

Thèse de doctorat

présentée par

Nicolas Le Houx





pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université De Strasbourg

en Chimie et Physicochimie des Matériaux

Synthèse d'oxyde de tungstène à tailles ultimes (inférieure à dix nanomètres de diamètre) en vue de l'élaboration et de l'étude de la réactivité de composés nanothermites

Soutenue le 19/03/2010 à Strasbourg

Membres du jury :

Rapporteur externe :	Pr. Didier Stuerga, Université de Bourgogne
Rapporteur externe :	Dr. Carole Rossi, Université de Toulouse
Examinateur :	Dr. Cuong Pham Huu, Université de Strasbourg
Examinateur :	Dr. Philippe Masclet, Délégation Générale pour l'Armement
Directrice de thèse :	Dr. Geneviève Pourroy, Université de Strasbourg
Co-encadrant :	Dr. Denis Spitzer, Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis
Co-encadrant :	Dr. Marc Comet, Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis

Results! Why, man, I have gotten a lot of results. I know several thousand things that won't work.

Thomas A. Edison

Remerciements

Comme tout travail de thèse, ce manuscrit est le résultat d'un fort investissement personnel qui n'aurait cependant jamais pu voir le jour sans la précieuse aide de nombreuses personnes. Ainsi, il est important de reconnaître leur rôle dans ce travail, ce que je compte faire grâce à ces quelques pages...

Tout d'abord, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Geneviève Pourroy, pour l'opportunité de réaliser cette thèse au sein de son département. Aussi, malgré quelques divergences d'opinions entre nous, elle a su consacrer à ce travail du temps et des efforts qui ont été très bénéfiques.

Denis Spitzer et Marc Comet, mes coencadrants de l'Institut franco-allemand de recherches de Saint Louis, ont aussi su fournir de nombreuses idées, et m'ont appris tout ce que je sais de la recherche pyrotechnique. Merci.

Bien sûr, je suis très reconnaissant envers mon jury de thèse, c'est-à-dire Didier Stuerga, Carole Rossi, Cuong Pham Huu et Philippe Masclet, qui ont accepté de juger ce travail et l'ont trouvé digne du grade de docteur.

Plusieurs personnes ont fourni une contribution non-négligeable en termes de mesures, et il serait bien importun de ma part de ne pas reconnaitre leur participation. Ainsi, et ce dans aucun ordre particulier, je remercie :

- Didier Burger pour la formation ATG et les mesures de surface spécifique, mais aussi pour sa convivialité et son humour ;
- Cédric Leuvrey pour toutes les séances de MEB au cours desquelles il ne s'est jamais plaint de mes remarques et mes divagations ;
- Dris Ihiawakrim et Corinne Ulhaq-Bouillet pour les sessions MET et leur patience pour essayer de trouver des plans cristallins dans des échantillons mal cristallisés ;
- Franck Camerel, Jean-Hubert Olivier et Raymond Ziessel du LMSPC pour les explications sur les synthèses microonde et l'utilisation de leur appareil ;
- Fabrice Lacroix, Olivier Muller, Yann Boehrer, Jens Kokot, Yves Suma et les autres techniciens de l'ISL pour toutes les mesures métronomiques et photographiques sur les échantillons nanothermites.

Par ailleurs, il faut aussi reconnaître que cette thèse n'est pas seulement la somme des synthèses effectuées et des résultats engendrés, mais qu'elle a aussi été une opportunité pour

rencontrer un grand nombre de personnes avec qui je n'ai pas directement travaillé, mais qui pour moi ont tout autant contribué, car elles ont su faire de ces trois années une expérience inoubliable. Ils ont su me supporter, me soutenir, me divertir de mes soucis, me donner quelques idées, me guider, m'apprécier, etc. Sachant que je vais sûrement en oublier certains, mais sans pour autant vouloir les vexer, en voici donc une liste non-exhaustive (et encore une fois dans aucun ordre précis) :

- Mes collègues thésards : Morgan Trassin (on n'a pas une mesure d'effet Hall à faire ?), Nicolas Stenger (c'est pas de la paranoïa si les gens te détestent vraiment, n'est-ce pas), Brice Basly (« at the finish, we have nanopartike in ze balloon »), Laureen Mangot (gare à la Bad Laureen), Jean-Baptiste Fleury (à quand Highlander 6 ?), Annabelle Bertin (Disco fingers !), Jérôme Roeser (vive l'ASI Avenir), Alfonso Garcia-Marquez (aka The Fonz), William Dobbs (c'était cool le resto de soutenance au RU), Marzena Materska (Flams at the Lanterne afterwards), Paulin Buchwalter et Christophe Burg (Raj and Howard), Guillaume Dalmas (vous avez réparé la boîte à gants ?),Vincent Vlaminck (le Papouth), Yves Lebras, Benjamin Heinrich, Romain Gréget, Thibaut Berdot, Bertrand Yuma, Thomas Gelot, Jean Besbas...
- Mes autres collègues de laboratoire : Lai Truong Phuoc (Chuc suc khoe), Arnaud De Mortière (BoBo power), Emilie Delahaye, Guillaume Rogez, Sylvie Maingé, Pierre Rabu, Benoit Pichon, Christophe Lefevre, François Rouland, Anne Carton, Serge Vilminot, Jean-Luc Rehspringer, Nicolas Bayer,...
- Mes amis extérieurs au laboratoire : Yoann Longuestre (fais gaffe à bien te déconnecter de ta session), Laetitia, Laetitia, ainsi que tout le personnel du Irish Times.

Encore une fois, désolé pour tous ceux que j'ai oublié, mais ça ne veut pas dire que je ne pense pas à vous...

Surtout, il me semble indispensable de remercier ma famille, dont le soutien a été indispensable. Que ce soit mon père, ma mère, mon frère ou ma sœur, ils ont tous joué un rôle très important pour moi dans ce travail, chacun à sa façon, mais formant un ensemble complet sans lequel je ne sais pas si j'aurai pu tenir.

Enfin, je voudrai exprimer une petite pensée envers mon grand-père et ma grand-mère maternels, qui n'ont malheureusement pas pu voir l'aboutissement de ce travail.

Sommaire

IN	TRODUC	TION GENERALE
١.	LE	S THERMITES
	I.1.	GENERALITES
	I.2.	CARACTERISATION ET PROPAGATION DE LA REACTION THERMITE
	I.3.	INTERET DE L'UTILISATION DE POUDRES NANOMETRIQUES
	1.4.	INFLUENCE DE LA NATURE DE L'OXYDE ET DE SA PREPARATION
	1.5.	NANOSTRUCTURATION DU MELANGE THERMITE
	I.6.	CHOIX DU SYSTEME ALUMINIUM/OXYDE DE TUNGSTENE
п.	LE	S OXYDES DE TUNGSTENE
	II.1.	GENERALITES SUR LE TUNGSTENE ET LE TRIOXYDE DE TUNGSTENE
	II.2.	COMPORTEMENT POLYANIONIQUE DES IONS TUNGSTATES
	II.3.	STRUCTURE CRISTALLINE DES OXYDES DE TUNGSTENE
	II.4.	METHODES DE SYNTHESE DE L'OXYDE DE TUNGSTENE
	II.4.a	. A partir du paratungstate d'ammonium32
	11.4.b	. A partir du tungstate de sodium33
	II.4.c	. A partir de l'hexacarbonyle de tungstène35
	II.4.a	A partir de l'hexachlorure de tungstène
	II.4.e	. Autres méthodes
ш	. ті	CHNIQUES EXPERIMENTALES
	III.1.	TECHNIQUES DE SYNTHESE
	<i>III.1.</i>	a. Reflux43
	<i>III.1.</i>	a. Autoclave43
	III.2.	Appareillage de caracterisation
	111.2.0	a. Diffraction des rayons x sur poudre44
	III.2.I	b. Analyse thermogravimétrique45
	111.2.0	c. Microscopie électronique46
	<i>III.2.</i>	d. Mesure de surface spécifique par BET47

	III.2.e.	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier	48
	III.3.	CARACTERISATION DES MELANGES THERMITES	48
	III.3.a.	Caméra à résolution temporelle	
	III.3.b.	Cellule de pression	
	III.3.c.	Tests de sécurité : mouton de choc, friction et étincelle	50
IV.	SYN	THESE DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE TUNGSTENE	
	INTRODUCT	ON	53
	IV.1.	REACTIONS SOL-GEL NON HYDROLYTIQUES	53
	IV.1.a.	Principe de la réaction	53
	IV.1.b.	Réactions à température ambiante	55
	IV.1.c.	Réactions sous reflux	57
	IV.1.d.	Réactions en autoclave "classique"	59
	IV.1.e.	Réactions en autoclave automatisé	63
	IV.1.f.	Réactions sous microondes	76
	IV.1.g.	Etude du mécanisme réactionnel	86
	IV.2.	AUTRES TYPES DE SYNTHESE UTILISES	88
	IV.2.a.	Décomposition du paratungstate d'ammonium dans l'acide	88
	IV.2.b.	Hydrolyse de l'hexachlorure de tungstène dans l'éthanol	
	IV.2.c.	Calcination du paratungstate d'ammonium	
	IV.2.d.	Acidification d'une solution de tungstate de sodium en émulsion	95
	IV.2.e.	Décarbonylation oxydative de l'hexacarbonyle de tungstène	96
	IV.2.f.	Hydrolyse de l'hexachlorure de tungstène en liquide ionique	100
	IV.3.	CARACTERISATION STRUCTURALE	103
	IV.3.a.	Trioxyde de tungstène monoclinique	103
	IV.3.b.	Trioxyde de tungstène « cubique »	104
	IV.3.c.	Structure à pics larges	107
		NS	109
v.	REA	CTIVITE DES NANOTHERMITES DE TYPE WO ₃ /AL	111
	INTRODUCT	ON	113

