. *Advances in Chemical Physics Series*, Vol 98, John Wiley and Sons, New York, **1997**, pp. 283.
- ⁸⁹ Kaiser, R.; Miskolszy. *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 1064.
- ⁹⁰ Berkowitz, A.E.; Lahut, J.A.; Van Buren, C.E. *IEEE Transactions on Magnetism.* **1980**, 16, 184.
- ⁹¹ Du, Y.W.; Lu, H.X.; Wang, Y.Q.; Wang, T.X. *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, 31, 896.
- ⁹² Davies, K.J.; Well, S.; Charles, S.W. *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, 122, 24.
- ⁹³ Morup, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, 39, 45.
- ⁹⁴ Vollath, D.; Szabo, D.V.; Taylor, R.D.; Willis, J.O. *J. Mater. Res.* **1997**, 12, 2175.
- ⁹⁵ Goya, G.F.; Berquo, T.S.; Fonseca, F.C.; Morales, M.P. *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 3520.
- ⁹⁶ Kodama, R.H.; Berkowitz, A.E. *Phys. Rev. B.* **1999**, 59, 6321.

- ⁹⁷ Popplewell, J.; Sakhnini, L. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 149, 72.
- ⁹⁸ Coey, J.M.D. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1140.
- ⁹⁹ Parker, F.T.; Foster, M.W.; Margulies, D.T.; Berkowitz, A.E. *Phys. Rev. B.* **1993**, 47, 7885.
- ¹⁰⁰ Kodama, R.H.; Berkowitz, A.E.; McNiff, E.J.; Foner, S. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 394
- ¹⁰¹ Molle, P. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II. **2003**.
- ¹⁰² Todd, J.C.; Stanford, A.H. *Clinical Diagnosis by Laboratory Methods*, W. B. Saunders Co., Vol. 9, Philadelphia, **1940**.
- ¹⁰³ Nooney, M.G.; Murrell, T.S.; Corneille, J.S.; Rusert, E.I.; Rossner, L.R.; Goodman, D.W. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **1996**, 14, 1357.
- ¹⁰⁴ Deliyanni, E.A.; Peleka, E.N.; Lazaridis, N.K. *Separation and Purification Technology.* **2007**, 52, 478.
- ¹⁰⁵ Daou, T.J.; Bégin – Colin, S.; Grenèche, J.M.; Thomas, F.; Derory, A.; Bernhardt, P.; Legaré, P.; Pourroy, G. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4494.
- ¹⁰⁶ Shafi, K.V.P.M.; Ulman, A.; Dayl, A.; Yan, X.; Yang, N.; Estournès, C.; Fournès, L.; White, H.; Rafailovich, M. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1778.
- ¹⁰⁷ Nooney, M.G.; Campbell, C.; Murrell, T.S.; Lin, X.F.; Hossner, L.R.; Chusuei, C.C.; Goodman, D.W. *Langmuir.* **1998**, 14, 2750.
- ¹⁰⁸ Taylor, I.J.J.; Todd, M.; Davies, M.J.; Borioni, E.; Sangregorio, C.; Sen, T. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 284, 145.
- ¹⁰⁹ Aronniemi, J.P.; Sainio, J.; Lahtinen, J. *Surf. Sci.* **2005**, 578, 108.
- ¹¹⁰ Jung Chu, W. *Magn. Reson. Imag.* **1995**, 13, 675.
- ¹¹¹ Fujii, T.; de Groot, F.M.F.; Sawatzky, G.A.; Voogt, F.C.; Hibma, T.; Okada, K. *Phys. Rev. B.* **1999**, 59, 3195.
- ¹¹² Kendelewicz, T.; Liu, P.; Doyle, C.S.; Brown Jr, G.E.; Nelson, E.J.; Chambers S.A. *Surface Science.* **2000**, 453, 32.
- ¹¹³ Gaskell, K.J.; Smith, M.M.; Sherwood, P.M.A. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **2004**, 22, 1331.
- ¹¹⁴ Salim, M.A.; Khattak, G.D.; Fodor, P.S.; Wenger, L.E. *J. Non-Cryst. Solids.* **2001**, 289, 185.
- ¹¹⁵ Adden, N.; Gamble, L.J.; Castner, D.G.; Hoffmann, A.; Gross, G.; Menzel, H. *Langmuir.* **2006**, 22, 8197.
- ¹¹⁶ Adolphi, B.; Jähne, E.; Busch, G.; Cai, X. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 379, 646.
- ¹¹⁷ Zorn, G.; Gotman, I.; Gutmanas, E.Y.; Adadi, R.; Salitra, G.; Sukenik, C.N. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4218.

-
- ¹¹⁸ Daou, T.J.; Pourroy, G.; Bégin, S.; Grenèche, J.M.; Ulhaq-Bouillet, C.; Legaré, P.; Bernhardt, P.; Leuvrey, C.; Rogez, G. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4399.
- ¹¹⁹ Doriguetto, A.C.; Fernandes, N.G.; Persiano, A.I.C.; Nunes Filho, E.; Grenèche, J.M.; Fabris, J.D. *Phys. Chem. Minerals.* **2003**, 30, 249.
- ¹²⁰ Kholam, Y.B.; Dhage, S.R.; Potdar, H. S.; Deshpande, S.B.; Bakare, P.P.; Kulkarni, S.D.; Date S.K. *Mater. Lett.* **2001**, 56, 571.
- ¹²¹ Visalakshi, G.; Venkataswaran, G.; Kulshreshtha, S.K.; Moorthy, P.N. *Mater. Res. Bull.* **1993**, 28, 829.
- ¹²² Balasubramaniam, C. ; Kholam, Y.B.; Banerjee, I.; Bakare, P.P.; Date, S.K.; Das, A.K.; Bhoraskar, S.V. *Mater. Let.* **2004**, 58, 3958.
- ¹²³ Simmons, G.W.; Leidheiser Jr, H. Application of Mössbauer Spectroscopy; R.L. Cohen (Ed), Academic Press: New York. **1976**, 1, 106.
- ¹²⁴ Voogt, F.C.; Fuji, T.; Smulders, P.J.M., Nielsen, L.; James, M.A.; Hibma, T. *Phys. Rev. B.* **1999**, 60, 11193.
- ¹²⁵ Paramês, M.L.; Mariano, J.; Rogalski, M.S. ; Popovici, N. ; Conde, O. *Mater. Sci. Eng. B.* **2005**, 118, 246.
- ¹²⁶ Schmidbauer, E.; Keller, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, 297, 107.
- ¹²⁷ Guigue-Millot, N.; Keller, N.; Perriat, P. *Phys. Rev. B.* **2001**, 64, 012402.
- ¹²⁸ Skumryev, V.; Blythe, H.J.; Cullen, J. Coey, J.M.D. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 196-197, 515.
- ¹²⁹ Aragon, R.; Shepherd, J.P.; Koenitzer, J.W.; Buttrey, D.J.; Rasmussen, R.J.; Honig, J.M. *J. Appl. Phys.* **1985**, 57, 3221.
- ¹³⁰ Guigue-Millot, N.; Champion, Y.; Hytch, M.J.; Bernard, F.; Bégin-Colin, S.; Perriat, P. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 7125.
- ¹³¹ Domenichini, D.; Perriat, P.; Merle, J.; Basset, K.; Guigue-Millot, N.; Bourgeois, S. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1179.
- ¹³² Ahjoudj, J.; Martinsky, C.; Minot, C.; Van Hove, M.A.; Somorjai, G.A. *Surface Science.* **1999**, 443, 133.
- ¹³³ Lovely, G.R.; Brown, A.P.; Brydson, R.; Kirkland, A.I.; Meyer, R.R.; Chang, L.Y.; Jefferson, D.A.; Falke, M.; Bleloch, A. *Micron.* **2006**, 37, 389.
- ¹³⁴ Zhu, L.; Yao, K.L.; Liu, Z.L. *Phys. Rev. B.* **2006**, 74, 035409(10).
- ¹³⁵ Daou, T.J.; Buathong, S.; Ung, D.; Donnio, B.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Bégin, S. *Sensors and Actuators B: Chemical.* **2007**, 126, 159.

- ¹³⁶ Luengo, C.; Brigante, M.; Antelo, J.; Avena, M. *J. Colloid and Interface Sci.* **2006**, 300, 511.
- ¹³⁷ Arai, Y.; Sparks, D.L. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 241, 317.
- ¹³⁸ Raman, A.; Dubey, M.; Gouzman, I.; Gawalt, E. *Langmuir.* **2006**, 15, 6469.
- ¹³⁹ Filler, M.A.; Deventer, J.A.; Keung, A.J.; Stacey, S.F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 770.
- ¹⁴⁰ Wu, N.; Fu L.; Su, M.; Aslam, M.; Chun Wong, K.; Dravid, V. P. *Nanoletters.* **2004**, 4, 383.
- ¹⁴¹ Frydman, E.; Cohen, H.; Maoz, R.; Sagiv, J. *Langmuir.* **1997**, 12, 55089.
- ¹⁴² Berkowitz, E.; Lahut, J.A.; Jacobs, I.S.; Levinson, L.M. *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 34, 594.
- ¹⁴³ Brice-Profeta, S.; Arrio, M.A.; Tronc E.; Menguy, N.; Letard, I.; Cartier dit Moulin, C.; Noguès, M.; Chanéac, C.; Jolivet, J.P.; Saintavit, Ph. *J. Magn. Mag Mater.* **2005**, 288, 354
- ¹⁴⁴ Morales, M.P.; Andres-Verges, M.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Montero, M.I.; Serna, C.J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 203, 146.
- ¹⁴⁵ Kodama, R.H.; Berkowitz, A.E.; McNiff, E.J.; Foner, S. *J. Appl. Phys.* **1997**, 81, 5552
- ¹⁴⁶ Prodan, D.; Chanéac, C.; Tronc, E.; Jolivet, J.P.; Cherkaour, R.; Ezzir, A.; Noguès, M.; Dormann, J.L. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 203, 63
- ¹⁴⁷ Strable, E.; Bulte, J.W.M.; Moskowitz, B.; Vivekanandan, K.; Allen, M.; Douglas, T. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2201.
- ¹⁴⁸ Bjornerud, A.; Johansson, L.O.; Briley-Saebo, K.; Ahlström, H.K. *Magnetic Resonance in Medicine.* **2002**, 47, 461.
- ¹⁴⁹ Bulte, J.W.M.; Douglas, T.; Witwer, B.; Zhang, S-C.; Strable, E.; Lewis, B.K.; Zywicke, H.; Miller, B.; Van Gelderen, P.; Moskowitz, B.M.; Duncan, I.D.; Frank, J.A. *Nature Biotechnologie.* **2001**, 19, 1141.
- ¹⁵⁰ Zhao, M.; Kircher, M.F.; Josephson, L.; Weissleder, R. *Bioconjugate Chem.* **2002**, 13, 840.
- ¹⁵¹ Bowen, C.V.; Zhang, X.; Saab, G.; Gareau, P.J.; Rutt, B.K. *Magnetic Resonance in Medicine.* **2002**, 48, 52.
- ¹⁵² Morales, M.P.; Bomati-Miguel, O.; Pérez de Alejo, R.; Ruiz-Cabello, J.; Veintemillas-Verdaguer, S.; O'Grady, K. *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, 266, 102.
- ¹⁵³ Duanmu, C.; Saha, I.; Zheng, Y.; Goodson, B.M.; Gao, Y. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5973.
- ¹⁵⁴ Bulte, J.W.M.; Brooks, R.A.; Moskowitz, B.M.; Bryant, L.H.; Frank, J.A. *Magnetic Resonance in Medicine.* **1999**, 42, 379.
- ¹⁵⁵ Kim, D.Kyung.; Mikhaylova, M.; Wang, F.H.; Kehr, J.; Bjelke, B.; Zhang, Y.; Tsakalagos, T.; Muhammed, M. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4343.

- ¹⁵⁶ Sonvico, F.; Mornet, S.; Vasseur, S.; Dubernet, C.; Jaillard, D.; Degrouard, J.; Hoebeke, J.; Duguet, E.; Colombo, P.; Couvreur, P. *Bioconjugate Chemistry*. **2005**, 16(5), 1181.
- ¹⁵⁷ Di Marco, M.; Guilbert, I.; Port, M.; Robic, C.; Couvreur, P.; Dubernet, C. *International Journal of Pharmaceutics*. **2007**, 331(2), 197.
- ¹⁵⁸ Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Duguet, E. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2161.
- ¹⁵⁹ Gupta, A.K.; Gupta, M. *Biomaterials*. **2005**, 26, 3995.
- ¹⁶⁰ Arruebo, M.; Fernández-Pacheco, R.; Ibarra, M.R.; Santamaria, J. *Nanotoday*. **2007**, 3, 22.
- ¹⁶¹ Lauffer, R.B. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 901.
- ¹⁶² Meyers, P.H. *Am. J. Roentgenol, Radium Ther. Nucl. Med.* **1963**, 90, 1068.
- ¹⁶³ Alksne, J.F.; Fingerhut, A.G. *Bull. LANEurol. Soc.* **1965**, 30, 153.
- ¹⁶⁴ Tumer, R.D. *J. Urology*. **1975**, 113, 455.
- ¹⁶⁵ Séquences réalisées avec un IRM de GENERAL ELECTRIC (1.5 teslas) en pondération T2. Clichés du Dr Laurent Tailboux et du Dr François Goubault (Poitou-Charentes).
- ¹⁶⁶ Aime, S.; Cabella, C.; Colombatto, S.; Crich, S.G.; Gianolio, E.; Maggioni, F. *J. Magn. Res. Imag.* **2002**, 16, 394.
- ¹⁶⁷ Pankhurst, Q.; Connolly, J.; Jones, S.; Dobson, J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R167.
- ¹⁶⁸ Caravan, J.; Ellison, J.J.; McMurry, T.J.; Lauffer, R. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2293.
- ¹⁶⁹ Kumar, K.; Tweedle, M.F. *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 515.
- ¹⁷⁰ Aime, S.; Botta, M.; Geninatti-Crich, S.; Giovenzana, G.; Palmisano, G.; Sisti, M. *Bioconjugate Chem.* **1999**, 10, 192.
- ¹⁷¹ Okuhata, Y. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 1999, 37, 121.
- ¹⁷² Moore, A.; Marecos, E.; Bogdanov, A. Jr.; Weissleder, R. *Radiology*. **2000**, 214, 568.
- ¹⁷³ Grimm, J.; Karger, N.; Lusse, S.; Winoto-Morbach, S.; Krisch, B.; Muller Husbeck, S.; Heller, M. *Invest. Radiol.* **2000**, 35, 553.
- ¹⁷⁴ Vogtl, T.J.; Hammerstingl, R.; Schwartz, W. *Radiology*. **1996**, 3, 881.
- ¹⁷⁵ Bonnemain, B. *J. Drug Target.* **1998**, 6, 167.
- ¹⁷⁶ Widder, K.; Flouret, G.; Senyei, A. *J. Pharm. Sci.* **1979**, 68, 79.
- ¹⁷⁷ Furusawa, K.; Nagashima, K.; Anzai, C. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, 272, 1104.
- ¹⁷⁸ Groman, E.V.; Josephson, L.; Lewis, J.M. *US*. **1989**.
- ¹⁷⁹ Ugelstad, J.; Mork, P. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1980**, 13, 101.
- ¹⁸⁰ Ibrahim, A.; Couvreur, P.; Roland, M.; Speiser, P. *J. Pharm. Pharmacol.* **1983**, 35, 59.
- ¹⁸¹ Rohrer, M.; Bauer, H.; Mintorovitch, J.; Requardt, M.; Weinmann, H.-J. *Investigative Radiology* **2005**, 40, 715.

**CONCLUSION
GENERALE
ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les particules magnétiques sont vendues depuis une vingtaine d'années et l'on pourrait penser que ce sont des objets universels « utilisables les yeux fermés ». En fait, il n'en est rien car cet objet, a priori simple, est le fruit de différents savoir-faire qu'il faut acquérir et coordonner tant pour les fabriquer que pour les utiliser : Synthèses inorganique et organique, physico-chimie (fonctionnalisation des particules et stabilité colloïdale), propriétés physiques, mise en forme. Obtenir des particules de taille souhaitée supérieure à 30 nm, calibrées, fortement magnétiques à température ambiante, fonctionnalisées et surtout stables en suspension reste un point délicat et crucial, comme nous l'avons montré dans ce manuscrit.

Un des objectifs de ces travaux a été de développer la synthèse de nanoparticules de magnétite de diamètre moyen supérieur à 30 nm les plus monodisperses possibles tout en contrôlant leur stœchiométrie. Des nanoparticules d'oxyde de fer ont été élaborées par coprécipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} par des bases telles que NH_4OH , NaOH , KOH , $(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH})$, $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH})$, $(\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH})$ suivie d'un traitement hydrothermal dans un autoclave. Une optimisation des paramètres de synthèse : la concentration des précurseurs, le pH, la température de synthèse hydrothermale, la vitesse d'injection, la nature de la base et le rapport molaire base/fer, ont permis d'obtenir trois lots de nanoparticules avec une taille moyenne d'environ 8,5, 12 et 39 nm respectivement. Ces trois échantillons peuvent être groupés en deux catégories selon leurs propriétés magnétiques à température ambiante: les particules superparamagnétiques (8,5 et 12 nm) et les particules ferrimagnétiques (39 nm).

Les nanoparticules de 39 nm et 12 nm issues de l'optimisation des conditions de synthèse ont été caractérisées en volume et en surface. Les nanoparticules de 39 nm sont relativement monodisperses eu égard les difficultés pour obtenir des distributions de taille étroite dans cette gamme de taille avec des oxydes. La composition et en particulier la stœchiométrie des nanoparticules ont été contrôlées. La déviation à la stœchiométrie est plus importante avec les particules de 12 nm car la sensibilité à l'oxydation des Fe^{2+} dans la magnétite est d'autant plus élevée que la taille des particules est petite. Les nanoparticules de 39 nm sont beaucoup moins sensibles à l'oxydation ($\text{Fe}_{2,95}\text{O}_4$) et les caractérisations magnétiques (SQUID et Mössbauer sous champ et en température) ont montré qu'elles étaient constituées d'un cœur de magnétite stœchiométrique avec une couche oxydée en surface. Si

cette couche est assimilée à une couche de maghémite, son épaisseur est de 1,8 nm mais cette couche oxydée est certainement plus épaisse et présente un gradient d'oxydation. Des caractérisations microstructurales par microscopie électronique à transmission à haute résolution, ont permis de montrer que la face exposée de la magnétite est majoritairement la face (111). La présence d'une face cristalline dans ces nanoparticules a été confirmée par les caractérisations par volumétrie en quasi-équilibre. Elles ont également montré que la structure de la surface est similaire pour les deux tailles de nanoparticules bien que celle des nanoparticules de 12 nm présente un désordre local plus important. La distribution des sites polaires de surface est différente suivant la taille des particules, la surface des nanoparticules de 39 nm présente des sites de plus forte énergie.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, une méthodologie a été mise en place pour greffer à la surface des nanoparticules de molécules organiques fonctionnelles avec une liaison forte et directe. Nous avons testé différents agents de couplage : le groupement carboxylate généralement le plus utilisé et des groupements phosphate et phosphonate. L'étude du greffage s'est décomposée en deux parties, une consacrée à l'étude de la phosphatation de la magnétite et l'autre à l'étude du greffage d'une molécule organique en comparant les deux agents de couplage phosphonate et carboxylate.

Une méthode de dosage a été mise au point pour construire une isotherme d'adsorption des phosphates à $\text{pH} = 3$ et en fonction du pH. Il s'avère que la phosphatation diminue quand le pH augmente et que 3,3 molécules de phosphate par nm^2 peuvent être greffées à la surface de la magnétite. La phosphatation, bien qu'elle soit élevée, est réversible. La faisabilité de plusieurs cycles de phosphatation/déphosphatation a été démontrée, ce qui ouvre des perspectives sur l'utilisation de ces particules dans le traitement de déphosphatation des eaux usagées. Des caractérisations par photoémission X, par infra rouge et par spectrométrie Mössbauer ont permis de montrer que les phosphates formaient majoritairement des complexes bidentates pontants monoprotonés avec les ions Fe^{3+} en site octaédrique sur le plan octaédrique le plus dense de la face (111) de la magnétite. La fonctionnalisation par un phosphate modifie le comportement thermique de la magnétite sous air en étendant le domaine de stabilité. En effet, les températures de transformation de la magnétite en maghémite et de la maghémite en hématite sont décalées vers les hautes températures. En revanche, les propriétés magnétiques des nanoparticules n'ont pas été altérées par la phosphatation.

Ensuite un dérivé stilbène portant comme agent de couplage un groupement carboxylate ou un groupement phosphonate a été greffé. Nous avons montré que l'agent de couplage phosphonate permettait un ancrage plus fort à la surface de la nanoparticule et un taux de greffage plus élevé que l'agent de couplage carboxylate. Le greffage via les groupements phosphonate et carboxylate s'effectue comme avec les phosphates par interaction avec les Fe^{3+} en site octaédrique sur le plans octaédrique (111) le plus dense. Le complexe de surface majoritaire est un complexe bidentate pontant dans le cas de la molécule phosphonatée. Dans le cas de la molécule carboxylatée, l'étude menée sur les nanoparticules de 12 nm conduit également à l'identification d'un complexe bidentate pontant. Mais des études complémentaires sur les nanoparticules de 39 nm avec des molécules carboxylatées permettant un taux de greffage plus élevé seront nécessaires pour conclure. Les nanoparticules fonctionnalisées avec ces deux molécules présentent la même microstructure que les nanoparticules initiales : un cœur de magnétite stoechiométrique avec une couche oxydée en surface. L'épaisseur de la couche oxydée est plus importante que dans les nanoparticules nues et phosphatées. Cependant malgré la présence de cette couche oxydée, les nanoparticules phosphonatées conservent les propriétés magnétiques des nanoparticules nues contrairement aux nanoparticules carboxylatées qui présentent un canting dans la couche oxydée de surface. Nous avons montré ici que l'agent de couplage influait sur les propriétés magnétiques et plus précisément sur la structure de la couche oxydée en surface des nanoparticules. Le complexe de surface phosphonaté est supposé faciliter les relations de super-échange en surface, ce qui doit être validé par d'autres expériences et des modélisations.

Avec les deux agents de couplage comme avec les phosphates, la transformation de la magnétite en maghémite est décalée vers les hautes températures. Par contre l'effet sur la transformation maghémite-hématite est plus marqué avec la molécule phosphonatée qu'avec la molécule carboxylatée, la molécule phosphonatée se décomposant à plus haute température. Enfin, des suspensions très stables des nanoparticules fonctionnalisées ont été obtenues dans le THF, alors qu'il est très difficile d'obtenir des suspensions stables de nanoparticules magnétiques de cette taille à température ambiante en raison des interactions magnétiques. Ce résultat est très encourageant car pour de nombreuses applications, il est nécessaire de disposer de suspensions stables.

Enfin, sachant que dans le domaine de l'imagerie médicale, les nanoparticules d'oxydes de fer sont utilisées comme agent de contraste mais que le problème actuel est l'obtention de suspensions stables de ces nanoparticules dans de l'eau, des molécules biocompatibles et hydrophiles ont été greffées à la surface des nanoparticules de magnétite via

l'agent de couplage phosphonate. En contrôlant le taux de greffage et le pH et grâce à l'interaction stérique des molécules, nous avons pu définir des conditions permettant d'obtenir des suspensions de nanoparticules superparamagnétiques (8,5 nm) très stables dans le temps et même sous un aimant. Les résultats des premiers essais de mesure de relaxation sont très encourageants et montrent le potentiel de ce type de nanoparticules fonctionnalisées.

Les principaux résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous et montrent que le greffage via des groupements phosphonates et phosphates dans du THF ou dans de l'eau conduit à des taux de greffage intéressants.

Taille des particules (nm)	Molécule greffée	Agent de couplage	Taux de greffage (Molécules/nm ²)	Surface de la molécule (nm ²)	Taux de recouvrement (%)
39	Acide orthophosphorique	Phosphate	3,3	0,24	78
39	ANA	Phosphonate	1,1	0,75	86
39	OPVC	Carboxylate	0,85	0,72	60,5
39	OPVP	Phosphonate	1,4	0,72	100
8,5	ANA	Phosphonate	0,67	0,75	50

Tableau I Récapitulatif des différents résultats obtenus.

Perspectives

Les conditions d'élaboration vont être optimisées pour obtenir des nanoparticules avec des tailles de grain supérieures à 40 nm en jouant sur la force ionique et le rapport OH/Fe. Des synthèses en présence de surfactants seront également conduites pour obtenir des particules anisotropes.

Au niveau de la fonctionnalisation, des essais vont être menés avec des acides gras pour tenter de déterminer le type de complexe de surface formé à la surface des nanoparticules de 39 nm avec des molécules carboxylatées.

Des suspensions stables avec des nanoparticules de 39 nm ont pu être obtenues; mais elles se déstabilisent quand elles sont placées sur un aimant. Or ces nanoparticules pourraient présenter des propriétés intéressantes pour l'hyperthermie. Le prochain développement sera de tester des molécules « plus dendritiques » qui devraient permettre d'augmenter les interactions stériques et limiter les interactions magnétiques. L'objectif est d'obtenir des suspensions stables sur une large gamme de pH en particulier autour de pH = 7 avec les germes et avec les nanoparticules de 39 nm. Des tests en IRM en fonction du taux de greffage et de l'architecture des molécules seront menés. Si des suspensions stables des nanoparticules de 39 nm sont obtenues, il serait également intéressant de les tester en hyperthermie.

ANNEXES

ANNEXE 1

Techniques de caractérisation

1. Diffraction des rayons X

C'est une méthode de caractérisation macroscopique, non destructive et facile à mettre en œuvre. Elle donne des informations sur la cristallisation des matériaux, différentes selon la géométrie utilisée.

La diffraction des rayons X est basée sur la loi de Bragg. La différence de marche optique entre les ondes diffusées par deux plans consécutifs est un nombre entier de longueur d'onde :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

d_{hkl} est la distance interréticulaire entre les plans de la famille $\{hkl\}$, θ l'angle d'incidence des rayons X, n un entier et λ la longueur d'onde du rayonnement incident.

Comme nos échantillons sont à base de Fe, il est préférable d'utiliser une anticathode de cobalt plutôt qu'une autre source, car le bruit de fond lié à la fluorescence des atomes de Fe est nettement inférieur. Les expériences de diffraction des rayons X sont donc effectuées à l'aide d'un diffractomètre équipé par une anticathode de Co (Siemens D500). Les mesures sont réalisées à la température ambiante. L'anticathode utilise l'émission K_{α} de longueur d'onde $\lambda_{Co} = 0,1789$ nm. Elle est équipée d'un monochromateur "avant" en quartz qui sélectionne la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ et qui focalise le rayonnement sur les fentes situées avant l'échantillon. Un schéma du montage expérimental est montré dans la figure 1.

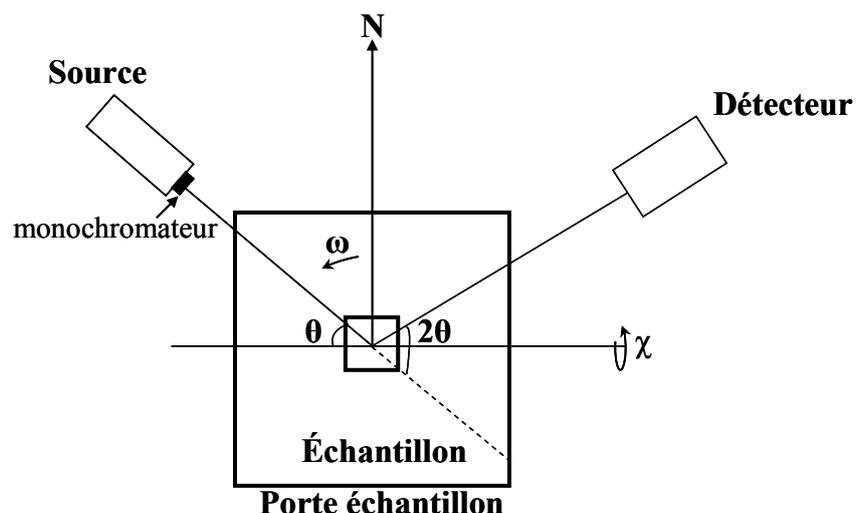


Figure.1. Représentation schématique du diffractomètre des rayons X.

Annexes

θ est l'angle de Bragg, 2θ est l'angle entre la source et le détecteur. L'axe de rotation ω est perpendiculaire au plan défini par la source, l'échantillon et le détecteur. C'est le mouvement du vecteur de diffraction par rapport à la normale de l'échantillon. Le mouvement de χ décrit l'inclinaison de l'échantillon par rapport à l'axe horizontal.

Pour la diffraction des rayons X la taille des cristallites est calculée à partir de la relation de Scherrer :

$$d_{hkl} = \frac{k * \lambda}{\frac{B * \Pi}{180} * \cos(\theta)}$$

Où d_{hkl} est la dimension moyenne des cristallites dans la direction normale au plan hkl diffractant (Å), λ est la longueur d'onde de la radiation X utilisée(Å), θ est l'angle du pic de diffraction mesuré (degré), k la constante de Scherrer qui dépend des distorsions, des indices hkl et de la méthode adoptée pour mesurer B. Dans notre cas, B est la largeur à mi hauteur, k vaut approximativement 0,9.

Cette méthode s'applique pour des tailles de cristallites comprises entre 5 nm et 500 nm. Cependant la précision des résultats diminue quand la taille des particules augmente. En outre, l'intensité diffractée par les cristallites les plus gros est plus élevée, ce qui donne une valeur expérimentale supérieure à la valeur moyenne réelle. Cette méthode rend compte des tailles des domaines cohérents de diffraction. Les valeurs trouvées sont donc susceptibles d'être différentes de la taille réelle des particules si celles-ci contiennent plusieurs domaines.

2. Isotherme d'adsorption de l'azote (BET)

Pour la sorptométrie, la surface spécifique des poudres est déduite de l'isotherme d'adsorption de l'azote à l'aide de l'équation de Brunauer – Emmett – Teller (BET).¹ Les échantillons, dégazés in-situ à 110°C, sont mesurés à la température de l'azote liquide avec l'azote comme molécule sonde. Le diamètre apparent des particules est déduit de la surface spécifique en utilisant l'équation suivante :

$$\Phi = \frac{6000}{\mu S}$$

Avec Φ diamètre équivalent en nm, S surface spécifique en $m^2.g^{-1}$ et μ masse volumique en $g.cm^{-3}$ (5,18 et 4,86 $g.cm^{-3}$ pour la magnétite et la maghémite respectivement). Cette équation implique l'utilisation de la masse volumique et donc la connaissance de la nature du matériau qui forme les particules. Dans le cas de nos poudres de formule $Fe_{3(1-\delta)}O_4$

intermédiaire entre la magnétite Fe_3O_4 ($\delta=0$) et la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\delta=1/9$), la détermination du diamètre apparent par cette équation ne donnera donc qu'un ordre de grandeur.

3. Microscopie électronique en transmission (MET)

L'étude par microscopie électronique à transmission est une étude structurale complémentaire à celle réalisée par diffraction des rayons X. Elle est localisée sur une petite zone de l'échantillon, et permet de visualiser des défauts ponctuels.

La préparation d'un échantillon se fait par la dispersion d'une petite quantité du produit dans l'éthanol. Puis, une goutte de cette solution est déposée sur une grille de cuivre carboné. Ces grilles sont observées par un microscope TOPCON EM-002B. Celui-ci est constitué des éléments suivants (Figure 2) :

- 1- Un filament en LaB_6 émettant des électrons accélérés sous une tension de 200 kV.
- 2- Un système condensateur constitué de deux lentilles contrôlant la convergence du faisceau d'électrons sur l'échantillon.
- 3- Un diaphragme qui contrôle le flux des électrons.
- 4- Un porte échantillon qui effectue une translation et une rotation.
- 5- Une lentille « objective » formant l'image de l'échantillon et assurant la mise au point.
- 6- Un système de projection dont les lentilles transfèrent l'image donnée par l'objectif sur l'écran. Son réglage change le grandissement de l'image formée et assure le fonctionnement soit en mode image, soit en mode diffraction.
- 7- L'image résultante est observée sur un écran fluorescent.
- 8- Un système de pompage assure un vide de l'ordre 10^{-8} Torr.