V.1.	TECHNIQUES MISES EN ŒUVRE	113
V.1.	a. Caractérisation de l'aluminium commercial AI50P	113
V.1.	b. Calcul des quantités à mettre en présence	116
V.1.	c. Dispersion et mélange des poudres	117
V.1.	d. Compression	117
V.2.	CARACTERISATION DES PROPRIETES DES NANOTHERMITES	117
V.2.	a. Description du banc optique	117
V.2.	b. Détermination du délai d'initiation	118
V.2.	c. Détermination de l'énergie d'activation	119
V.2.	d. Détermination de la vitesse de combustion	120
V.3.	Essais realises	121
V.3.	a. Liste des formulations préparées	121
V.3.	b. Résultats des tirs	122
V.3.	c. Discussion	124
CONCLU	JSIONS	129
CONCLUS	IONS GENERALES ET PERSPECTIVES	131

Introduction générale

Les réactions thermites sont des réactions chimiques entre un métal réducteur et un oxyde. Elles dégagent une grande quantité d'énergie et permettent d'atteindre des températures jusqu'à 7000 °K¹, d'où leur nom. De ce fait, elles représentent une source de production d'énergie utilisée dans de nombreuses applications, comme la soudure de rails, les systèmes de destruction de matériel sensible, ou encore pour l'initiation de systèmes d'airbags ou de mise à feu.

Ces réactions ayant lieu entre deux solides, la surface de contact entre les deux réactifs est un facteur très important. En augmentant celle-ci, il est possible d'augmenter la vitesse de propagation de ces réactions. Un moyen simple et efficace d'augmenter la surface de contact est de diminuer la taille des particules. En effet, les poudres de tailles nanométriques ont une plus grande surface spécifique. Ainsi, plusieurs travaux récents ont étudié la réactivité des systèmes aluminium/oxyde de fer et aluminium/oxyde de molybdène en utilisant des poudres de quelques dizaines de nanomètres. Les vitesses de décomposition sont près de cent fois supérieures à celles obtenues avec des poudres micrométriques. Les délais d'initiation sont réduits d'un facteur 30 par rapport aux compositions microstructurées.

L'aluminium, de par sa disponibilité, y compris à des tailles nanométriques, est le métal réducteur le plus utilisé dans ce type d'études. En revanche, le choix de l'oxyde est plus vaste, les plus utilisés étant les oxydes de fer, cuivre, molybdène et tungstène. Ce dernier a une bonne réactivité thermite, car ses faibles températures de fusion et d'ébullition lui permettent d'être en phase fluide lors de la réaction. La surface de contact entre les deux réactifs est alors augmentée, et la vitesse de réaction accélérée². De plus, une étude comparative des vitesses de combustion, pour des poudres nanométriques de tailles comprises entre 20 et 30 nm, a permis de classer les oxydes par ordre décroissant de vitesse de combustion dans l'ordre suivant : WO₃, MoO₃, CuO, Fe₂O₃⁻³. Nous nous sommes donc intéressés au système WO₃/Al en ayant pour objectif l'élaboration de poudres nanométriques de WO₃ de tailles inférieures à 30 nm, car les poudres disponibles commercialement ont des tailles supérieures à 30 nm.

L'oxyde de tungstène suscite un grand intérêt car il possède de nombreuses propriétés lui permettant d'être utilisé dans diverses applications, comme le photochromisme, l'électrochromisme, la catalyse et la détection de gaz. De nombreuses méthodes d'élaboration ont été développées, que ce soit pour obtenir des poudres ou des couches minces. Cependant, peu d'études conduisent à des particules d'oxyde de tungstène de tailles inférieures à 30 nm. Seules deux études très récentes conduisent à des particules de 12⁴ et 15 nm⁵. La chimie de l'oxyde de tungstène est complexe, de par son comportement polyanionique et ses multiples formes cristallographiques, ce qui explique la difficulté à obtenir des tailles nanométriques, en comparaison avec d'autres oxydes tels que ceux de fer et de titane.

Dans ce travail, nous nous attacherons à développer plusieurs méthodes de synthèse de l'oxyde de tungstène de manière à obtenir des poudres de morphologies différentes et de

tailles allant jusqu'à 30 nm, afin d'étudier leur réactivité thermite. Afin de permettre une compréhension fiable de la réactivité, il est nécessaire d'obtenir des poudres sans impuretés organiques.

Ainsi, cette thèse sera structurée en cinq chapitres :

- Le premier chapitre présentera les réactions thermites, en commençant avec quelques généralités. Les avantages et inconvénients de l'utilisation de poudres nanométriques seront ensuite expliqués, ainsi que l'effet des caractéristiques de l'oxyde et de la préparation du mélange thermite ;
- Le deuxième chapitre sera consacré à l'oxyde de tungstène. Après quelques rappels généraux sur le tungstène et ses dérivés, nous décrirons le comportement des ions tungstates en milieu aqueux. Nous décrirons la grande variété structurale des oxydes de tungstène ainsi que les méthodes de synthèse connues ;
- Le troisième chapitre sera dédié aux techniques expérimentales utilisées pour la synthèse comme pour la caractérisation ;
- Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les voies de synthèse mises en œuvre pour obtenir des nanoparticules d'oxyde de tungstène, en particulier la synthèse solgel non hydrolytique. Nous montrerons les avantages d'une synthèse en autoclave sous chauffage microonde par rapport au chauffage résistif pour l'élaboration de poudres de tailles inférieures à 10 nm ;
- Enfin, les caractérisations des formulations thermites seront présentées dans le cinquième chapitre. Les résultats de l'étude réactive des formulations testées seront décrits et interprétés.

Ce travail a été financé par la Délégation Générale pour l'Armement. Il a été effectué à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, en collaboration avec l'Institut franco-allemand de recherche de Saint Louis, où ont été réalisées la formulation et la caractérisation des nanothermites.

Références :

¹ S. H. Fischer, M. C. Grubelich, presented at the 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey CA, **1998** ² L. L. Wang, Z. A. Munir, Y. M. Maximov, Journal of Materials Science, **1993**, 28, 3693

³ S. Valliappan, J. Swiatkiewicz, J. A. Puszynski, *Powder Technology*, **2005**, *156*, 164

⁴ F. Böttger-Hiller, R. Lungwitz, A. Seifert, M. Hietschold, M. Schlesinger, M. Mehring, S. Spange, Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 8878

⁵ E. Ohayon, A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2010**, *17*, 173

I.Les Thermites

I.1. Généralités

La découverte des thermites remonte à 1893, lorsque le chimiste allemand Hans Goldschmidt (Figure 1) essaie de mettre au point une façon de synthétiser des métaux purs en se passant de carbone. Il arriva alors à synthétiser du chrome pur par voie aluminothermique, et se rendit rapidement compte de l'intérêt de sa découverte pour la soudure. Le nom « thermite » vient du très fort dégagement de chaleur que ces réactions engendrent, pouvant atteindre des températures de plus de 7000 K¹.



Figure 1 : Portrait de Hans Goldschmidt

D'un point de vue chimique, la réaction thermite désigne la réaction d'oxydoréduction qui a lieu entre un métal fortement réducteur et un oxyde. Cependant, contrairement aux réactions d'oxydoréductions classiques, les réactions thermites se font par transfert de chaleur, et nécessitent donc une certaine énergie d'activation, tout en libérant beaucoup d'énergie. L'équation chimique est du type : $M + M'O_x \rightarrow MO_x + M'$; la stœchiométrie et les caractéristiques (densité théorique maximale, température adiabatique de réaction, chaleur libérée par unité de masse ou de volume) dépendent des réactifs utilisés¹ :

- Le métal réducteur M peut être un des éléments suivants : aluminium, bore, béryllium, hafnium, lanthane, lithium, magnésium, néodyme, tantale, thulium, titane, yttrium, ou zirconium. C'est cependant l'aluminium qui est le plus utilisé car il est disponible à la fois dans des tailles micrométriques et nanométriques. Aussi, ses températures de fusion (660 °C) et d'ébullition (2519 °C) lui permettent d'être essentiellement présent sous forme liquide au cours de la réaction, ce qui réduit les problèmes de surface de contact ;
- L'oxyde utilisé M'O_x peut être un oxyde de nombreux métaux, mais les principaux oxydes étudiés sont les oxydes de fer, de cuivre, de molybdène et de tungstène, soit parce que la synthèse de ces oxydes à des tailles nanométriques est bien connue (Fe₂O₃, CuO), soit parce que la faible température de fusion ou de sublimation de l'oxyde conduit à des réactions plus rapides (MoO₃, WO₃).