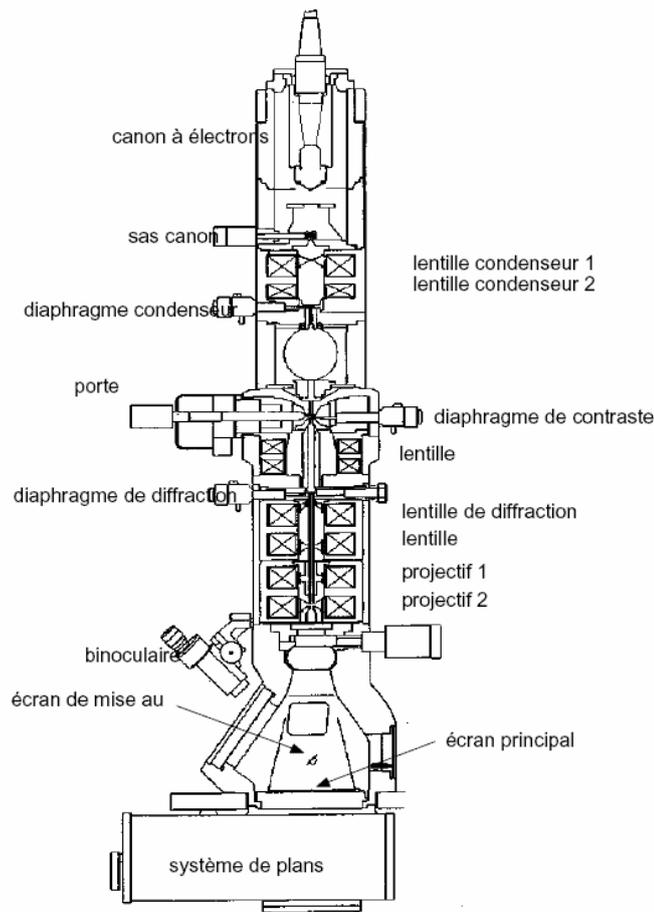


Figure 2. Coupe d'une colonne d'un microscope électronique à transmission.

Des images de haute résolution ont été réalisées sur les poudres. Elles ont permis d'observer les plans atomiques dans la limite de résolution du microscope (0,18 nm). De nombreux clichés de diffraction ont été réalisés pour une description structurale complète. La Figure 3 montre la diffraction d'un faisceau d'électrons par un échantillon. Soit D_{hkl} le rayon d'un anneau observé sur un cliché de diffraction. Le point central, qui est très intense, correspond au faisceau d'électrons transmis sans diffraction. Le rayon du faisceau diffracté est $D_{hkl} = OP$. Le rayon des anneaux vaut : $D_{hkl} = L \cdot \tan(2\theta) \sim 2L\theta$ et en utilisant la loi de Bragg, $\lambda = 2d_{hkl}\theta$, on obtient :

$$D_{hkl} \cdot d_{hkl} = \lambda L$$

Le paramètre L correspond à la longueur de la chambre. λL est une constante qui ne dépend que du microscope et non de l'échantillon diffractant.

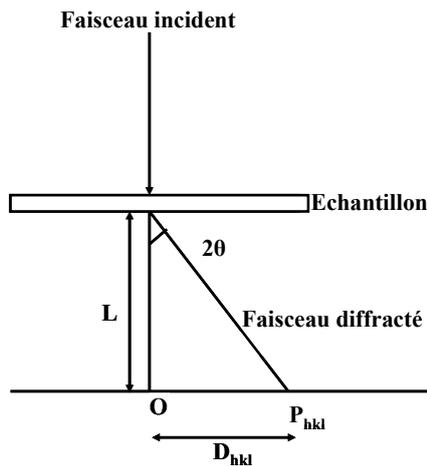


Figure 3. Représentation schématique d'un faisceau diffracté par l'échantillon.

4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le microscope électronique à balayage, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons émis par effet de champ et accéléré par une tension. Ce balayage donne lieu à différents phénomènes : diffusion et diffraction des électrons, émission des électrons secondaires, électrons Auger et électrons rétrodiffusés, émission de rayons X (Figure 4).

Pour que ces électrons et ces rayonnements soient détectés, ils doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Les électrons secondaires ont une faible énergie, ils proviennent donc d'une couche superficielle de quelques dizaines d'angströms. La résolution est du même ordre de grandeur que la taille de la sonde qui est identique au diamètre d'émission.

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie comparable à celle des électrons incidents. Ils proviennent donc d'un volume assez important et la résolution est faible.

Les électrons émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

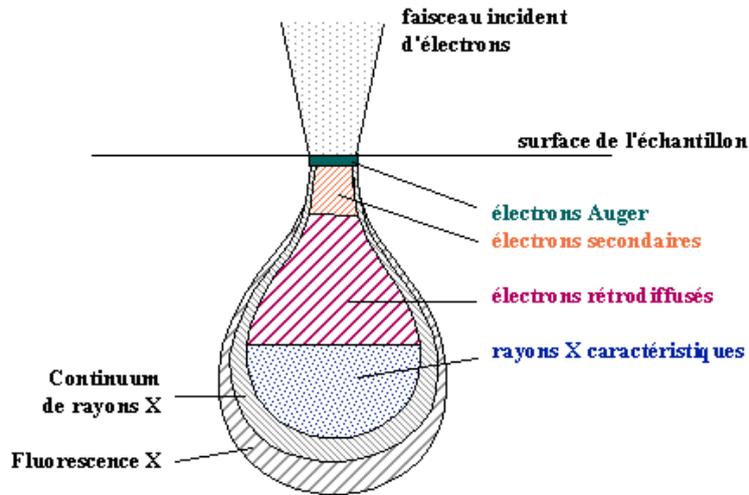


Figure 4. Représentation schématique des volumes de diffusion des électrons par l'échantillon.

L'appareil utilisé dans notre travail pour observer nos nanoparticules est un JEOL 6700F. Un système d'analyse élémentaire (EDX Energy dispersive X-ray spectroscopy) a permis d'identifier les éléments de nos échantillons et de vérifier leur proportion.

5. Magnétomètre à SQUID

Une partie de nos mesures magnétiques sont réalisées par un magnétomètre à SQUID. C'est un détecteur de champ magnétique très sensible. Il est basé sur un détecteur supraconducteur à interférence quantique nommé "SQUID" (Superconducting Quantum Interference Device). Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec une ou deux zones normales à faibles épaisseurs. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces zones normales. Josephson en 1962 a imaginé qu'un supracourant pouvait intervenir entre deux supraconducteurs séparés par une fine couche isolante. L'amplitude de ce courant est affectée par un champ magnétique.

Une mesure consiste à déplacer l'échantillon dans des bobines du gradientmètre dans un champ magnétique homogène. L'introduction de l'échantillon dans ces bobines initialement compensées perturbe le champ magnétique et produit une variation de flux, qui induit un courant dans les bobines. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal dans les bobines au SQUID. L'amplitude de ce signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

Cet appareil peut atteindre un champ magnétique de 50 kOe avec une sensibilité de mesure de l'ordre de 10^{-8} uem. De plus, des mesures peuvent être réalisées à différentes températures variant entre 1,8 K et 400 K.

6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, ou spectrométrie Raman, est une méthode non-destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman est issue de l'interaction lumière-matière et résulte des vibrations moléculaires et cristallines au niveau des phonons. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie Infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La méthode consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier (sous forme de pastille) et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur et son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

Les facteurs gouvernant les intensités de bandes en spectroscopie Raman sont différents de ceux en infrarouge. Ainsi, quand, en principe une transition est à la fois active en infrarouge et en Raman, elle sera mieux observée dans certains cas en Raman. Par exemple : les liaisons homopolaires telles que C-C et S-S dans des environnements moléculaires symétriques donnent des bandes Raman très fortes mais sont presque invisibles en infrarouge. Les expériences ont été réalisées sur un micro-Raman équipé d'un laser Ar^+ (514,53 nm) à températures ambiante, le temps d'exposition de chaque échantillon étant de 300 secondes.

7. Spectroscopie Mössbauer

Rudolf Ludwig Mössbauer, né le 31 janvier 1929 à Munich (Allemagne), découvre l'effet qui porte son nom un an avant la fin de son doctorat, en 1957.

C'est là qu'il observe pour la première fois le phénomène d'absorption résonante sans recul : l'effet Mössbauer. En théorie, l'absorption d'un rayon γ par un noyau s'accompagne d'un recul de celui-ci entraînant une dispersion des fréquences du rayonnement émis. Mössbauer constate qu'à basse température, dans certains cristaux, le recul n'est pas subi par l'atome seul, mais par l'ensemble du réseau cristallin. Le phénomène de dispersion est alors considérablement diminué. La précision des mesures apportée par l'effet Mössbauer permettra

de faire avancer l'étude de nombreux problèmes comme l'effet du champ de gravitation sur la fréquence d'un rayonnement lumineux ou encore certaines prédictions de la théorie de la relativité générale d'Einstein. A cause de la largeur naturelle de raie de ce rayonnement-gamma, l'effet Mössbauer permet l'étude des interactions hyperfines entre noyau et électrons aussi bien du point de vue statique que du point de vue dynamique. L'effet Mössbauer est observable sur des échantillons solides dans la gamme d'énergie de quelques keV à 100 keV et est réservé à quelques dizaines de noyaux parmi les noyaux lourds du tableau périodique. Les plus utilisés sont ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , et ^{125}Eu . Un spectromètre Mössbauer comprend une source de rayons-gamma, qui se déplace avec une accélération constante entre deux vitesses extrêmes. L'énergie du rayonnement-gamma est donc modifiée par effet Doppler. Le rayonnement-gamma est absorbé par un absorbeur stationnaire et ensuite détecté par une chaîne de comptage de type nucléaire en fonction de la vitesse de la source radioactive. Le spectre est donc enregistré comme un pourcentage de transmission relative en fonction de la vitesse de la source, qui est une mesure de l'énergie du rayonnement-gamma. Les spectres Mössbauer ^{57}Fe ont été obtenus à 300 K et à 77 K en géométrie de transmission à l'aide d'un spectromètre conventionnel avec accélération constante et avec une source ^{57}Co (Rh). Le signal de vitesse et les valeurs de déplacement isomérique ont été calibrés à l'aide d'une feuille de $\alpha\text{-Fe}$ à 300K. Les structures hyperfines des différents spectres ont été affinées au moyen du program MOSFIT² en considérant des composantes quadripolaires et/ou magnétiques comprenant des raies de profil lorentzien.

8. Spectrométrie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie.

Principe de la photoémission

Chaque photon constituant la radiation monochromatique X de fréquence ν a pour énergie :

$$E_x = h\nu$$

$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s constante de Planck. Par exemple, la raie $MgK\alpha$ (radiation X émise par une source en magnésium bombardée par des électrons).

Le photon lorsqu'il interagit avec un atome de la cible peut provoquer son ionisation en lui cédant la totalité de son énergie E_x . Une partie de cette énergie sert à arracher l'électron à l'atome ; il s'agit de l'énergie de liaison E_L . Le reste est transmis à l'électron sous forme d'énergie cinétique : $E_0 = E_x - E_L$. L'électron qui atteint l'extrême surface du solide avec cette énergie E_0 est émis dans le vide. Il atteindra l'analyseur (ou spectromètre) avec une énergie cinétique $E_c = E_0 - W$. Le travail de sortie W du spectromètre, évalué par étalonnage, est la conséquence d'une différence de potentiel électrique entre l'échantillon et l'analyseur. L'énergie cinétique E_c mesurée par le spectromètre permet d'accéder à l'énergie de liaison E_L caractéristique du niveau électronique (couche et sous-couche) dont le photoélectron est issu et par conséquent à la nature de l'atome et à son environnement chimique :

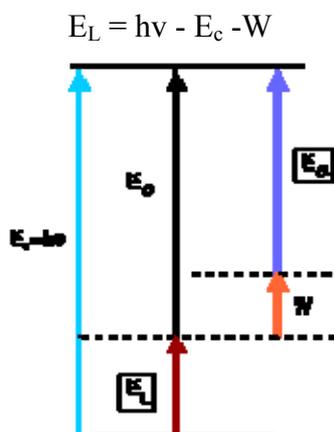
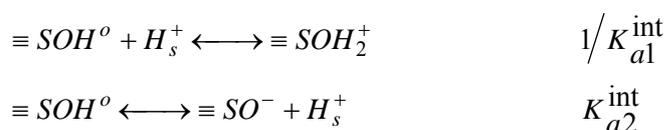


Figure 5. Diagramme énergétique du processus de photoémission

Les spectres XPS ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de photoélectron de type ThermoVGScientific équipé d'une double anode fournissant deux types de radiations $Al K\alpha$ (1486,6 eV) et $Mg K\alpha$ (1453,6 eV). Le spectromètre équipé d'un détecteur multicanal a fonctionné en mode constant de résolution avec une énergie de passage de 20 eV. La résolution totale du système a été estimée à 0,55 eV. Pour déterminer la composition chimique de la surface (ou plus exactement de la couche superficielle analysée), il est indispensable par un traitement informatique de soustraire le fond continu pour ne conserver que les pics photoélectroniques. L'aire d'un pic est proportionnelle à l'abondance de l'élément chimique considéré. Les positions des pics ont été corrigées par rapport à la position du pic du carbone aliphatique $C1s$ présent normalement à 285 eV.

9. Réactions à l'interface solide-électrolyte

L'interface solide/électrolyte se compose de 2 à 4 couches (10 Å) d'eau structurée et d'ions répartis en plusieurs couches. Les sites de surface réagissent avec la solution, c'est à dire d'une part avec l'eau, les protons et les hydroxyles qui sont à l'origine de l'ionisation de la surface et d'autre part avec les cations et les anions de l'électrolyte appelés aussi co-ions/contre-ions notés A^- et C^+ , qui sont responsables des réactions dites de complexation. Les deux réactions chimiques suivantes, dites de protonation et de dissociation, rendent compte du caractère acido-basique (amphotère) de l'interface :



Dans lesquelles $\equiv SOH$ représente un site de surface sous sa forme neutre, et l'indice "s" indique une entité ou une espèce chimique localisée en surface. Ces deux réactions représentent le modèle dit à deux constantes de réaction ou modèle à 2 pK. Dans ce modèle, les sites de surface portent des charges entières et les 2 protons sont supposés se lier séquentiellement à un seul et unique oxygène.

Le concept de valence formelle de liaison, introduit par Pauling,^{3,4} et repris ensuite par Parks,⁵ Brown,⁶ Yoon *et al.*,⁷ a permis de considérer des informations de type cristallographique comme le caractère mono-, di- ou tricoordiné des sites réactifs des différentes faces cristallines.

9.1 Titrage potentiométrique

a. Montage expérimental

Le titrateur est composé des éléments suivants (Figures 6 et 7) :

- Un réacteur thermostaté à double paroi. Le contrôle de la température est assuré par le thermocryostat (*Heto Lab Equipment*, HMT 200 et CBN 8-30) avec une erreur de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. La plupart des mesures ont été réalisées à 25°C (condition standard de la thermodynamique). L'agitation dans le réacteur, est assurée par un agitateur mécanique à pales. Un flux d'azote est maintenu dans le réacteur afin d'empêcher l'éventuelle carbonatation des solutions et suspensions par le CO_2 atmosphérique.

- Un pHmètre-ionomètre (*Radiometer Copenhagen - Tacussel électronique*, gamme Meterlab, Ion Analyser PHM250) sur lequel il est possible d'adapter différents types

d'électrodes : Electrode de pH (combinée, de verre, de référence), électrode spécifique, sonde de température. Pour la mesure de pH qui est la donnée fondamentale de cette étude, les électrodes de pH combinées ont été choisies, et ce, malgré le risque posé par la fuite du liquide de remplissage. L'électrode combinée GK2041 (Radiometer Copenhagen - Tacussel électronique) à remplissage en KCl saturé est employée. D'autre part, une sonde de température sur la gamme [-10, +105°C] (Radiometer Copenhagen - Tacussel électronique, T201) a été utilisée.

- Une autoburette (*Radiometer Copenhagen - Tacussel électronique*, ABU 901) sur laquelle un stand de 20 ml a été adapté. Il est possible de choisir entre 2 techniques d'ajout : la première pour laquelle le titrant est ajouté en continu à une vitesse donnée (méthode de quasi-équilibre), et la seconde où des incréments de volumes donnés sont ajoutés à la vitesse choisie (méthode incrémentielle). La vitesse d'ajout peut varier de 0.3 à 60 % du volume de la burette par minute soit de $60 \mu\text{l}.\text{min}^{-1}$ à $12 \text{ml}.\text{min}^{-1}$ dans ce montage. La résolution de la burette est de $1/20\ 000^{\text{ème}}$ du volume de la burette. L'incrément minimum techniquement possible pour l'appareil est alors de $1 \mu\text{l}$, mais pour des raisons de diffusion et de perte de charge, le plus petit incrément est fixé à $5 \mu\text{l}$.

Un ordinateur muni de cartes de communication spécifiques assure la gestion des appareils par l'intermédiaire d'un logiciel adapté aux besoins définis ci-dessus.

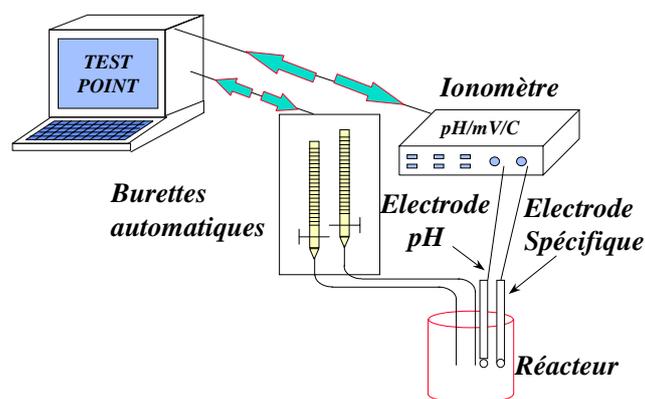


Figure II.6. Représentation schématique du montage du titrateur.⁸⁹



Figure II.7 Photographies du montage du titrateur.

c. But de la titration

Les deux objectifs de notre travail sont la détermination du point de charge nulle (PCN) et le calcul de la consommation du solide en solution en protons et hydroxydes. Ce dernier fournira d'une part une caractérisation qualitative et globale de l'interface solide/électrolyte, d'autre part, nous permettra d'analyser les fluctuations de la réactivité du proton ou de l'hydroxyle vis-à-vis de la surface. Ces fluctuations seront alors interprétées comme l'expression de la réactivité des différents sites de surface.

d. Les solutions

Les solutions (électrolyte et titrant) ont été préparées avec de l'eau milliQ (résistivité 18 M Ω). Les réactifs utilisés sont : NaClO₄ Aldrich, NaOH Prolabo Normadose, HClO₄ Aldrich.

Les titrants sont conservés à l'abri de la lumière et sont préservés de la carbonatation grâce à des granules de chaux sodée. Durant l'heure de stabilisation qui précède le titrage et pendant tout le titrage, le réacteur est maintenu sous un flux continu d'azote. La normalité (ou titre) des titrants a été déterminée à partir du titrage d'oxalate de potassium par NaOH, puis par titrage de NaOH par HClO₄. Les rapports solide/liquide adoptés sont les suivants : 1.5 à 2 g/l pour les 2 échantillons. Suivant le solide et le rapport solide-liquide utilisé, entre 3 et 20 m² sont donc présents dans le réacteur. La suspension et sa référence correspondante (électrolyte seul) sont titrées selon un protocole identique.

e. Sens de titrage

Le titrage peut être conduit de différentes manières :

du pH acide vers le pH basique en titrant avec NaOH (noté AB),

du pH basique vers le pH acide en titrant avec HClO₄ (noté BA),

à partir du pH naturel en titrant de part et d'autre avec NaOH et HClO₄ (noté NAB).

Les 3 possibilités ont été testées expérimentalement sur nos échantillons. Les courbes dans le sens AB présentent un risque de dissolution très probable (même s'il est négligeable 0.001g/L, il peut affecter la titration). Le sens NAB d'une part pose le problème de la jonction des courbes, et d'autre part il nécessite un temps d'expérience plus long. A l'inverse, le sens BA donne des résultats reproductibles. C'est pourquoi il a été choisi de réaliser les titrages dans le sens base vers acide.

f. Courbe de référence

Afin de calculer la consommation de la magnétite en proton, il est nécessaire de réaliser une mesure sur une suspension (solide + électrolyte) puis retrancher l'effet de la solution. On appelle cette opération la soustraction de la référence ou du blanc.

Dans la mesure où les échantillons de cette étude présentent une solubilité négligeable aux pH acides, les expériences seront effectuées entre un pH de 4 à 10.

9.2 Potentiel Zêta

Pour le calcul du potentiel zêta, les approches les plus classiques sont les suivantes : VON Smoluchowski (1918),¹⁰ Hückel (1924),¹¹ Henry (1931)¹² (Figure 8). Les différentes conditions d'application ou domaines de validité des formules sont exposées sur la Figure 9. Le facteur de sélection des différentes approches est généralement le produit $k.a$ où a est le rayon des particules et k^{-1} est la longueur de Debye (appelée aussi abusivement épaisseur de la double couche). k est fonction de la force ionique du milieu. μ est la mobilité électrophorétique, ϵ est la constante diélectrique du milieu, ζ est le potentiel zêta et η la viscosité.

Dans notre cas, les tailles de particules sont inférieures à 100 nm (12 et 40 nm) et les concentrations utilisées sont de l'ordre de 0,5-1 g.L⁻¹ (21-43.10⁻³ moles. L⁻¹). Nous utiliserons

Annexes

la loi de HUCKEL et HENRI pour déterminer le potentiel électrostatique de nos nanoparticules.

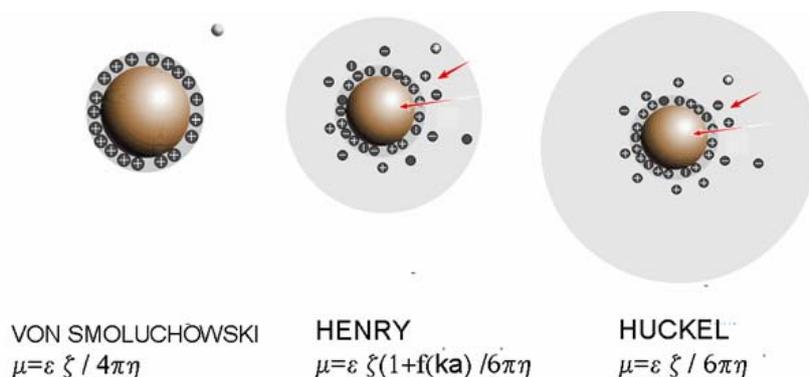


Figure 8 Modèles de double couche, et formules de conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta.

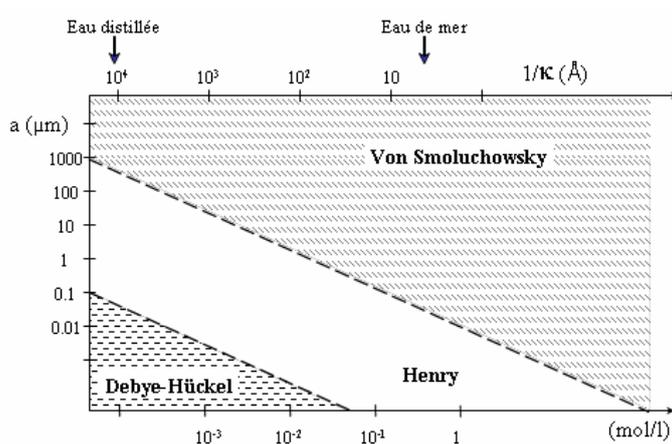


Figure 9 Domaines de validité des différentes formules de conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta.

Protocole expérimental

a. Préparation des solutions

Les solutions de perchlorate de sodium (NaClO_4) sont préparées à partir d'eau MilliQ (conductivité de $18\text{M}\Omega$) et du perchlorate de sodium. Le pH est ajusté avec le titrateur par ajout d'acide perchlorique (HClO_4) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH).

Afin de limiter les problèmes de dissolution-précipitation, les intervalles de pH ont été limités aux valeurs représentées dans le tableau 1.

Concentration de l'électrolyte	Limites de pH
10^{-1}M	$3 < \text{pH} < 10$
10^{-2}M	$3 < \text{pH} < 10$
10^{-3}M	$3 < \text{pH} < 10$

Tableau 1. Limites des intervalles de pH et les forces ioniques utilisés.

b. Préparation des suspensions

Des tests sur l'influence du rapport solide/liquide ont montré que le potentiel zêta est indépendant de la quantité de solide.¹³ Or, la valeur du potentiel zêta détermine l'état de dispersion des particules et la stabilité du colloïde dans la mesure où ce potentiel zêta est directement à l'origine des répulsions ou des attractions entre particules. À l'approche du PIE (Point Isoélectrique = pH où le potentiel zêta s'annule) ou à force ionique élevée, celles-ci ont tendance à s'agréger et le nombre d'objets analysés (particules + agrégats) chute très fortement. Les rapports solide/liquide ont donc été déterminés de manière à avoir suffisamment de particules pour une statistique satisfaisante, sans atteindre les limites de calcul de l'appareil. Pour l'étude de l'influence du pH, ils ont été fixés à : 0,5 à 1 g.L⁻¹ pour les deux tailles de nanoparticules d'oxyde de fer.

La suspension est passée aux ultrasons pendant dix minutes, puis 10mL sont prélevés et placés dans un tube, qui est ensuite vissé sur le titrateur. Le titrateur est relié à une petite cellule jetable (capillaire coudé et moulé dans un bloc de polycarbonate, avec des électrodes en cuivre plaqué or) placée dans le nano-sizer MALVERN (nano ZS). Pour la détermination du point isoélectrique, trois mesures ont été effectuées pour chaque point de pH. L'erreur moyenne sur le résultat de mobilité électrophorétique est de $\pm 0,1$ mV.

10. Volumétrie continue basse pression

Le principe de mesure en volumétrie continue basse pression consiste à déterminer le lien entre la quantité adsorbée de gaz (sonde) sur la surface du solide à caractériser et la pression d'équilibre à une température constante, en l'occurrence à la température de l'azote liquide (77 K).

L'intérêt de la volumétrie continue basse pression permet l'acquisition d'isothermes d'adsorption dans le domaine de formation de la monocouche, pour des pressions très faibles inférieures à $3 \cdot 10^4$ Pa. L'appareil est équipé de trois capteurs 0 – 1,3 101 Pa, 0 - 1,3 103 Pa et 0 - 1,3 105 Pa (Baratron type 698). Les gaz utilisés sont de l'argon N56 (pureté > 99,9996%) et de l'azote (pureté > 99,99990%) fournis par Alphagaz. L'introduction du gaz sonde se fait au moyen d'une microfuite de très faible débit, ce qui permet d'obtenir des mesures dans des conditions de quasi-équilibre et par ailleurs d'acquérir un grand nombre de points expérimentaux (2000 à 3000 points) pour des pressions relatives P/P_0 inférieures à 0,15 (où P étant la pression d'équilibre et P_0 la pression de saturation du gaz sonde à 77 K). Ce grand nombre de points a pour avantage d'améliorer considérablement la technique en précision et en résolution et de permettre l'utilisation d'une méthode de traitement mathématique fondée sur l'analyse d'isothermes dérivées : (Méthode DIS : Derivative Isotherm Summation method).^{14,15,16}

Les isothermes d'adsorption d'argon puis d'azote haute résolution ont été menées sur la magnétite avant et après traitement hydrothermal. Les échantillons sont préalablement soumis à un dégazage à 110°C, pendant 4 heures, sous un vide résiduel de 10^{-7} Pa.

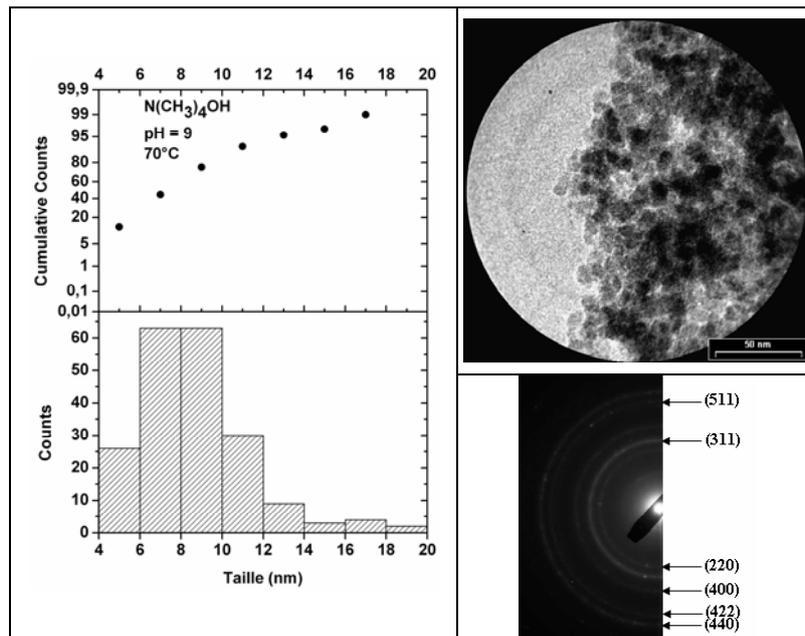
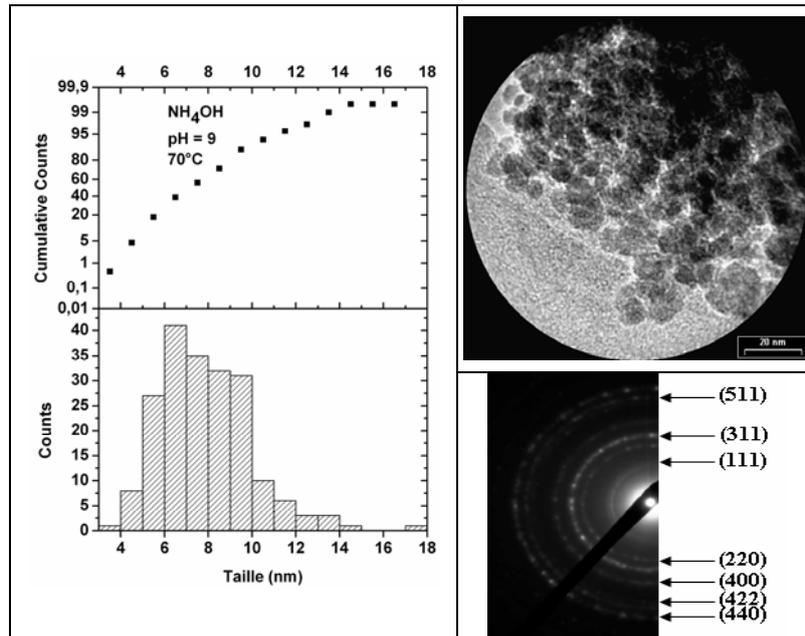
12. Spectrométrie UV

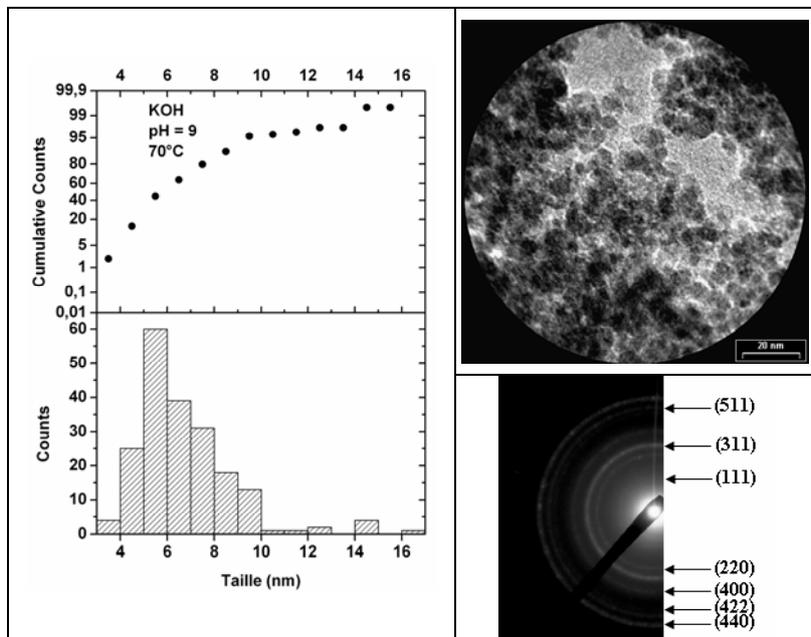
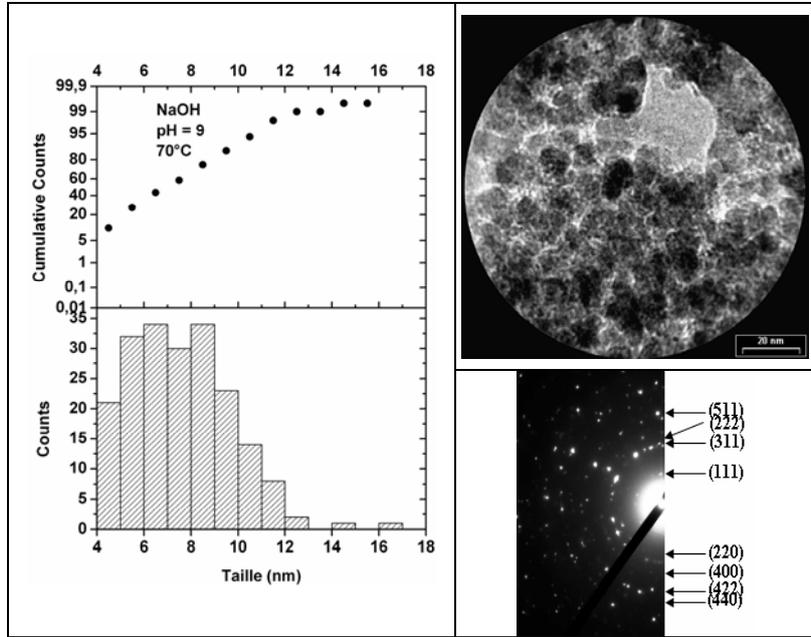
La spectrophotométrie UV permet de mesurer l'adsorption de la lumière. Son principe est simple : Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ traverse la solution à analyser. En mesurant la différence d'intensité du faisceau entrant et sortant on peut calculer l'intensité lumineuse adsorbée par la solution et en déduire la concentration de la substance absorbante. Le spectrophotomètre utilisé lors de cette étude est un Hitachi modèle U-3000, équipé de deux lampes, capable de balayer entre 190 et 1100 nm. Des cuves en quartz (Cellules de précision Fischer fabriquées en quartz, chemin optique de 1 cm) ont été utilisées lors de mesures d'adsorption.