Réactifs		Température : réactio	adiabatique de on (°C)	Chaleur de réaction		
Constituants	$\rho_{TMD} (g/cm^3)$	Sans changement de phases	Avec changement de phases	-Q (kJ/g)	-Q (kJ/cm ³)	
2Al+Fe ₂ O ₃	4,175	4109	2862	3,96	16,5	
2Al+3CuO	5,109	5445	2570	4,08	20,8	
2Al+MoO ₃	3,808	5301	2980	4,70	17,9	
2Al+WO ₃	5,458	5271	2980	2,91	15,9	

Table 1 : Pr	opriétés thermo	odynamiques t	héoriques de (quelques fo	ormulations	thermites
--------------	-----------------	---------------	----------------	-------------	-------------	-----------

Un exemple classique de ce type de réaction est la réaction entre l'aluminium et l'oxyde de fer (III), schématisée par l'équation suivante :

$$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

Comme toute réaction d'oxydoréduction, elle se décompose en deux demi-réactions :

$$2Al + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 + 6e^{-}$$
$$Fe_2O_3 + 6e^{-} \rightarrow 2Fe + 3O^{2-}$$

Cette réaction peut théoriquement produire une température proche de 3000 °C dans une enceinte adiabatique et libérer près de 4 kJ/g (Table 1), mais un certain nombre de facteurs viennent limiter les rendements pratiques de la réaction, comme par exemple la dissipation de chaleur et la passivation naturelle de l'aluminium par une couche d'alumine.

Toutes ces propriétés, c'est-à-dire la chaleur libérée, les produits de réaction, et la possibilité de faire cette réaction en l'absence d'oxygène atmosphérique, confèrent aux thermites des applications diverses dans le civil comme dans le militaire, comme la soudure de rails, les torches sous-marines, les matériaux d'initiation des compositions des airbags, les dispositifs de destruction ou encore les systèmes de mise à feu.



Figure 2 : Photographie d'une réaction thermite en cours lors d'un processus de soudure de rails

Notons deux exemples historiques de l'utilisation de thermites. Tout d'abord, pendant la Seconde Guerre Mondiale, les thermites étaient très utilisées dans des actions de sabotage consistant à immobiliser les pièces d'artillerie, ou les neutraliser. Ceci pouvait se faire de plusieurs façons, en fonction du placement de la charge thermite. En insérant la charge dans la culasse, celle-ci était soudée et le chargement de la pièce était alors impossible. Une charge dans ou sur le canon rendait inutilisable la pièce d'artillerie, sous risque de faire exploser la munition à l'intérieur même du canon. Enfin, une charge thermite au niveau des mécanismes d'élévation permettait d'immobiliser le canon. Une autre application historique des thermites est le procédé Ames, qui date du projet Manhattan. Ce procédé est une réaction de type thermite qui avait été mis au point en 1942 au Ames Laboratories par une équipe dirigée par Frank Spedding. En faisant réagir du tétrafluorure d'uranium avec du calcium, ou de l'aluminium, à chaud, il est possible d'obtenir de l'uranium à haut degré de pureté.

Il est important de noter que la réaction thermite n'est pas une réaction explosive à proprement parler. En effet, il n'y a, à priori, pas de production de gaz. Il est cependant approprié de parler de déflagration, car la réaction est une combustion rapide et la vitesse de propagation est généralement inférieure à la vitesse du son.

I.2. Caractérisation et propagation de la réaction thermite

Les composés énergétiques sont caractérisés en utilisant plusieurs méthodes, comme la calorimétrie différentielle à balayage, les cellules de pression, ou encore la cinématographie ultrarapide. On détermine la température d'initiation, l'énergie libérée, la puissance réactive et la vitesse de combustion. Cependant, pour la même formulation thermite, il faut noter qu'en fonction des conditions expérimentales, les résultats peuvent grandement varier. Une réaction faite en milieu fermé ou ouvert, avec des poudres comprimées ou pas, donnera des valeurs de vitesse de combustion pouvant différer de deux ordres de grandeur. Ainsi, bien que les résultats soient cohérents pour une étude donnée, il est difficile de tirer des conclusions générales à partir de plusieurs études. Par exemple, la combustion en cannelure ouverte, une méthode souvent utilisée, conduit à de grands écarts relatifs². Une étude montre comment l'ajout de plaques, protégeant l'échantillon vis-à-vis des projections de particules, permet de diminuer les écarts entre les vitesses de combustion mesurées (Figure 3).



Figure 3 : Appareillage de mesure de la vitesse de combustion en cannelure ouverte muni de plaques régulant la combustion²

Un phénomène souvent étudié dans ces réactions est le mécanisme de propagation. Il existe quatre modes de propagation dans les systèmes en combustion : l'irradiation, la convection, la conduction et la compaction. La détermination du mode de propagation permet d'adapter la thermite aux utilisations voulues. Il est généralement admis que les mouvements convectifs consécutifs à la fusion ou à la sublimation d'au moins un des réactifs sont responsables de la propagation de la réaction^{3,4,5}. Cependant, lorsque les poudres sont comprimées, la conduction devient le mode de propagation principal⁶.

I.3. Intérêt de l'utilisation de poudres nanométriques

Un facteur très important qui limite les vitesses de combustion typiquement atteintes des thermites vient de la taille des poudres utilisées. En effet, la réaction thermite étant une réaction entre solides, elle est limitée par la surface de contact entre les deux réactifs. Le pourcentage d'atomes en surface est beaucoup plus élevé pour des poudres nanométriques que pour des poudres micrométriques (Figure 4). L'augmentation de la quantité relative d'atomes en surface permet d'augmenter la quantité relative d'atomes disponibles au contact. Ainsi, l'utilisation de poudres nanométriques permet d'améliorer le rendement énergétique.



Figure 4 : Quantité relative d'atomes à la surface de particules de 1 cm et de 10 nm de diamètre

De plus, les températures d'initiation de thermites formulées avec des poudres micrométriques sont généralement assez élevées. Les poudres nanométriques ayant des points de fusion inférieurs, à cause de la réduction de la tension de surface, permettent de réduire la quantité d'énergie nécessaire à l'initiation de la réaction, et donc le délai d'initiation. Cette variation de point de fusion a été étudiée dans le cas de poudres nanométriques d'aluminium⁷. La température et la chaleur latente de fusion sont abaissées pour des nanoparticules mais moins que ce qui est prédit par la théorie. Le modèle théorique ne prend pas en compte la couche de passivation, qui crée une pression compressive sur le cœur métallique de la particule, ce qui explique la différence entre les températures de fusion calculées et mesurées. Par ailleurs, il ne prend pas en compte les défauts de surface ou d'interface qui, dans le cas des nanoparticules, ne peuvent pas être négligés, ce qui explique la différence entre les valeurs de chaleurs latentes de fusion calculées et mesurées.

Plusieurs études ont été menées pour étudier les effets de la taille des poudres utilisées sur leur réactivité thermite. Tel qu'attendu, le passage de poudres micrométriques à des poudres nanométriques s'accompagne d'une nette augmentation de la réactivité, aussi bien pour la poudre d'aluminium^{8,9,10,11} que pour la poudre d'oxyde. Cependant, il a été observé qu'entre plusieurs poudres nanométriques d'aluminium, contrairement aux résultats attendus, il n'y avait pas d'augmentation de la réactivité pour une diminution de la taille des particules. En effet, l'aluminium se passivant par une couche d'alumine, plus les particules sont petites et plus la part relative d'alumine est grande. Une diminution de la réactivité est alors observée avec la diminution de la taille.

De plus, en étudiant la compacité des comprimés¹¹, il a été observé que plus les poudres micrométriques étaient comprimées, plus leur réactivité augmentait, alors que pour les poudres nanométriques, cette tendance était inversée. Ceci est attribué au fait que, dans les poudres nanométriques, la compression engendre une précombustion de la poudre à cause des tensions de surface inférieures des réactifs. Donc le rendement énergétique du comprimé diminue.

Par ailleurs, en ce qui concerne l'initiation, la grande tension de surface des nanoparticules, couplée à leur plus grande surface de contact, permet de promouvoir un phénomène de diffusion entre solides^{11,12}.

I.4. Influence de la nature de l'oxyde et de sa préparation

Plusieurs travaux ont été menés pour étudier les effets de la nature de l'oxyde utilisé. Ainsi, une comparaison entre les oxydes de fer, cuivre, tungstène et molybdène nanométriques de tailles proches (entre 20 et 30 nm) permet de classer les vitesses de combustion² dans l'ordre suivant : $WO_3 > MoO_3 > CuO > Fe_2O_3$. Il y a cependant peu d'études sur un même oxyde qui comparent la réactivité de plusieurs poudres nanométriques de tailles différentes¹³¹⁴.

D'autres études s'intéressent plutôt aux effets sur la réactivité de la méthode de synthèse de l'oxyde. Une voie souvent explorée est la voie sol-gel, en particulier les effets d'un séchage classique du solvant conduisant à un xérogel, ou d'un séchage supercritique aboutissant à un aérogel. Par exemple, une étude comparant du Fe_2O_3 commercial avec des xérogels et des aérogels d'oxyde de fer synthétisés au sein du laboratoire¹⁵ montre que les échantillons aérogels réagissent plus vite que les échantillons xérogels. Cependant, les deux échantillons doivent subir un traitement thermique afin d'atteindre des vitesses de combustion comparables à celles de la poudre commerciale. En effet, sans le traitement thermique, il reste encore des impuretés qui agissent comme puits thermiques, et donc limitent la propagation de la réaction.

De plus, une étude de la sensibilité de ce type de poudre au choc, à une étincelle et à la friction¹⁶ montre que les thermites à base d'aérogels sont plus sensibles que celles à base de xérogels.

Une étude similaire comparant deux échantillons aérogels de WO_3 calcinés à différentes températures⁶ montre que les impuretés, plus présentes dans l'échantillon calciné à la plus basse température, servent en effet de puits thermiques dans le cas de poudres pressées, mais

qu'elles favorisent les mouvements convectifs, et donc la propagation de la réaction, dans le cas de poudres libres.

Les effets de l'environnement ont également été étudiés dans le cas du MoO_3^{17} . Des poudres d'oxyde de molybdène commerciales ont été exposées, avant et après un traitement thermique pour retirer les centres colorés, à des rayons ultraviolets, de la lumière fluorescente et une atmosphère très humide, et leurs propriétés thermites ont été mesurées. Il a été observé qu'avant les traitements simulant un environnement naturel, la poudre non calcinée réagissait plus vite que la poudre calcinée. Les traitements par UV et lumière fluorescente ont des effets négligeables sur la réactivité thermite, mais une exposition d'une journée à l'humidité entraine une diminution de la réactivité de la poudre non traitée de 99%, alors que la poudre calcinée voyait sa réactivité diminuer seulement après plus de deux jours d'exposition à l'atmosphère humide, et pas de façon aussi intense. Ainsi, le stockage de poudres doit se faire dans une atmosphère relativement sèche. De plus la perte de réactivité d'une poudre calcinée est moindre.

D'autres auteurs ont ajouté un oxyde supplémentaire afin de pouvoir contrôler la vitesse de combustion¹⁸. Ainsi, ils utilisent un oxyde mixte de fer et de silicium, préparés par mélange physique des deux poudres Fe_2O_3 et SiO₂ nanométriques commercialement disponibles, ou par synthèse sol gel binaire dans laquelle les deux oxydes sont intimement mélangés. Sachant que la silice peut donner lieu à des réactions thermites, mais lentes et libérant peu de chaleur, elle sert donc d'agent de contrôle de la réactivité de l'hématite. Dans les deux cas, la réactivité diminue lorsque la quantité de silice augmente, mais cette diminution est plus rapide dans le cas de l'oxyde binaire obtenu par sol -gel.

Enfin, plusieurs études proposent de synthétiser l'oxyde par voie aéro-sol-gel^{19,20}, c'est-à-dire une méthode sol-gel couplée à la nébulisation. L'une d'entre elle propose même de créer des oxydes binaires avec une structure cœur-coquille²¹. Les auteurs arrivent ainsi à diminuer la réactivité d'un oxydant fort (KMnO₄), à l'aide d'un autre oxydant plus faible (Fe₂O₃), grâce à l'augmentation de l'épaisseur de la coquille de Fe₂O₃.

I.5. Nanostructuration du mélange thermite

Il existe aussi quelques études qui s'intéressent aux effets de la nanostructuration du mélange entre l'aluminium et l'oxyde. En effet, d'une façon générale, le mélange se fait par dispersion dans l'hexane des poudres d'oxyde et d'aluminium, obtenues séparément. Cependant, certaines études cherchent d'autres voies de nanostructuration.

Par exemple, une étude propose d'utiliser un brumisateur couplé à un chargeur unipolaire pour assembler l'oxyde et l'aluminium en utilisant les forces électrostatiques²². Ainsi, une dispersion d'aluminium et un sol d'oxyde de fer sont préparés séparément. Les deux sont nébulisées pour assembler les deux types de particules, d'une part sans appareil supplémentaire, et d'autre part avec l'aide de chargeurs unipolaires afin de donner à chaque type de particules (aluminium et oxyde de fer) des charges opposées (Figure 5). Les auteurs

arrivent ainsi à mettre en évidence l'intérêt d'un tel assemblage, malgré une réactivité relativement faible due aux impuretés encore présentes dans l'oxyde.



Figure 5 : Schéma du montage permettant de réaliser un assemblage électrostatique par nébulisation

Une étude propose aussi de déposer par couches atomiques l'oxyde sur l'aluminium²³. Pour ce faire, trois solutions sont préparées : une dispersion de nanoparticules d'aluminium, une solution de tétrachlorure d'étain et une solution d'eau oxygénée. Le montage utilisé permet de faire circuler dans la dispersion d'aluminium l'une ou l'autre des autres solutions. En considérant qu'il y a des fonctions hydroxyle à la surface de l'aluminium nanométrique, ce qui est possible grâce à la couche d'alumine, le passage de la solution de SnCl₄ permet de former des groupements -OSnCl₃ en surface. Puis le passage de la solution d'eau oxygénée réagit avec ces espèces en surfaces pour former des hydroxyles d'étain. Ainsi, en faisant circuler alternativement, sur un nombre contrôlé de cycles, le tétrachlorure d'étain et l'eau oxygénée, il est possible de former une fine couche d'oxyde d'étain à la surface de l'aluminium dont l'épaisseur est contrôlée par le nombre de cycles. Les auteurs arrivent ainsi à former un nouveau type de thermite qui pourrait avoir une sensibilité réduite, car les points de contacts entre deux particules seraient entre deux surfaces d'oxyde d'étain, tout en gardant une bonne réactivité, puisque la surface de contact entre les deux réactifs est maximale. Cependant, la rugosité des couches déposées ainsi que la faible quantité de SnO₂ par rapport à l'aluminium ont abouti à des réactivités faibles.

L'idée de déposer un des réactifs sur l'autre a également été essayée par d'autres méthodes, comme le dépôt d'aluminium sur oxyde de tungstène grâce à l'hydrure d'aluminium¹⁴. Ici encore, la sensibilité des produits est réduite.

I.6. Choix du système aluminium/oxyde de tungstène

Le choix de notre système s'est porté sur l'oxyde de tungstène comme oxyde pour plusieurs raisons. Tout d'abord, plusieurs études sur sa réactivité thermite montrent qu'il a une bonne réactivité avec l'aluminium^{1,2,3,24}. En effet, les températures de fusion et d'ébullition relativement faibles de l'oxyde de tungstène, respectivement de 1473 et environ 1700 °C, favorisent grandement les mouvements convectifs lors de la combustion. De plus, la densité et la dureté élevées du tungstène, produit de la réaction, permet d'envisager le développement futur de systèmes pyrotechniques à impulsion élevée.

L'oxyde de tungstène hydraté a aussi été étudié²⁵, et présente des réponses en pression supérieures. Cependant, dans d'autres types de mesures, une diminution de la réactivité est attendue à cause de la présence d'eau.

Enfin, il n'existe aucune étude sur la réactivité de nanothermite WO_3/Al dans laquelle la taille des particules de WO_3 est inférieure à 30 nm. En effet, les méthodes de synthèse connues conduisent à des tailles de particules supérieures à 30 nm.

Références :

- ¹ S. H. Fischer, M. C. Grubelich, presented at the 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey CA, **1998**
- ² S. Valliappan, J. Swiatkiewicz, J. A. Puszynski, *Powder Technology*, **2005**, *156*, 164
- ³ L. L. Wang, Z. A. Munir, Y. M. Maximov, Journal of Materials Science, 1993, 28, 3693
- ⁴ B. W. Asay, S. F. Son, J. R. Busse, D. M. Oschwald, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2004, 29, 216
- ⁵ B. S. Bockmon, M. L. Pantoya, S. F. Son, B. W. Asay, J. T. Mang, *Journal of Applied Physics*, **2005**, *98*, 064903
- ⁶ D. Prentice, M. L. Pantoya, A. E. Gash, *Energy and Fuels*, **2006**, 20, 2370
- ⁷ J. Sun, S. L. Simon, *Thermochimica Acta*, **2007**, 463, 32
- ⁸ M. Comet, D. Spitzer, L'Actualité Chimique, 2006, 299, 20
- ⁹ J. J. Granier, M. L. Pantoya, Combustion and Flame, 2004, 138, 373
- ¹⁰ M. L. Pantoya, J. J. Granier, Journal of Thermal Analysis and Calorimerty, 2006, 85, 37
- ¹¹ M. L. Pantoya, J. J. Granier, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2005, 30, 53
- ¹² E. M. Hunt, M. L. Pantoya, Journal of Applied Physics, 2005, 98, 034909
- ¹³ D. Spitzer, M. Comet, Journal of Pyrotechnics, 2007, 26, 60
- ¹⁴ D. Spitzer, M. Comet, C. Baras, V. Pichot, N. Piazzon, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2010**, *71*, 100
- ¹⁵ K. B. Plantier, M. L. Pantoya, A. E. Gash, Combustion and Flame, 2005, 140, 299
- ¹⁶ T. M. Tillotson, A. E. Gash, R. L. Simpson, L. W. Hrubesh, J. H. Satcher Jr, J. F. Poco, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 285, 338
- ¹⁷ K. Moore, M. L. Pantoya, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2006**, *31*, 182
- ¹⁸ D. Prentice, M. L. Pantoya, B. J. Clapsaddle, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 20180
- ¹⁹ A. Prakash, A. V. McCormick, M. R. Zachariah, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1466
- ²⁰ A. Prakash, A. V. McCormick, M. R. Zachariah, Adv. Mater., 2005, 17, 900
- ²¹ A. Prakash, A. V. McCormick, M. R. Zachariah, Nano Letters, 2005, 5, 1357
- ²² S. H. Kim, M. R. Zachariah, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1821
- ²³ J. D. Ferguson, K. J. Buechler, A. W. Weimer, S. M. George, *Powder Technology*, **2005**, *156*, 154
- ²⁴ W. L. Perry, B. L. Smith, C. J. Bulian, J. R. Busse, C. S. Macomber, R. C. Dye, S. F. Son, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2004**, *29*, 99
- ²⁵ W. L. Perry, B. C. Tappan, B. L. Reardon, V. E. Sanders, S. F. Son, *Journal of Applied Physics*, **2007**, *101*, 064313

II. Les Oxydes de tungstène

II.1. Généralités sur le tungstène et le trioxyde de tungstène

Le tungstène est un métal lourd généralement extrait de la scheelite (CaWO₄) et de la wolframite ((Fe,Mn)WO₄) (Figure 6)¹.