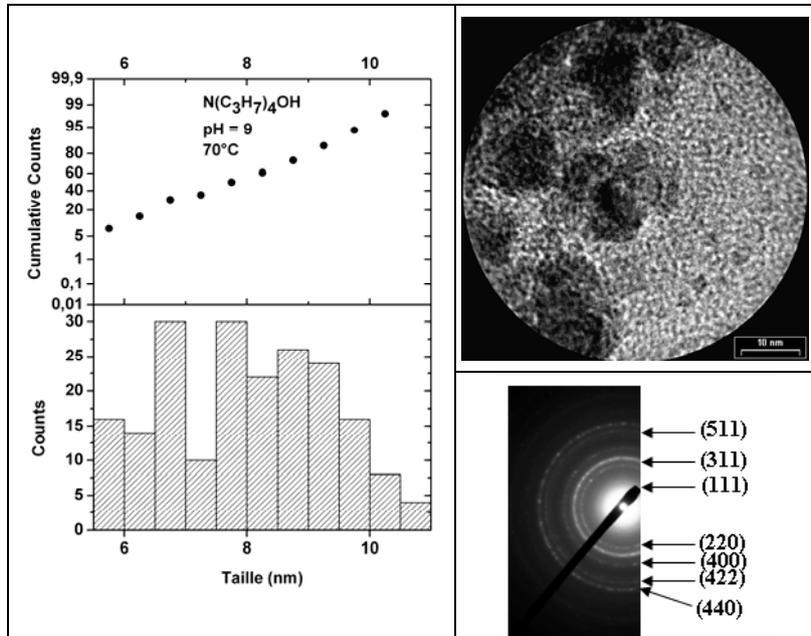
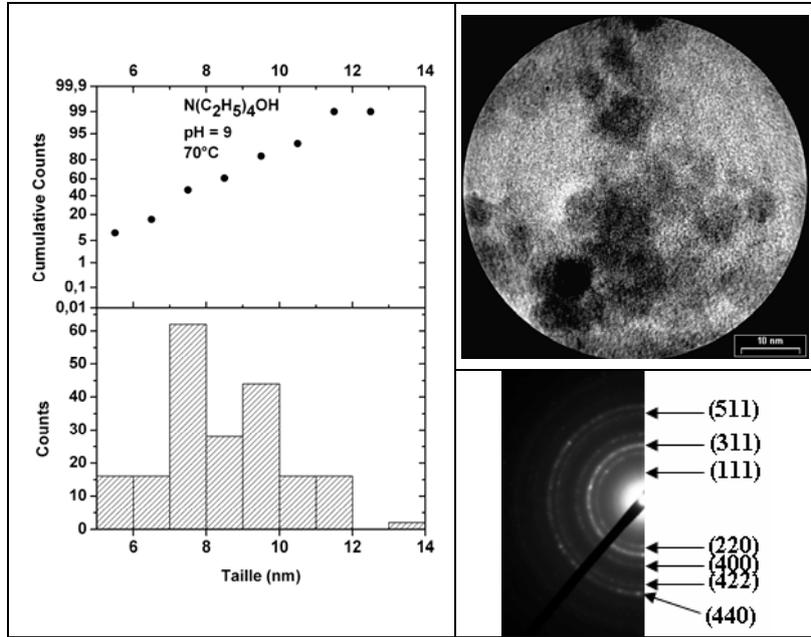
Annexe 2

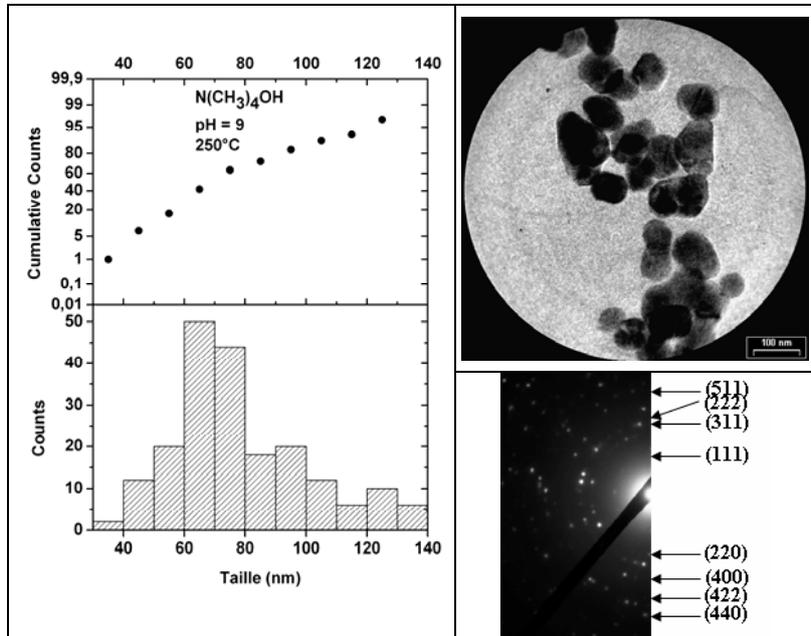
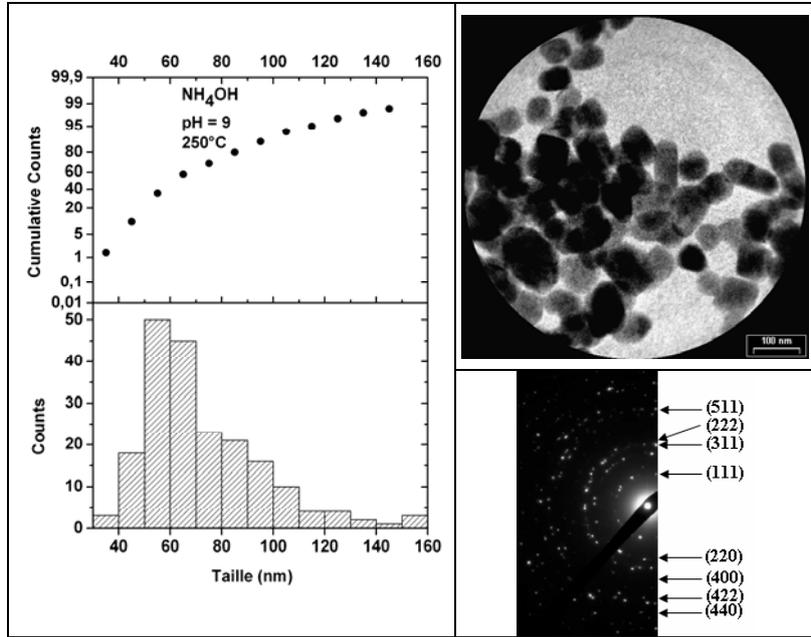
Détermination de la taille des particules et confirmation de la structure spinelle par microscopie électronique à transmission.

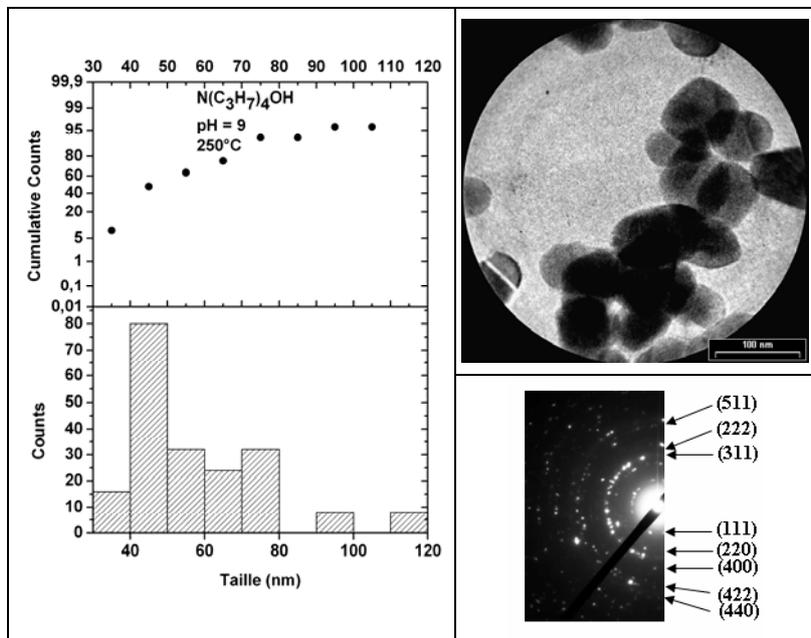
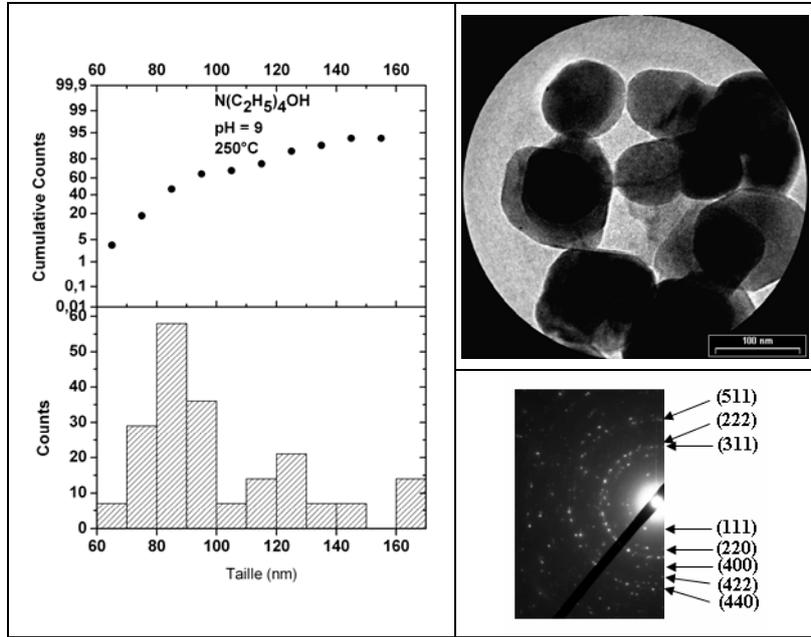
1. pH = 9

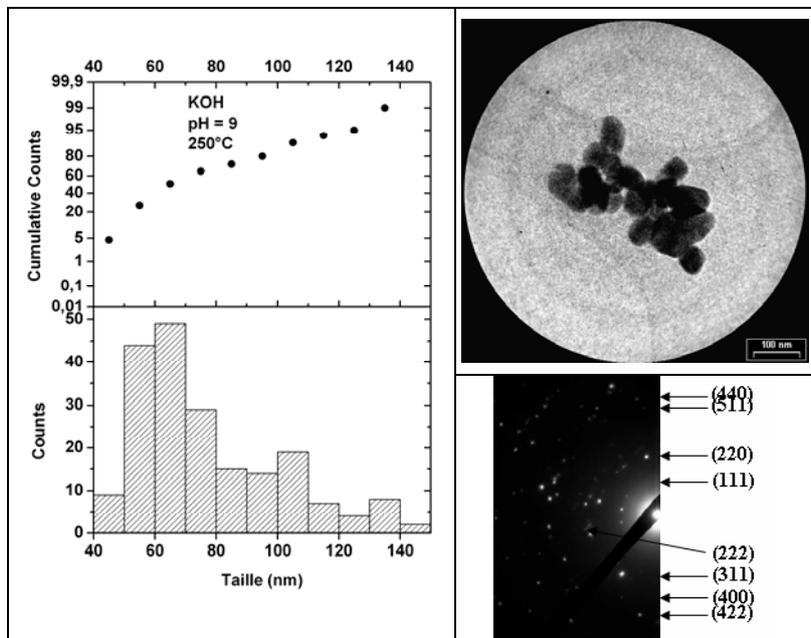
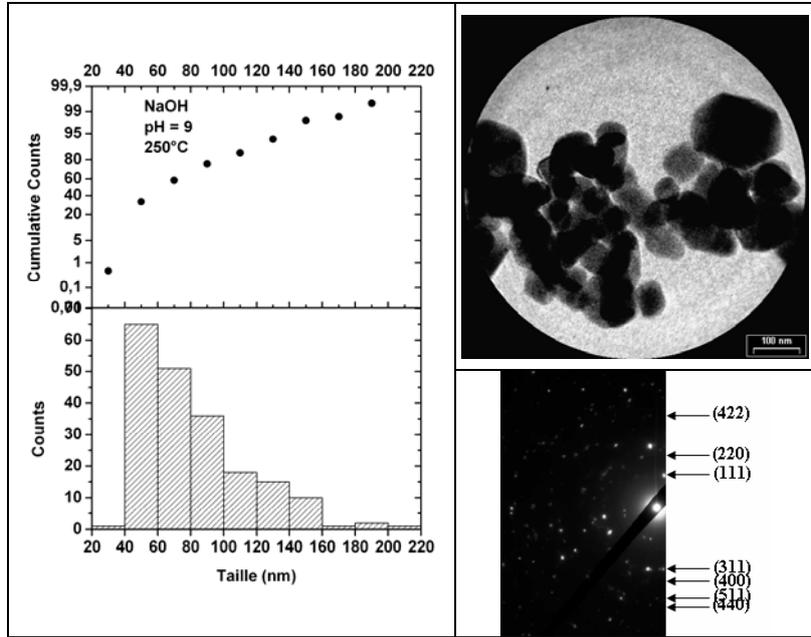