Figure 6 : Photographie de minerais de scheelite (gauche) et de wolframite (droite)

Son nom vient du suédois « tung sten », signifiant pierre lourde, qui est l'ancien nom suédois pour la scheelite. Son symbole chimique, le W, vient du nom du tungstène dans d'autres langues, tel l'allemand, le « wolfram ». Ce nom a été attribué par Johan Gottschalk Wallerius en 1747 et vient de la contraction de « wolf », signifiant loup, et de « rahm », signifiant mousse (au sens de bave). Ceci est une traduction littérale du terme latin « lupi spuma » qui remonte à Georg Agricola en 1546 et dont l'origine, bien que discutée, est en relation avec la difficulté d'extraction de l'étain de la cassitérite contaminée à la wolframite.

La découverte du tungstène commence par l'hypothèse émise par Peter Woulfe en 1778, comme quoi la wolframite contenait un nouvel élément chimique. En 1781, Scheele et Bergman découvrent l'acide tungstique H_2WO_4 à la suite de leurs travaux sur la scheelite. En parallèle, en 1783, les frères Jose et Fausto Elhuyar, à qui la découverte du tungstène est généralement attribuée, découvrent l'acide tungstique à partir de la wolframite puis, par réduction au charbon, le tungstène. En 1841, Robert Oxland met au point la première synthèse industrielle de trioxyde de tungstène, ainsi que de tungstate de sodium, pour laquelle il obtient les brevets appropriés.

Les applications du tungstène et de ses dérivés sont nombreuses. Comme le tungstène est le métal pur avec le plus haut point de fusion (3422 °C), la plus basse tension de vapeur saturante, ainsi que la plus grande résistance à la traction à partir de 1650°C, il se prête facilement à des usages à haute température. Ainsi, il est souvent utilisé sous forme de filament : dans les ampoules électriques, les téléviseurs, les électrodes ou encore comme résistance chauffante. Il permet aussi d'augmenter la dureté d'alliages d'acier. Par ailleurs,

son coefficient de dilatation étant proche de celui du verre borosilicate, il est utilisé pour faire des collages verre sur métal.

Sous ses autres formes, il a aussi une variété d'utilisations. La grande dureté du carbure de tungstène (9 sur l'échelle de Mohs) lui permet de nombreuses utilisations, comme par exemple pour des forets, ou alors comme revêtement pour diminuer l'usure de certaines pièces. Le disulfure de tungstène est utilisé comme lubrifiant haute température (stable audessus de 500 °C). L'oxyde de tungstène a surtout été utilisé pour la synthèse de tungstates, qui servent de protection contre les rayons X ou pour l'ignifugation, ou directement en tant que colorant pour la peinture ou la céramique, à cause de sa couleur jaune. De nos jours, de nouvelles applications se développent au travers de ses propriétés de catalyseur, détecteur de gaz, photochromisme et électrochromisme, comme par exemple pour les « smart windows » dont la couleur peut changer (bleue ou incolore) en fonction d'un courant appliqué ou de la lumière.

II.2. Comportement polyanionique des ions tungstates

La chimie du tungstène en solution a surtout été étudiée en milieu aqueux. Le diagramme potentiel- pH^2 (Figure 7) donne une bonne idée des domaines de stabilité des principales formes de tungstène dans l'eau.



Figure 7 : Diagramme potentiel-pH du tungstène²

Les segments en pointillés (a et b) représentent le domaine de stabilité de l'eau, alors que les segments en traits pleins, dont l'équation est calculée à partir de l'équation de Nernst, représentent les équilibres chimiques suivants :

- $1: W + 2 H_2O \leftrightarrow WO_2 + 4 H^+ + 4 e^-$
- $2: 2 \operatorname{WO}_2 + \operatorname{H}_2 O \leftrightarrow \operatorname{W}_2 O_5 + 2 \operatorname{H}^+ + 2 \operatorname{e}^-$
- $3: W_2O_5 + H_2O \leftrightarrow 2 WO_3 + 2 H^+ + 2 e^-$
- $4: WO_3 + H_2O \leftrightarrow WO_4^{2-} + 2 H^+$
- $5: W + 4 H_2O \leftrightarrow WO_4^{2-} + 8 H^+ + 6 e^-$
- $6: WO_2 + 2 H_2O \leftrightarrow WO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^-$
- $7: W_2O_5 + 3 H_2O \leftrightarrow 2 WO_4^{2-} + 6 H^+ + 2 e^-$

Ce diagramme traduit le fait que le tungstène est insoluble en milieu acide, dans lequel il se passive par du WO_2 et du WO_3 , mais qu'il est corrodé en milieu basique, dans lequel il forme des ions tungstates.

Cependant, cette représentation ne montre pas toute la complexité de la chimie du tungstène. En effet, celui-ci forme tout un ensemble de polyanions tungstiques (Figure 8) dont toutes les structures ne sont pas connues. La complexité du système vient du grand nombre de réactions impliquées dans tous les équilibres possibles, ainsi que de leurs cinétiques très variées³.



Figure 8 : Structure de quelques polyanions tungstiques en fonction du rapport de concentrations en ions H^+ et en W

Les deux formes thermodynamiquement stables sont le paratungstate B $[H_2W_{12}O_{42}]^{10}$ et le α métatungstate $[H_2W_{12}O_{40}]^{6}$. Comme la plupart des polyanions tungstiques connus, ces espèces sont formées par des groupes tritungstiques linéaires W_3O_{14} et cycliques W_3O_{13} , constitués d'octaèdres reliés par des arêtes, et reliés entre eux par les sommets. Dans le cas du paratungstate B, il s'agit de deux groupes linéaires et de deux groupes cycliques, alors que pour le α -métatungstate il s'agit de quatre groupes cycliques qui forment une structure de Keggin. Dans les deux cas, la structure forme une cavité centrale où viennent se placer deux protons ; ceux du paratungstate B s'échangent facilement avec l'eau contrairement à ceux du α -métatungstate qui ne sont pas accessibles.

Dans tous les cas, les octaèdres formant les polyanions sont très déformés. Dans le cas du α métatungstate, par exemple, la distance entre un atome de tungstène et l'oxygène terminal, c'est-à-dire celui orienté vers l'extérieur de la structure de Keggin, est de 1,70Å, alors que celle avec l'oxygène central est de 2,26Å. Ceci conduit à une couche d'atomes d'oxygène externes fortement polarisés vers l'intérieur, et donc peu basiques. Ceci explique aussi la structure du monomère de condensation, [WO(OH)₄(OH₂)]⁰. La présence du groupe oxo en trans de la seule molécule d'eau empêche tout type de condensation par olation, et la condensation est donc limitée à l'oxolation, qui assure une croissance bidimensionnelle en forme de feuillets.

Peu d'études de la chimie du tungstène ont été menées en solution organique. Les polyanions tungstiques n'ont pas pu être observés par spectroscopie de masse sur des échantillons en solvants organiques, contrairement au milieu aqueux⁴.

II.3. Structure cristalline des oxydes de tungstène

La structure cristalline de l'oxyde de tungstène est complexe. Elle se base sur la structure du ReO₃, c'est-à-dire un octaèdre d'atomes d'oxygène autour d'un atome de tungstène, les octaèdres partageant des sommets (Figure 9)⁵.



Figure 9 : Représentation de la structure du ReO3 cubique selon l'axe z

Cependant, dans le cas de l'oxyde de tungstène, ces octaèdres sont soumis à des déformations, l'atome de tungstène ne se place pas tout à fait au centre, et les octaèdres se penchent

légèrement les uns vis-à-vis des autres. Ainsi, en fonction du type de déformation, la structure de l'oxyde de tungstène peut être tétragonale, orthogonale, monoclinique ou triclinique (Figure 10), avec à chaque fois des paramètres de mailles proches puisque les octaèdres déformés gardent tout de même des dimensions similaires (de l'ordre de $3,75\text{\AA}$)⁶.