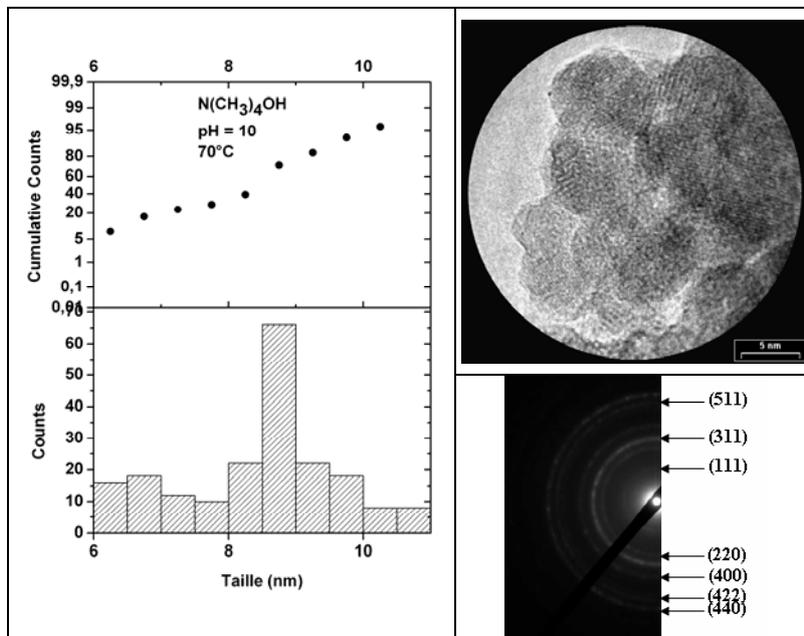
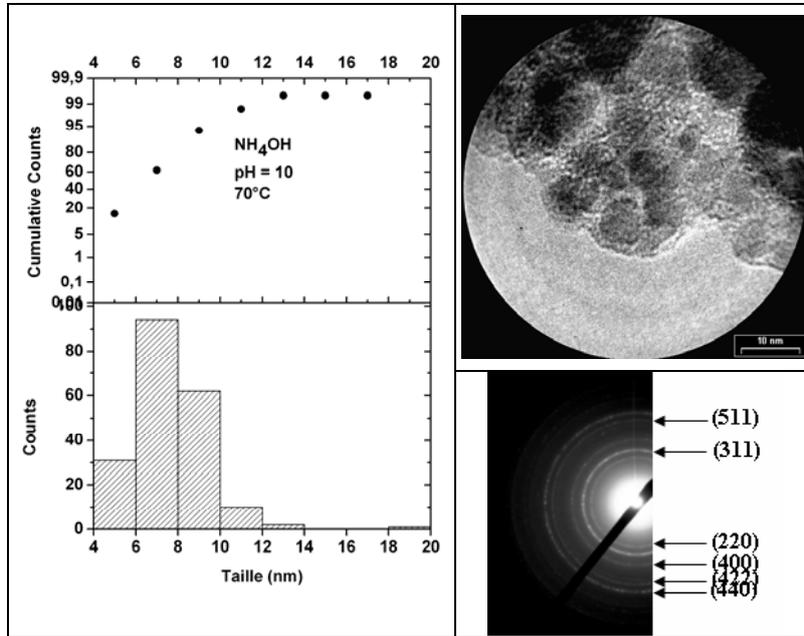


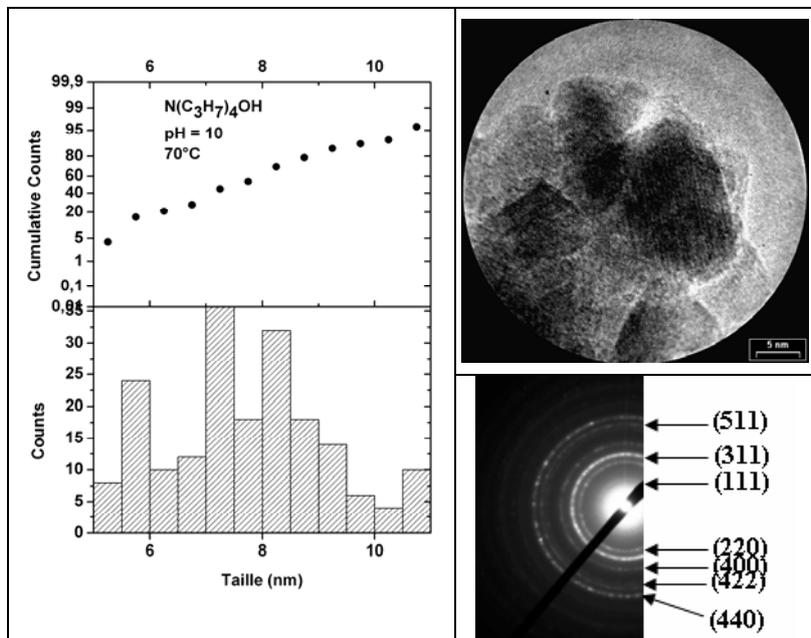
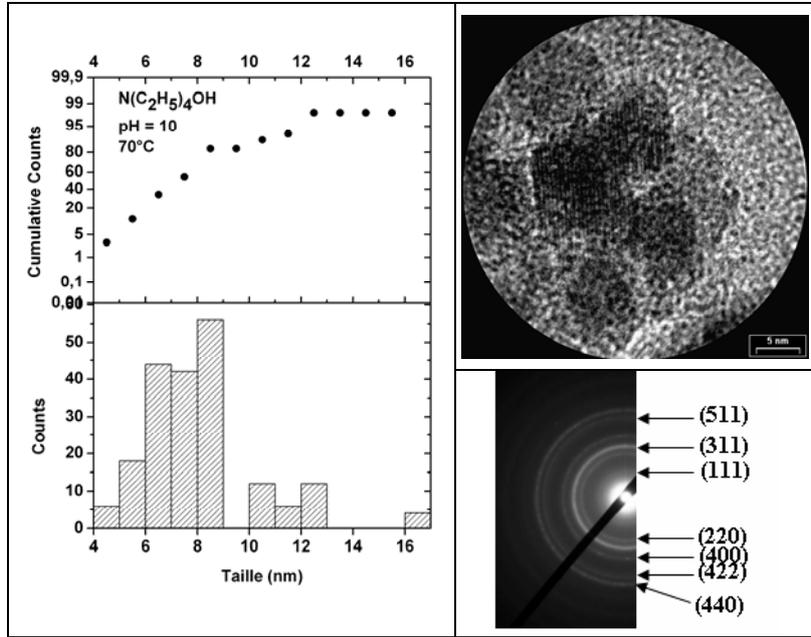


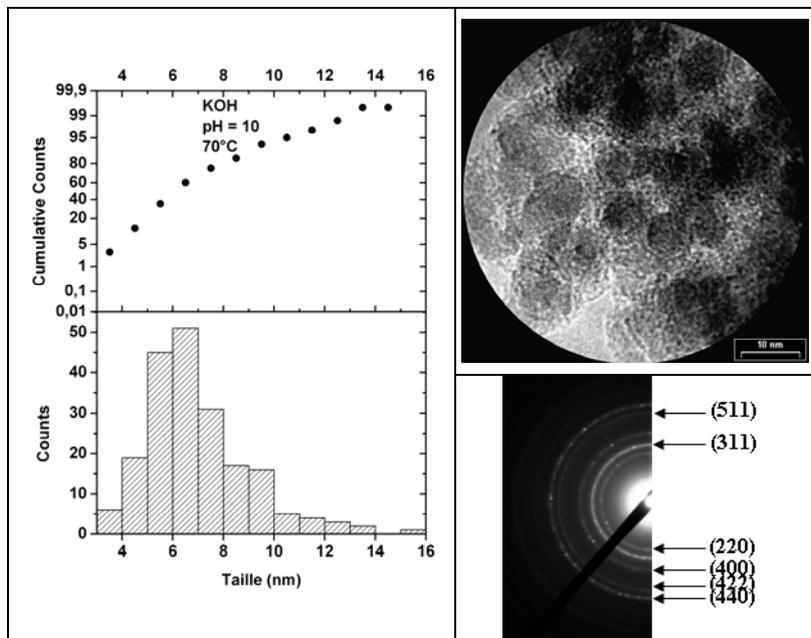
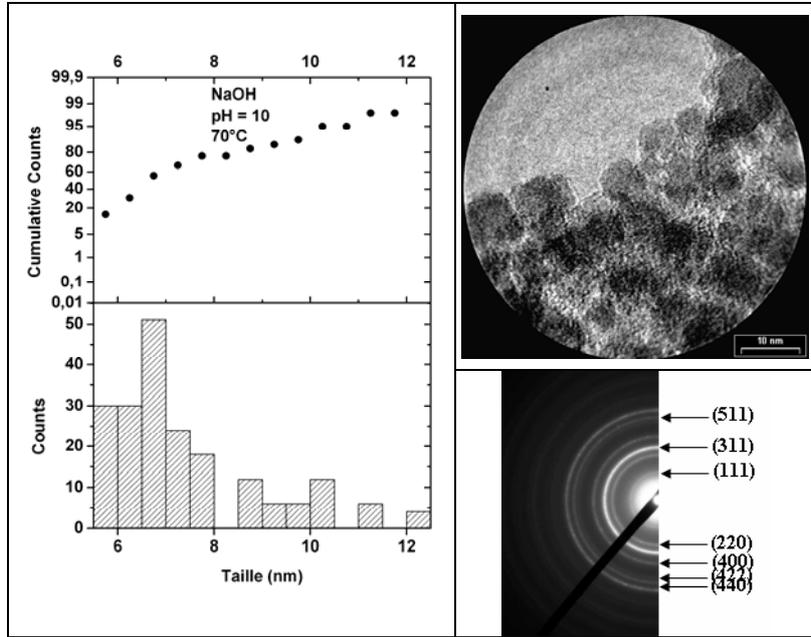


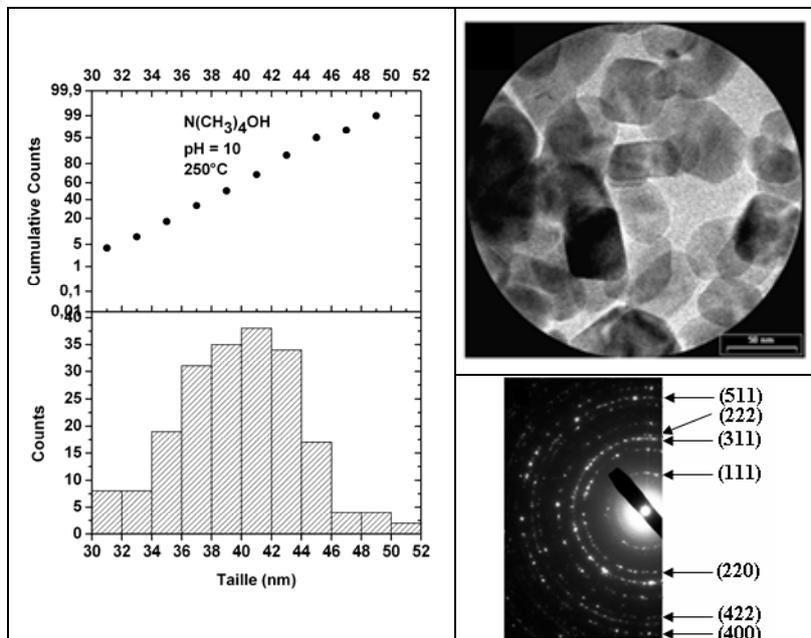
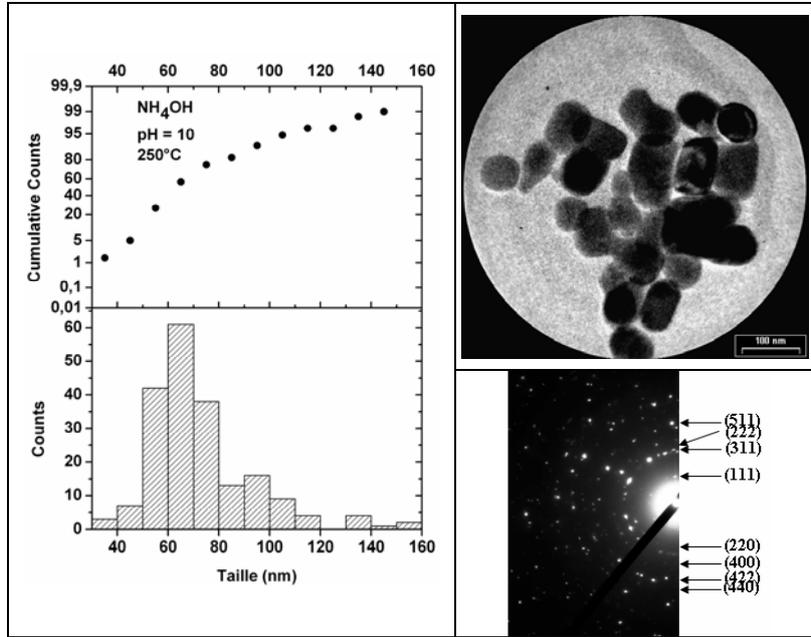


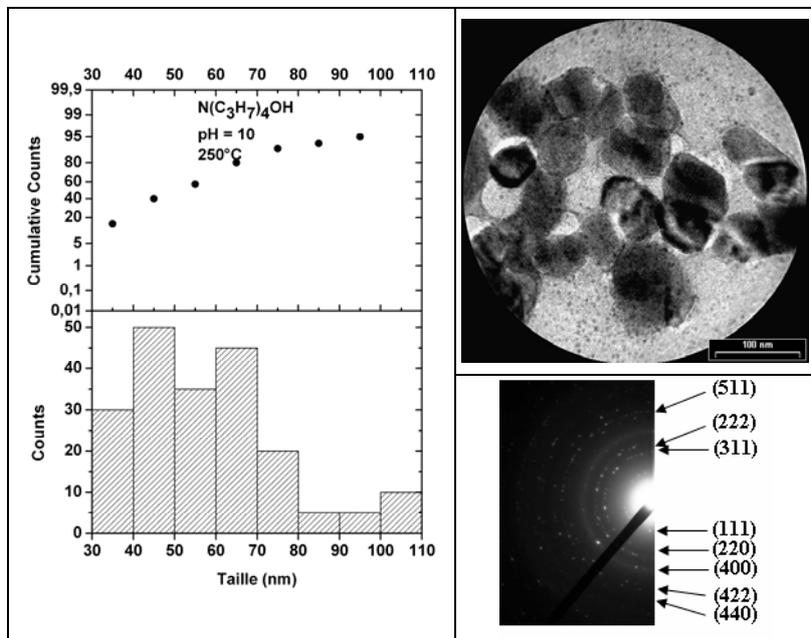
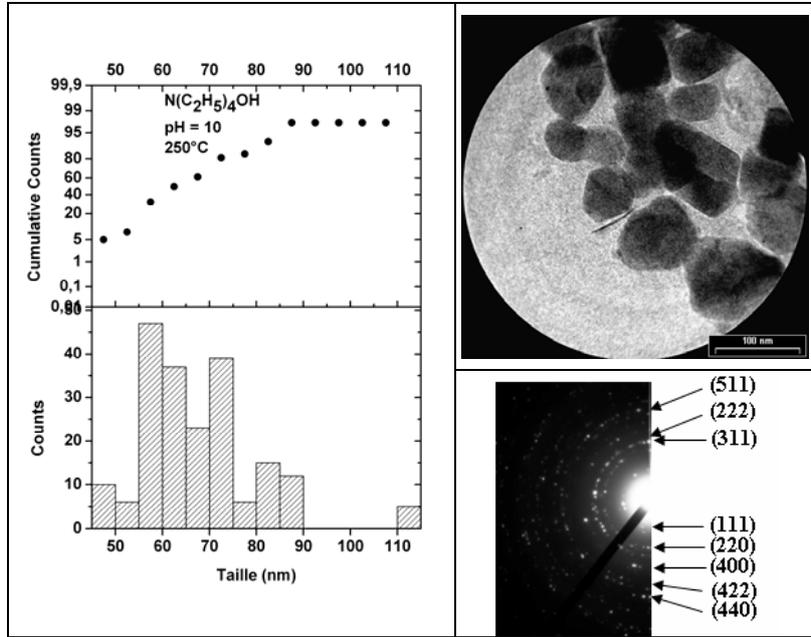
2. pH = 10

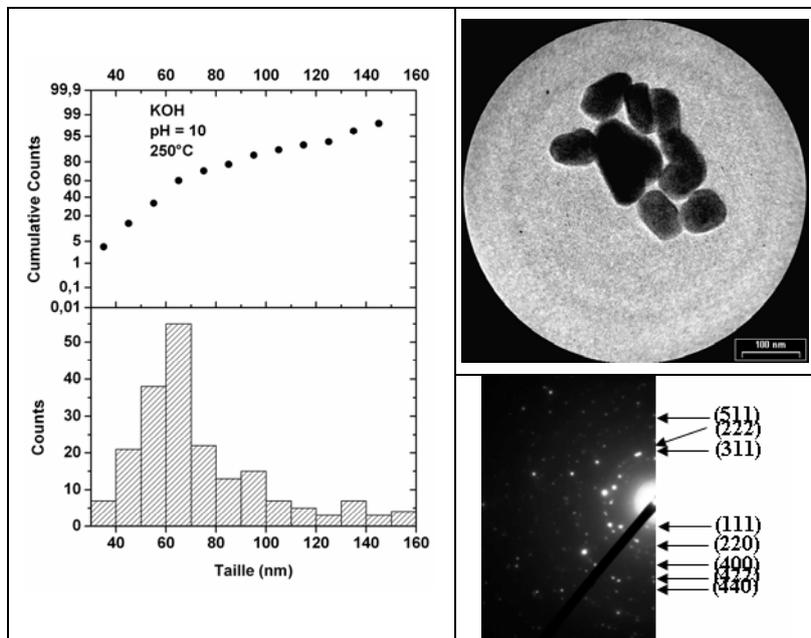
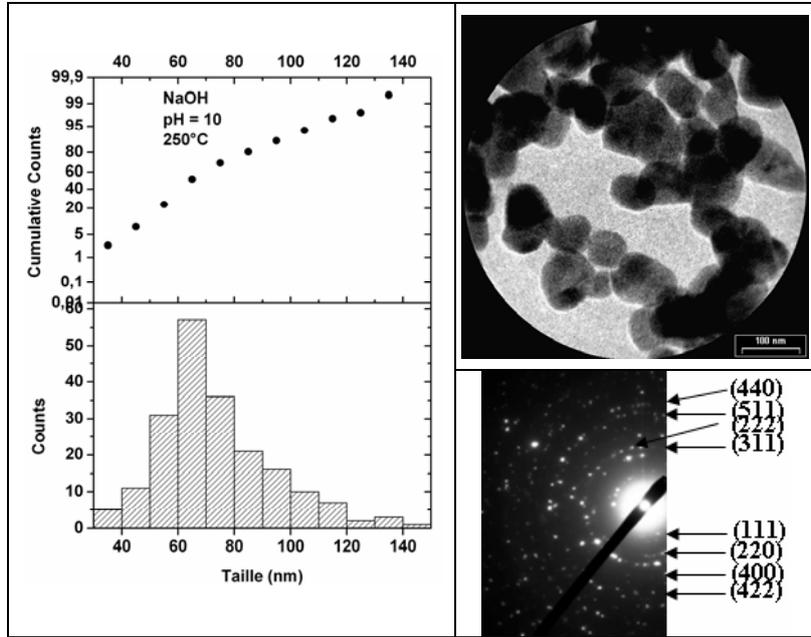