Figure 10 : Représentation de la structure du WO₃ monoclinique (a, c et e) et triclinique (b, d et f) selon les axes x (a et b), y (c et d) et z (e et f)

Ces structures ont des domaines de stabilité en température définis : cubique au-delà de 900 °C, triclinique entre 740 et 900 °C, orthorhombique entre 330 et 740 °C, monoclinique entre 17 et 330 °C, et triclinique en dessous de 17 °C. Ainsi, même s'il est généralement considéré que la structure cristalline à température ambiante est monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/n$, il est possible de relever quelques différences avec la fiche cristallographique associée, à cause de la présence de la forme triclinique.

Aussi, l'oxyde de tungstène forme un ensemble d'oxydes sous-stœchiométriques de la forme W_nO_{3n-x} , avec x = 1, 2 ou 3. Ceci se produit à cause d'octaèdres partageant non plus un sommet mais aussi des arêtes (Figure 11), avec x fonction de la fréquence de la ligne de défaut (en pointillé dans la Figure 11). Aussi, des défauts de stœchiométrie dus à des effets de bord peuvent apparaître (Figure 12), notamment dans le cas de nanoparticules où les octaèdres de bord représentent une quantité relative importante⁷.



Figure 11 : Représentation de la sous-stœchiométrie de l'oxyde de tungstène par partage d'arêtes au lieu de sommets des octaèdres



Figure 12 : Représentation de la sous-stœchiométrie de l'oxyde de tungstène par défauts de bords

Enfin, l'oxyde de tungstène peut aussi se présenter sous des formes hydratées, dont les plus courantes sont la tungstite H_2WO_4 et l'hydrotungstite H_2WO_4 . H_2O .

De plus, certaines méthodes de synthèse, tel le traitement hydrothermal à 120° C de l'hydrotungstite, permettent d'obtenir l'hydrate WO₃.1/3H₂O qui, à 250 °C, se déshydrate pour donner de l'oxyde de tungstène hexagonal³. Celui-ci présente des canaux hexagonaux dans lesquels il est possible d'insérer certains ions tels que le lithium et le sodium, et donc de former des bronzes de tungstène (Figure 13). D'autres méthodes permettent aussi de structurer les octaèdres autour d'ions plus volumineux, comme le césium, le rubidium ou encore l'ammonium, et de former une structure pyrochlore avec des canaux tridimensionnels.



Figure 13 : Représentations des structures du WO₃.1/3H₂O (plan 001) avec connexion des plans 001 (a), WO₃ hexagonal (b) et un bronze associé (c), WO₃ monoclinique (d) et WO₃ pyrochlore

L'existence de cette multitude d'oxydes sous-stœchiométriques confère à l'oxyde de tungstène un ensemble de propriétés : détection de gaz, photochromisme et électrochromisme. En effet, même si l'explication est encore discutée dans la littérature, l'oxyde sous-stœchiométrique est bleu, alors que l'oxyde stœchiométrique, lui, est jaune (voire incolore dans le cas de couches minces). Les deux théories pour expliquer ce phénomène⁸ sont les suivantes :

- D'une part, il est supposé que les lacunes en oxygène, positivement chargées, peuvent capturer des électrons photoexcités, et donc former des centres F. Cependant, cette explication n'est pas suffisante pour justifier le changement en densité optique observé, qui nécessiterait une très forte densité en centres colorés;
- D'autre part, il est supposé que l'irradiation dans le « band gap » à l'air conduit à la formation d'un bronze de tungstène hydrogène de type H_xW^V_xW^{VI}_{1-x}O₃, et que le transfert de charge entre les valences W⁵⁺ (bande de valence) et W⁶⁺ (bande de conduction) donne lieu à la couleur bleue, mais cette théorie ne permet pas d'expliquer l'irréversibilité de la perte de coloration de films après une calcination sous air.

II.4. Méthodes de synthèse de l'oxyde de tungstène

Les méthodes de synthèse du trioxyde de tungstène nanométrique sont diverses et variées et permettent d'obtenir un grand nombre de tailles et de morphologies de particules. Cependant,

pour les applications courantes, comme le photochromisme, l'électrochromisme ou la détection de gaz, beaucoup d'études rapportent la fabrication de couches minces, alors que dans le cadre de cette thèse nous cherchons à obtenir des poudres.

II.4.a. A partir du paratungstate d'ammonium

Une méthode simple consiste à décomposer le paratungstate d'ammonium $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}.nH_20$ dans l'acide chlorhydrique concentré HCl⁹. En effet, elle ne nécessite que peu de matériel, se réalise en une seule étape et permet d'obtenir des plaquettes de l'ordre de la centaine de nanomètres de diamètre et d'épaisseur inférieure à 10 nanomètres (Figure 14).



Figure 14 : Plaquettes synthétisées par Perry et al.⁹

Il est aussi possible de dissoudre le paratungstate d'ammonium dans de l'eau distillée et ensuite d'acidifer la solution afin de précipiter l'oxyde. Ainsi, en utilisant de l'acide nitrique et en chauffant à 80 °C¹⁰, il est possible d'obtenir des particules d'une trentaine de nanomètres (Figure 15).



Figure 15 : Particules synthétisées par Supothina et al.¹⁰

La synthèse de bâtonnets est aussi possible à partir du paratungstate d'ammonium par voie hydrothermale à l'aide d'un agent structurant. Ainsi, l'utilisation d'acide citrique et d'hexadecylamine a permis d'obtenir des bâtonnets de 5 à 50 nm de diamètre sur 150 à 250 nm de longueur (Figure 16)¹¹.



Figure 16 : Bâtonnets synthétisés par Therese et al.¹¹

II.4.b. A partir du tungstate de sodium

Une autre méthode relativement simple consiste à dissoudre du sodium tungstique $Na_2WO_4.2H_2O$ dans de l'eau, puis de rajouter HCl jusqu'à obtention d'un gel, et enfin de dissoudre l'ensemble dans de l'acide oxalique afin de stabiliser la dispersion. En fonction du pH, il est alors possible d'obtenir des particules plus ou moins sphériques de différentes tailles, de l'ordre de 10 nm à 200 nm (Figure 17). Malheureusement les particules ainsi obtenues contiennent encore un certain nombre d'impuretés¹².



Figure 17 : Particules synthétisées par Sun et al.¹²

Aussi à partir de Na₂WO₄.2H₂O, il existe des méthodes utilisant des résines échangeuses de cations, notamment pour remplacer le sodium par de l'hydrogène afin d'obtenir l'acide tungstique. De plus, il a été prouvé qu'en fonction du milieu de dispersion du H₂WO₄ récupéré en sortie, il est possible de faire varier la taille des particules obtenues¹³. Ainsi, les particules obtenues sont de plus en plus petites quand le milieu de récupération du H₂WO₄ est de l'eau pure, une solution d'ions oxalate/d'acétate ou une émulsion inverse.

Un brevet rapporte la possibilité de synthétiser des particules de tungstène et de trioxyde de tungstène de moins de 5 nm au moyen d'une synthèse par double émulsion¹⁴ : d'une part une émulsion contenant du sodium tungstique, et d'autre part une émulsion contenant de l'acide chlorhydrique. Ces deux émulsions sont ensuite mélangées et, après un temps de réaction, du charbon actif est ajouté pour « accrocher » les particules, que l'on fait ensuite précipiter avec de l'acétone. L'inconvénient de cette méthode réside dans la nécessité d'utiliser du charbon actif difficile à éliminer par la suite, ainsi que des grands volumes de solvants nécessaires pour les réactions en émulsion.

Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'il est aussi possible de synthétiser des nanotubes rectangulaires à partir de l'acide tungstique¹⁵. Il s'agit ici encore d'une synthèse par double émulsion, avec d'une part l'acide tungstique et un catalyseur de polymérisation, et d'autre part de l'acide chlorhydrique et de l'aniline. Une fois les deux émulsions mélangées, la morphologie des particules change en fonction du temps de mûrissement : des feuillets se forment d'abord, puis, avec le temps, ils se replient sur eux-mêmes pour former des tubes de section carrée (Figure 18).



Figure 18 : Nanotubes rectangulaires synthétisés par Wang et al.¹⁵

Une autre morphologie intéressante est celle de la sphère creuse. Elle a été synthétisée par réaction de précipitation hydrothermale entre le nitrate de strontium et le sodium tungstique en présence de poly(4-stryrènesulfonate) et d'acide nitrique¹⁶. Après 20 h à 80 °C dans un autoclave, la solution est filtrée, lavée et séchée, et les observations microscopiques montrent la présence de sphères creuses de 2 à 15 μ m de diamètre, formées de bâtonnets d'environ 80 nm de diamètre et de 350 nm de longueur (Figure 19).



Figure 19 : Sphères creuses synthétisées par Yu et al.¹⁶

II.4.c. A partir de l'hexacarbonyle de tungstène

L'hexacarbonyle de tungstène $W(CO)_6$ a aussi été utilisé comme précurseur pour synthétiser du trioxyde de tungstène nanométrique, principalement par deux voies de synthèses. La première repose sur le principe de décomposition sonochimique dans le diphénylméthane à chaud¹⁷. Après récupération, séchage et calcination, les particules obtenues peuvent être, en fonction de la calcination, des dendrites de grande taille, des bâtonnets de 20-50 nm de diamètre ou encore des particules de 20-100 nm de diamètre (Figure 20).



Figure 20 : Différentes morphologies de particules obtenues par Koltypin et al.¹⁷

La deuxième voie de synthèse utilise le principe de décarbonylation oxydative grâce au triméthylamine N-oxyde (TMAO). Dans ce cas-là, $W(CO)_6$ et TMAO sont dispersés dans de l'oleylamine puis chauffés à 220-270 °C¹⁸. En fonction de la température et du temps de mûrissement, il est possible d'obtenir du W₁₈O₄₉ sous forme de bâtonnets nanométriques avec des tailles allant de 25 à 130 nm de longueur et de quelques nanomètres de diamètre (Figure 21).


Figure 21 : Bâtonnets obtenus par Lee et al.¹⁸

II.4.d. A partir de l'hexachlorure de tungstène

Enfin, l'hexachlorure de tungstène sert de précurseur à nombre de synthèses. Par exemple, il est souvent utilisé comme précurseur pour former des structures mésoporeuses. En le dissolvant dans de l'éthanol avec un copolymère triblock de type PEG-PPG-PEG, puis en chauffant l'ensemble à 60 °C pendant deux semaines¹⁹, il est possible d'obtenir des films mésoporeux organisés, où les pores s'arrangent comme dans un empilement hexagonal compact avec des « paramètres de maille » de 14,5 et 11 nm, une épaisseur de mur moyenne de 5 nm et une taille de pores de 5 nm (Figure 22).



Figure 22 : Structures mésoporeuses obtenues par Yang et al.¹⁹

Une autre voie de synthèse utilise le principe de la réaction sol-gel non-hydrolytique, notamment avec l'alcool benzylique comme solvant. Ainsi, le WCl₆ est dissout dans l'alcool benzylique et chauffé à 100 °C pendant 48 h^{7,20}. On obtient alors, après récupération, des

plaquettes carrées nanométriques de 100 nm de côté sur quelques nanomètres d'épaisseur (Figure 23). De plus, l'ajout de certains ligands permet de jouer sur la morphologie des particules obtenues, comme par exemple l'effet de la déferoxamine mésylate qui permet d'obtenir des nanofibres de quelques nanomètres de diamètre et de quelques centaines de nanomètres de longueur.



Figure 23 : Plaquettes et fibres obtenues par Niederberger et al.²⁰

Ce type de synthèse, c'est-à-dire la synthèse sol-gel non-hydrolytique dans l'alcool benzylique, a été reprise par d'autres laboratoires, en modifiant les conditions expérimentales. Il est donc possible de reproduire cette réaction par voie ultrasonique²¹ ou encore par double polymérisation in situ²².

II.4.e. Autres méthodes

Il existe en outre d'autres méthodes de synthèse de nano-objets d'oxyde de tungstène. Par exemple, à partir de tungstène métallique, il est possible d'obtenir des nanoparticules en passant par l'intermédiaire de l'acide peroxotungstique²³. Ainsi, du tungstène métallique est dissout dans du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à froid, puis la solution est filtrée, passée à reflux après ajout d'acide acétique glacial et enfin séchée pour obtenir l'acide peroxotungstique. Celui-ci est ensuite dissout dans de l'éthanol à chaud et déposé sur divers supports. Les films obtenus sont alors composés de bâtonnets de WO₃ de tailles variées, le diamètre allant de 10 à 40 nm et la longueur allant de 100 à 800 nm (Figure 24).



Figure 24 : Bâtonnets obtenus par Srivastava et al.²³

Il existe aussi plusieurs publications reportant la synthèse de $WO(OCH_3)_4$ par oxydation anodique²⁴, mais une seule propose d'en faire de l'oxyde de tungstène sous pression autogène à haute température²⁵. Les particules obtenues sont alors des bâtonnets d'environ 200 nm de diamètre et de quelques microns de longueur (Figure 25).



Figure 25 : Bâtonnets obtenus par Pol et al.²⁵

Il existe encore d'autres méthodes, mais elles présentent cependant l'inconvénient de demander du matériel très spécifique et/ou de laisser les particules sur un substrat particulier. Parmi ces méthodes, on trouve l'évaporation dans l'air d'un filament de tungstène chauffé à basse pression²⁶, la gravure électrochimique sur fil de tungstène²⁷, l'irradiation infrarouge à

chaud sous basse pression d'une feuille de tungstène sur un substrat de tantale²⁸, ou encore la nébulisation pyrolytique d'une solution de WCl₆ dans un mélange eau/éthanol²⁹.

Ce chapitre montre la variété des morphologies, des structures et des compositions des oxydes de tungstène, obtenus au moyen de méthodes variées. Parmi toutes ces méthodes, chacune présente des avantages et des inconvénients vis-à-vis des objectifs de cette thèse, à savoir obtenir des poudres de nanoparticules de trioxyde de tungstène non-agglomérées monodisperses de taille inférieure à 20 nm et dépourvues d'impuretés organiques. Plusieurs voies de synthèse ont donc été reproduites au cours de la thèse, en les modifiant afin de répondre à nos objectifs.

Références :

- ¹ Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XIV, Sous la direction de Paul Pascal, **1959** (Chapitre par A. Chrétien et W. Freundlich)
- ² Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C, Marcel Pourbaix, **1963**
- ³ De la solution à l'oxyde, Jean-Pierre Jolivet, **1994**
- ⁴ J. Pavlov, W. Braida, A. Ogundipe, G. O'Connor, A. B. Attygalle, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2009, 20, 1782
- ⁵ Structural Inorganic Chemistry, Fifth edition, A. F. Wells, 1995
- ⁶ P. M. Woodward, A. W. Sleight, T. Vogt, J. Phys. Chem. Solids, 1995, 56, 1305
- ⁷ J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 15595
- ⁸ T. He, J. Yao, J. Mater. Chem., 2007, 17, 4547
- ⁹ W. L. Perry, B. L. Smith, C. J. Bulian, J. R. Busse, C. S. Macomber, R. C. Dye, S. F. Son, *Propellants*,
- Explosives, Pyrotechnics, 2004, 29, 99; W. L. Perry, B. C. Tappan, B. L. Reardon, V. E. Sanders, S. F. Son, Journal of Applied Physics, 2007, 101, 064313
- ¹⁰ S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, *Ceramics International*, 2007, 33, 931
- ¹¹ H. A. Therese, J. Li, U.L Kolb, W. Tremel, Solid State Sciences, 2005, 7, 67
- ¹² M. Sun, N. Xu, Y. W. Cao, J. N. Yao, E. G. Wang, Journal of Material Research, 2000, 15, 927
- ¹³ Z. Lu, S. M. Kanan, C. P. Tripp, Journal of Material Chemistry, 2002, 12, 983
- ¹⁴ Xiong, Liufeng, He, Ting, **2007**, United States Patent Application 20070059544
- ¹⁵ Z. Wang, S. Zhou, L. Wu, Advanced Functional Materials, 2007, 17, 1790
- ¹⁶ J. Yu, H. Yu, H. Guo, M. Li, S. Mann, Small, 2008, 4, 87
- ¹⁷ Y. Koltypin, S. Nikitenko, A. Gedanken, J. Mater. Chem., 2002, 12, 1107
- ¹⁸ K. Lee, W. S. Seo, J. T. Park, J. Am. Chem. Soc., **2003**, 125, 3408; Q. Wang, Z. Wen, Y. Jeong, J. Choi, K. Lee, J. Li, Nanotechnology, 2006, 17, 3116
- ¹⁹ P. Yang, D. Zhao, D. Margolese, B. Chmelka, G. Stucky, Chem. Mater., 1999, 11, 2813; P. Yang, D. Zhao,
- D. Margolese, B. Chmelka, G. Stucky, *Nature*, **1998**, *396*, 152 ²⁰ M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., **2002**, *124*, 13642
- ²¹ E. Ohayon, A. Gedanken, Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17, 173
- ²² F. Böttger-Hiller, R. Lungwitz, A. Seifert, M. Hietschold, M. Schlesinger, M. Mehring, S. Spange, Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 8878
- A. K. Srivastava, S. A. Agnihotry, M. Deepa, Thin Solid Films, 2006, 515, 1419
- ²⁴ G. A. Seisenbaeva, P. Werndrup, L. Kloo, V. G. Kessler, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 3815; V. G. Kessler, A. N. Panov, N. Y. Turova, Z. A. Starikova, A. I. Yanovsky, F. M. Dolgushin, A. P. Pisarevsky, Y. T. Struchkov, J. Chem. Soc., Dalton Transactions, 1998, 21
- ²⁵ S. V. Pol, V. G. Pol, G. A. Seisenbaeva, L. A. Solovyov, A. Gedanken, *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 9938
- ²⁶ G. A. Niklasson, J. Klasson, E. Olsson, *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 1967 ²⁷ G. Gu, B. Zheng, W. Q. Han, S. Roth, J. Liu, Nano Letters, 2002, 2, 849
- ²⁸ Y. Li, Y. Bando, D. Golberg, Adv. Mater., **2003**, 15, 1294
- ²⁹ M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, J. C. Bernéde, E. El Idrissi, E. Benseddik, A. Kachouane, *Thin Solid* Films, 2000, 358, 40

III. Techniques expérimentales

III.1. Techniques de synthèse

III.1.a. Reflux

La synthèse sous reflux est une méthode simple à mettre en œuvre qui permet de chauffer une solution sous agitation à pression ambiante. Les vapeurs formées sont recondensées à l'aide d'un réfrigérant (Figure 26).