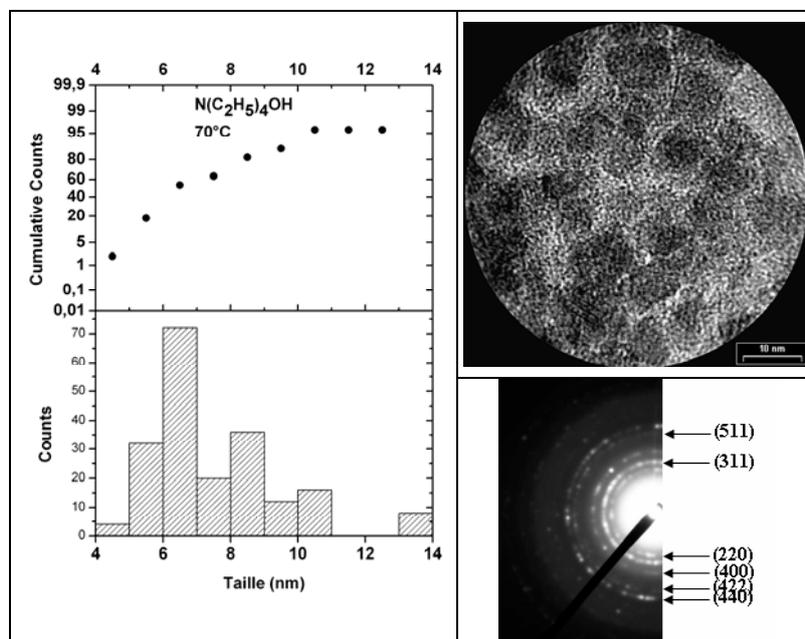
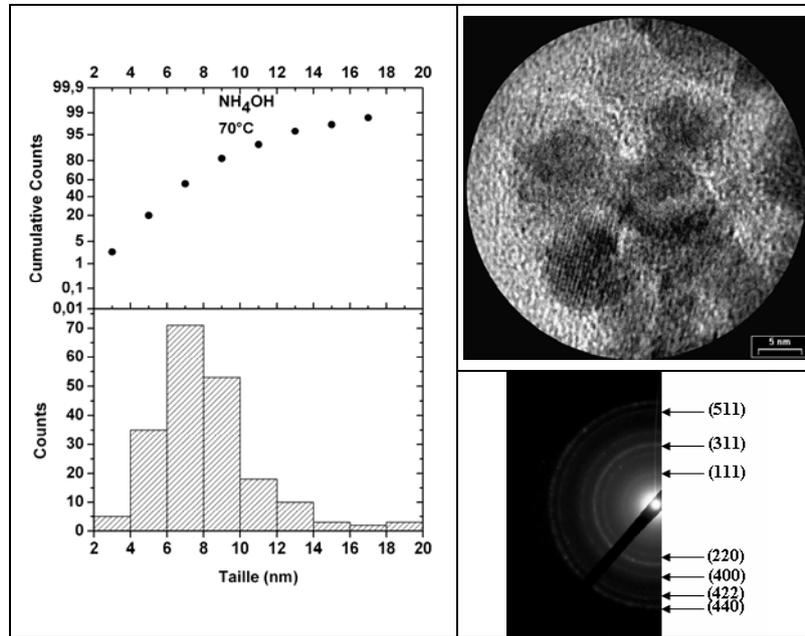


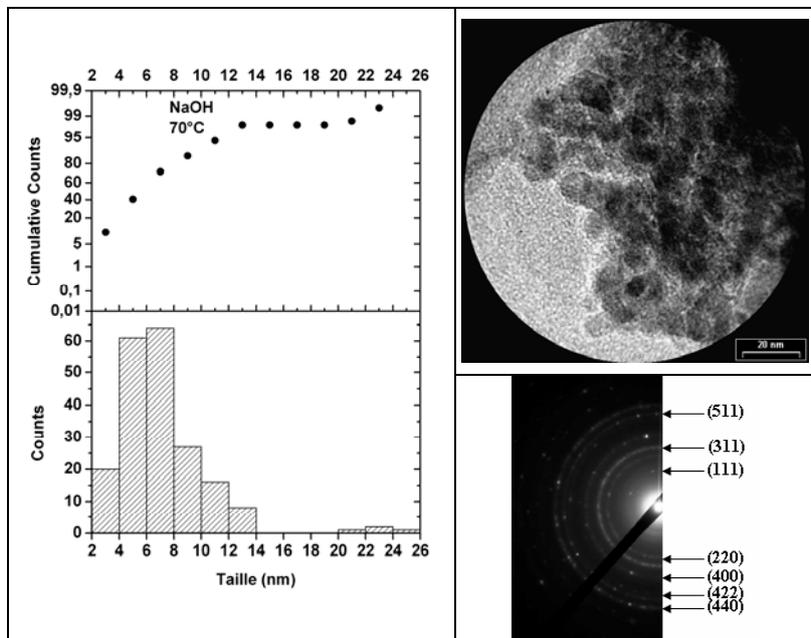
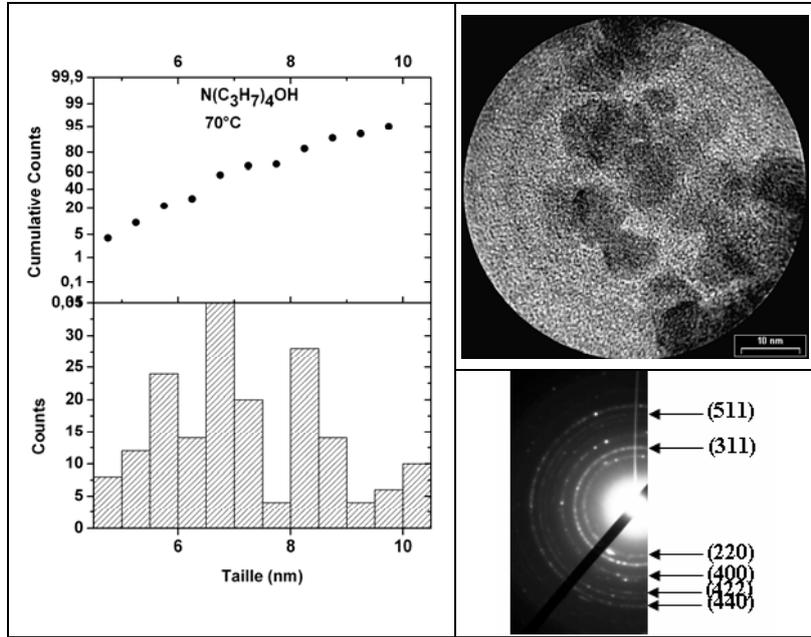


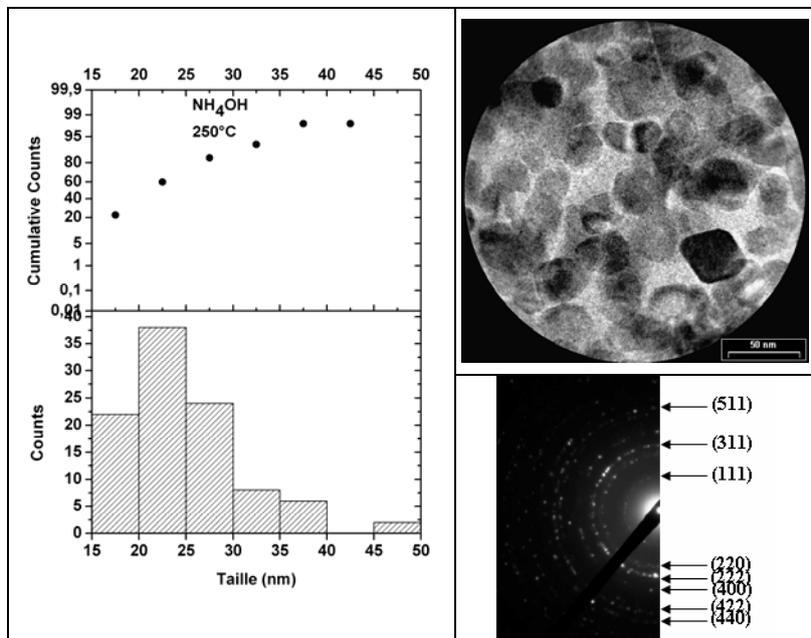
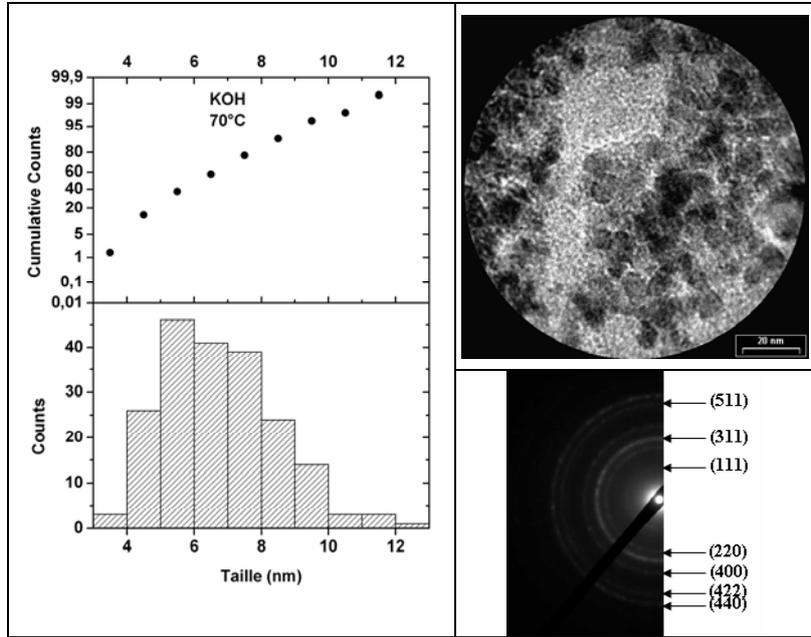


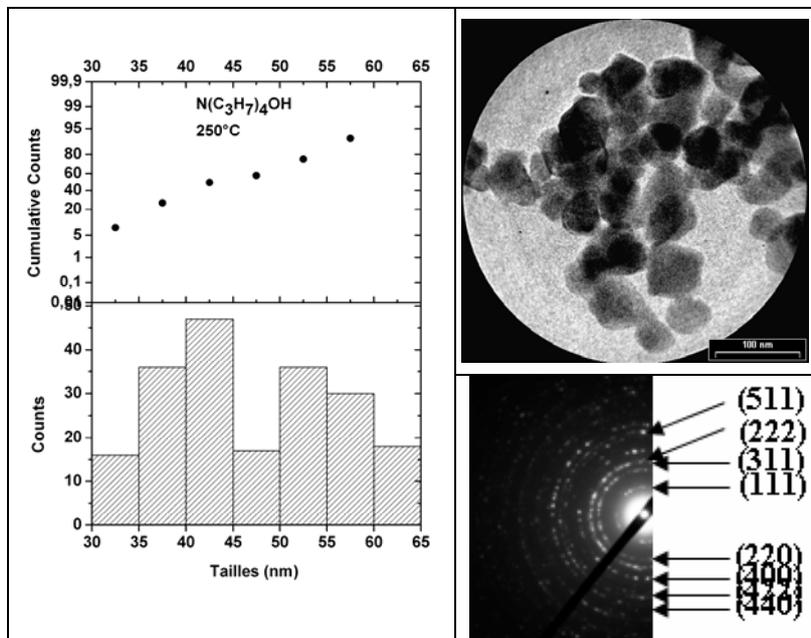
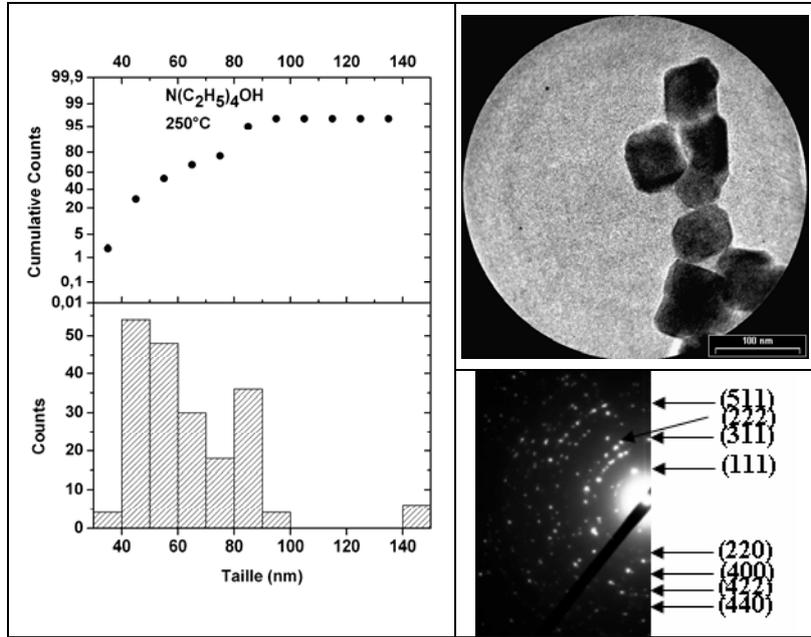


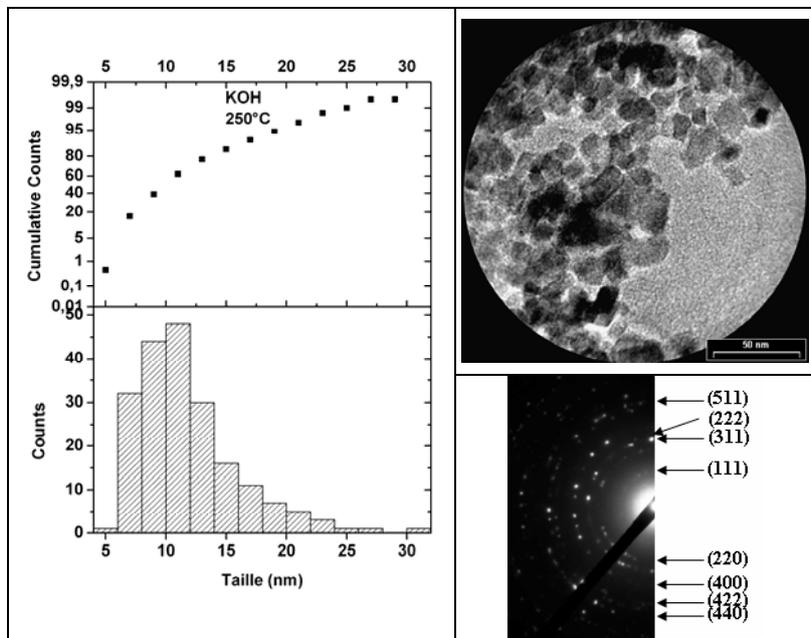
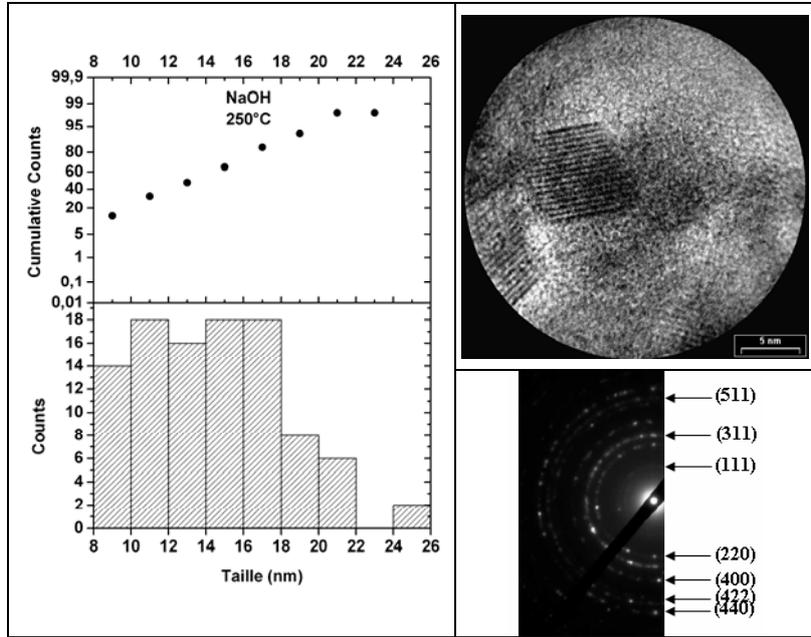
3. Môme rapport molaire Base/Fer











ANNEXE 3

Détermination de la quantité d'acide orthophosphorique adsorbé par spectrométrie UV

1. Principe

L'ion phosphate en solution a été dosé par spectrométrie UV, en utilisant la méthode du Bleu de Molybdène ou plus précisément la méthode du Chlorure d'Étain dont la limite de détection est de 0,003 P-mg.L⁻¹.¹⁷ Dans cette méthode, l'acide molybdophosphorique est réduit par le chlorure d'étain pour former un complexe de molybdène fortement coloré en bleu (Figure III.5) suivant la réaction donnée ci-dessous :

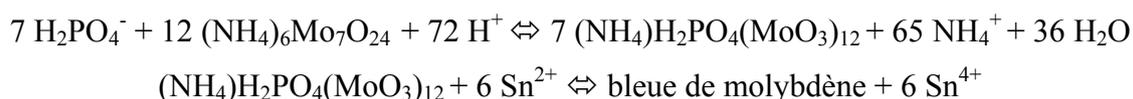


Figure 1 Variation de la coloration bleue du complexe de molybdène avec le taux d'orthophosphate présent dans la solution.

II. La droite d'étalonnage

a. Préparation du réactif 1 (le molybdate d'ammonium): 2,5 g d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 17,5ml d'eau ultrapure. Puis 28 ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) sont ajoutés à 40 ml d'eau ultrapure. Le molybdate est ensuite ajouté, tout en agitant à la solution acide puis la solution finale est diluée jusqu'à 100 ml.

b. Préparation du réactif 2 (le chlorure d'étain): 2,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 250 ml de glycérol.

Les réactifs 1 et 2 sont stables pendant au moins 2 mois s'ils sont conservés dans des bouteilles en verre brun.

c. Préparation des solutions standards de phosphate :

3,39 μL d'acide orthophosphorique concentré (85%) sont dissous dans l'eau ultrapure et dilué jusqu'à 100 ml, pour donner une solution mère de concentration 15,495 P-mg.L⁻¹.

Une série de solutions standards est ainsi préparée : Par exemple, 0,5 ml sont introduits dans un flacon de 100 ml, puis 2,5 ml du réactif 1 et 2,5 ml du réactif 2. Finalement le mélange est dilué jusqu'à 50 ml avec de l'eau ultrapure (conc = 0,1549 P-mg.L⁻¹).

Étalons	Volume ajouté (ml) (solution mère)	Concentration à l'équilibre (P-mg.L ⁻¹)
E1	0	0
E2	0,3	0,0935
E3	0,5	0,1549
E4	1	0,3090
E5	1,5	0,4648
E6	2	0,6198
E7	3	0,9297
E8	5	1,5495

Tableau 1 Le volume ajouté de la solution mère pour aboutir à chaque solution standard et leur concentration à l'équilibre.

Ces étalons sont préparés de telle façon que leur absorbance soit dans le domaine linéaire de la loi de Beer-Lambert, décrite dans l'équation.1 :

$$A = \varepsilon L c$$

avec L : Longueur du trajet d'adsorption dans le milieu

C : Concentration de l'échantillon

ε : Coefficient d'adsorption

Les mesures d'absorbance ont été effectuées 11 minutes après l'injection des 2 réactifs, temps nécessaire à la formation de la coloration bleue. Après les 11 minutes une dégradation progressive de la coloration est observée (Figure 2).

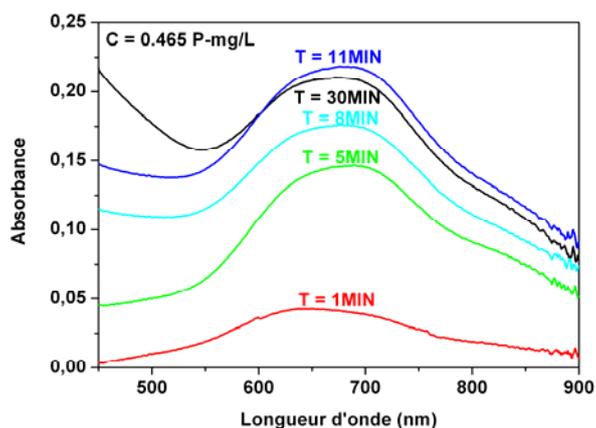


Figure 2. Evolution de l'absorbance en fonction du temps après l'ajout des réactifs.

d. Précautions :

- Avant l'utilisation, toute la verrerie doit être lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à environ 50°C et rincée soigneusement avec de l'eau.
- La verrerie utilisée pour la phase de développement de la coloration doit être rincée avec une solution d'hydroxyde de sodium (2 mol/L), afin d'éliminer les dépôts de complexe coloré qui ont tendance à adhérer en fines couches aux parois de la verrerie.
- Pendant les mesures de spectrométrie, la solution mère de phosphate et des 2 réactifs sont placés dans un bain thermostat entre 20 et 30 °C de telle façon que la différence de température entre les différentes solutions ne dépasse pas les 2 °C.
- Pour les expériences de désorption et les variations en fonction du pH (à pH > 7), une solution d'acide chlorhydrique est utilisée pour ramener le pH à une valeur inférieure à 7 de telle façon que l'espèce prédominante soit H_2PO_4^- .

La droite de calibration de l'absorbance en fonction de la concentration a été tracée en utilisant les valeurs d'absorbance au maximum d'absorption à 690 nm (Figure 3).

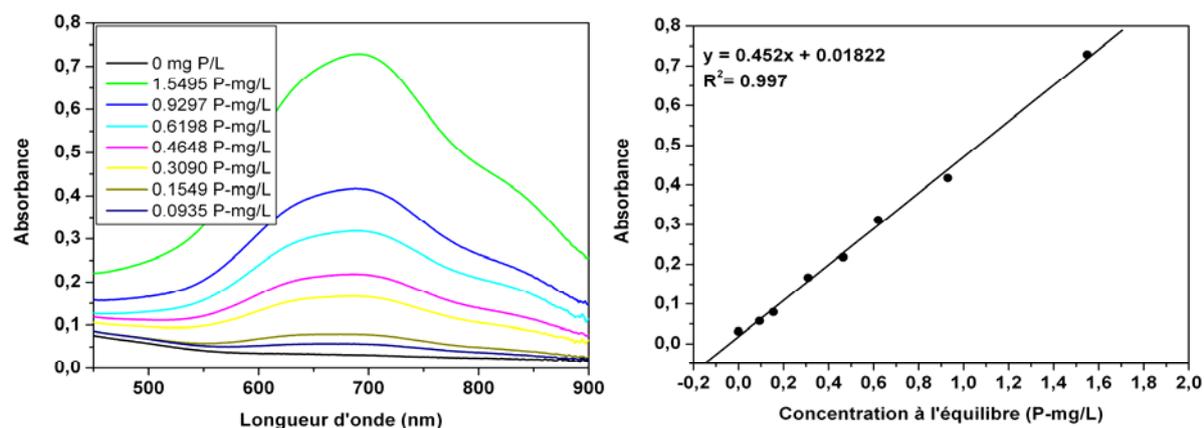


Figure 3. À gauche les courbes d'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour chaque solution étalon, à droite, la droite de calibration de l'absorbance en fonction de la concentration à l'équilibre au maximum d'adsorption 690 nm.

e. Protocole expérimental :

Une fois le surnageant récupéré, un volume connu (2,5 ml) de ce mélange est pris, auquel est ajouté 2,5 ml du réactif 1 suivi de 2,5 ml du réactif 2, enfin le volume est amené à 50 ml par ajout d'eau ultrapure. 11 minutes après l'ajout des 2 réactifs la solution est passée au spectromètre UV. Pour les concentrations supérieures à 35 P-mg.L⁻¹, une dilution de facteur 100 est nécessaire de telle façon que l'absorbance soit dans le domaine linéaire de la loi de Beer-Lambert.

L'absorbance maximale se situant à 690 nm dans le spectre UV-visible, on peut déduire la concentration de phosphore non greffés restant en solution (concentration à l'équilibre). La quantité adsorbée Q_{ads} est déterminée par la méthode des restes définie par l'équation : $Q_{ads} = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$, dans laquelle C_i et C_f sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre en phosphore [mg.L⁻¹], V est le volume de la solution [L] et m la masse du support solide [g].

ANNEXE 4

Détermination de la quantité de molécules OPV non greffées dans le surnageant et dans les solutions de lavage par spectroscopie UV

Les molécules OPVP et OPVC absorbent dans l'UV-visible. Ainsi une procédure d'évaluation du taux de greffage a été mise au point par spectroscopie UV. La quantité de molécules greffées (ou du taux de greffage) a été déterminée à partir analyse par spectrométrie UV de la quantité de molécules non greffées dans le surnageant et les solutions de lavage. La différence entre la quantité initiale mise en solution et la quantité de molécules non greffées nous donne le taux de greffage.

Pour pouvoir évaluer la quantité de molécules non greffées par spectrométrie UV, des solutions étalons des deux types de molécules et avec différentes concentrations ont été préparées dans le THF. L'absorbance de ces solutions en fonction de la concentration donne une droite et suit bien la loi de Beer-Lambert comme nous le montrent les figures 1 et 2.

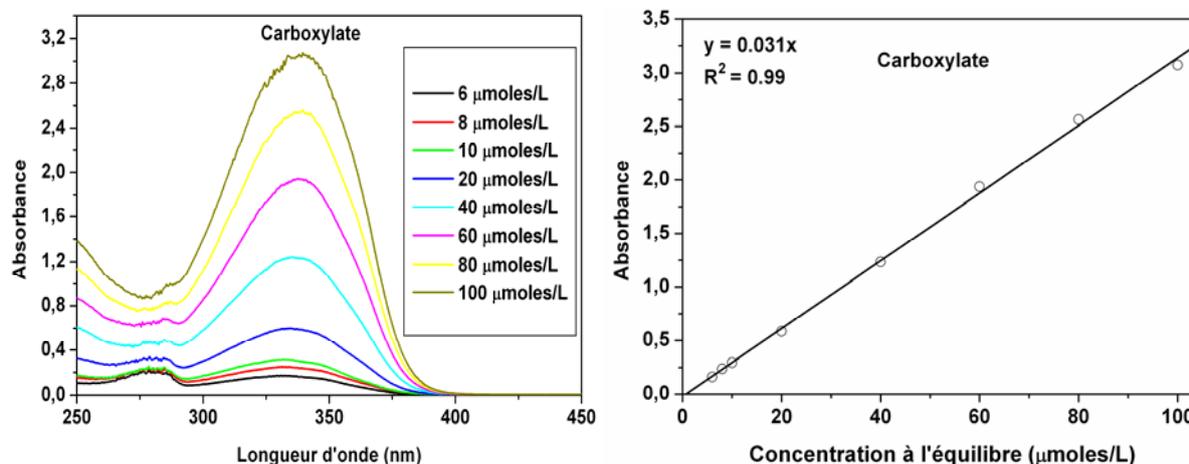


Figure 1 Evolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et de la concentration en molécules OPVC (à gauche) et droite de calibration de l'absorbance en fonction de la concentration à l'équilibre au maximum d'adsorption à 339,5 nm.

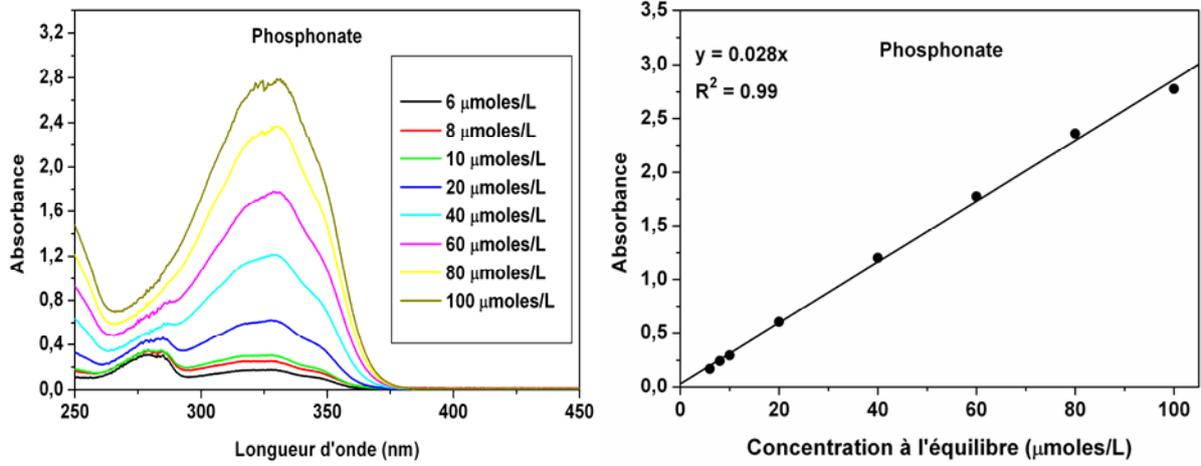


Figure 2 Evolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et de la concentration en molécules OPVP (à gauche) et droite de calibration de l'absorbance en fonction de la concentration à l'équilibre au maximum d'adsorption à 331 nm.

Références

-
- ¹ Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *J. A. C. S.* **1938**, 60, 309.
- ² Teillet, J.; Varret, F. unpublished MOSFIT program, Université du Maine.
- ³ Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010.
- ⁴ Pauling, L. The nature of electrostatic bonds, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 3rd ed. **1967**, Chap. 13-6.
- ⁵ Parks, G.A. *Adv. Chem. Series.* **1967**, 97, 6, 121.
- ⁶ Brown, I.D. *Chem. Soc. Rev.* **1978**, 7, 359.
- ⁷ Yoon, R.H.; Salman, T.; Donnay, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, 70, 3, 483.
- ⁸ Prelot, B. Thèse de doctorat INPL, Nancy. **2001**.
- ¹⁰ Von Smoluchowski, M. *Z. Phys. Chem.* **1918**, 92, 129.
- ¹¹ Henry, D.C. *Proc. Roy. Soc. London A.* **1931**, 133, 106.
- ¹² Hückel, E. *Phys. Z.* **1924**, 25, 204.
- ¹³ Kosmulski, M.; Eriksson, P.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J.B. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 220, 1, 128.
- ¹⁴ Villiéras, F.; Michot, L.; Bardot, F.; Cases, J.M.; François, M.; Rudzinski, W. *Langmuir.* **1997**, 13, 1104.
- ¹⁵ Villiéras, F.; Michot, L.; CASES, J.M.; Bérend, I.; Bardot, F.; François, M.; Gérard, G.; Yvon, J. Equilibria and Dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces, Eds Rudzinski, W.; Steel, W.A.; Zgrablich, C. Elsevier Amsterdam. **1997**, 573.
- ¹⁶ Villiéras, F.; Cases, J.M.; François, M.; Michot, L.; Thomas, F. *Langmuir.* **1992**, 8, 1789.
- ¹⁷ Todd, J.C.; Stanford, A.H. *Clinical Diagnosis by Laboratory Methods*, W. B. Saunders Co., Vol. 9, Philadelphia, **1940**.