Figure 26 : Schéma annoté d'un montage de synthèse sous reflux

III.1.a. Autoclave

Typiquement, un autoclave est un réacteur fermé pouvant supporter une certaine pression interne. Dans ces conditions, les réactivités sont modifiées. Par exemple, dans le cas de l'eau, lorsque la pression augmente, la constante de dissociation de l'eau en ions H^+ et OH^- diminue, c'est-à-dire que les quantités de ces ions augmentent.

Nous avons utilisés les autoclaves décrits ci-dessous :

- Autoclave "classique" : le milieu réactionnel est placé dans un réacteur en téflon. Celui-ci est introduit dans un réacteur métallique fermé. L'ensemble est placé dans une étuve à la température désirée. Malgré son utilisation simple, ce type d'autoclave présente trois inconvénients principaux : l'équilibre thermique est atteint lentement à cause du téflon, le milieu réactionnel n'est pas agité, et la température et la pression ne sont pas contrôlées au cours de la réaction.
- Autoclave automatisé : ici, le mélange réactionnel est introduit dans un réacteur métallique avec ou sans gaine en téflon. L'ensemble est placé dans un socle chauffant dont la température est programmée au moyen d'une unité de contrôle (Figure 27). La température et la pression sont contrôlées respectivement par un thermocouple et un

baromètre. Le milieu réactionnel est agité à l'aide d'un agitateur mécanique dont la vitesse est réglable.



Figure 27 : Autoclave automatisé avec le socle chauffant et l'unité de programmation de la température

• Autoclave sous chauffage microonde : enfin, il est possible de placer le mélange réactionnel dans un autoclave en téflon, qui est ensuite placé dans un four à microondes. La température est vérifiée au moyen d'une fibre optique protégée par un puits de saphir, la pression grâce à un détecteur relié au réacteur, et l'agitation est assurée par un barreau aimanté. L'ensemble est contrôlé grâce à un ordinateur.

Il est important de remarquer que parmi ces trois types d'autoclave, l'utilisation d'un four à microondes représente une grosse différence par rapport aux autres. En effet, dans le cas de l'autoclave classique et de l'autoclave automatisé, le chauffage provient d'une source résistive et parvient au milieu réactionnel par diffusion au travers des parois du réacteur. Dans le cas du chauffage par microonde, le chauffage provient des pertes diélectriques induites par une onde électromagnétique. Cette conversion énergétique vient du déphasage entre le champ électrique et les moments dipolaires des porteurs de charge répartis dans tout le volume du milieu réactionnel. Le chauffage se fait donc simultanément sur l'ensemble du volume réactionnel et non pas par les parois, ce qui permet de s'affranchir des effets de bord. Associé à des puissances de l'ordre du mégawatt, ceci permet des montées en température très rapides.

III.2. Appareillage de caractérisation

III.2.a. Diffraction des rayons x sur poudre

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation macroscopique, nondestructive et facile à mettre en œuvre. Elle fournit des informations sur la cristallinité des matériaux. Elle est basée sur la loi de Bragg, qui explique que la différence de marche optique entre les ondes diffusées par deux plans consécutifs est un multiple entier de la longueur d'onde :

$$2dsin\theta = n\lambda$$

où d représente la distance interréticulaire, θ l'angle d'incidence des rayons X, n un nombre entier et λ la longueur d'onde du rayon incident.



Figure 28 : Représentation géométrique expliquant la loi de Bragg

Au cours de cette thèse, plusieurs appareils de mesures de diffractogrammes RX ont été utilisés : Siemens D500 une cathode de cobalt (λ =1,789Å), Siemens D5000 et Bruker D8 avec des cathodes de cuivre (λ =1,541Å).

III.2.b. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Un appareil (Figure 29) se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données.



Figure 29 : Appareil d'analyses thermogravimétriques et son ordinateur de contrôle

Dans le cas du SDT Q600 de TA Instruments, une nacelle vide en plus permet, de calculer une courbe d'analyse thermique différentielle, par différence de température entre les deux nacelles. Aussi, pour ce type de mesures, il est nécessaire de réaliser une mesure à vide, servant de blanc de mesure, afin de compenser les effets de la variation de la poussée d'Archimède au cours du chauffage.

Dans le travail de cette thèse, cette technique a surtout été utilisée afin de quantifier l'eau et les résidus organiques pouvant rester à la surface de particules d'oxyde de tungstène, ainsi que pour effectuer l'oxydation de l'aluminium.

III.2.c. Microscopie électronique

L'observation d'échantillons par microscopie électronique permet de déterminer la taille et la morphologie de particules. Deux types de microscopie électronique ont été utilisés, la microscopie électronique en balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET). Ces techniques permettent l'observation d'échantillons à forts grossissements, nettement supérieurs aux grossissements atteignables par microscopie optique. Dans les deux cas, le principe repose sur le bombardement d'un échantillon par un faisceau d'électrons, mais la reconstruction de l'image change en fonction de l'appareillage (Figure 30). Dans le cas du MEB, l'image est reconstruite à partir des électrons rétrodiffusés ou des électrons secondaires détectés au fur et à mesure du balayage du faisceau d'électrons sur l'échantillon. Dans le cas du MET, l'image est formée par les électrons diffusés au travers de l'échantillon, au moyen d'un écran fluorescent ou d'une caméra CCD.



Figure 30 : Schéma représentant les différents éléments de microscopes électronique en transmission (gauche) et en balayage (droite)

Au cours de cette thèse, les microscopes utilisés sont un JEOL 6700F équipé d'un module d'analyse élémentaire par EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) pour la microscopie électronique en balayage, et un TOPCON EM-002B pour la microscopie électronique en transmission.

III.2.d. Mesure de surface spécifique par BET

Dans le cas de la sorptométrie, la surface spécifique d'une poudre est déduite de l'isotherme d'adsorption de l'azote à l'aide de l'équation de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Les échantillons, dégazés in-situ à 110 °C, sont mesurés à la température de l'azote liquide, avec l'azote comme molécule sonde. Par la suite, il est possible de calculer la taille des particules à partir de la connaissance de leur morphologie. Ainsi, pour des particules sphériques, on a :

$$D = \frac{6000}{\rho S}$$

avec D le diamètre équivalent en nanomètres, ρ la masse volumique en g.cm⁻³ et S la surface spécifique en m²/g.

L'appareil utilisé au cours de cette thèse est un Sorpty 1750 de CE Instruments.

III.2.e. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectroscopique qui étudie la réponse de composés à une excitation infrarouge allant de 4000 à 400 cm⁻¹. En observant la quantité d'énergie absorbée par un échantillon, il est possible de mettre en évidence les fréquences de résonances des diverses vibrations ayant lieu au sein des molécules le constituant, comme l'étirement d'une liaison, et donc d'identifier le composé. L'utilisation d'un interféromètre permet en une seule mesure d'obtenir un interférogramme qui, grâce à une transformée de Fourier, donne un spectre complet (Figure 31). Les mesures sont donc nettement accélérées.

Fourier-Transform IR spectroscopy



Figure 31 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Ces mesures sont typiquement réalisées sur des échantillons mélangés avec un sel ne donnant pas de signal dans la gamme de nombre d'onde étudiés, généralement du KBr. Cependant, il est possible de faire des mesures sur des échantillons liquides avec l'utilisation d'un module de réflexion totale atténuée. Dans ce cas-ci, l'échantillon est placé sur un cristal avec un grand indice de réfraction, et le laser est réfléchi sur la surface interne du cristal en contact avec l'échantillon.

III.3. Caractérisation des mélanges thermites

III.3.a. Caméra à résolution temporelle

L'utilisation d'une caméra ultrarapide (Figure 32) permet d'observer des phénomènes très rapides avec une précision temporelle pouvant aller jusqu'à la microseconde. Ainsi, ce type de caméra est idéal pour observer une combustion et en déterminer la vitesse de propagation. Par ailleurs, il est possible de l'utiliser dans différentes configurations :

- Sur des comprimés, typiquement avec une initiation par un laser CO₂, où la compression devra alors être bien contrôlée, puisque le taux de compression joue un rôle important ;
- Sur une trainée de poudre, avec généralement une initiation par un allumeur piézoélectrique, où les résultats peuvent avoir une grande marge d'erreur.



Figure 32 : Caméra ultrarapide Photron FastCam APX RS

Bien que ce soit toujours la vitesse de combustion qui soit mesurée, les valeurs déterminées par ces deux méthodes donnent des résultats pouvant varier de deux ordres de grandeur.

III.3.b. Cellule de pression

La mesure de la pression engendrée par une réaction, et de la vitesse à laquelle cette pression se crée, est aussi un indicateur de la puissance d'une réaction de combustion. On trouve ainsi, parmi les méthodes de caractérisation des thermites, la cellule de pression (Figure 33). Le principe d'une telle mesure est de réaliser une réaction dans un milieu fermé et de mesurer les variations de la pression au cours de la réaction. Dans le cas de réactions thermites, où les réactifs et les produits sont en phases condensées, ceci se justifie par le passage de certaines espèces à l'état gazeux au cours de la réaction.



Figure 33 : Représentation d'une cellule de pression avec les différents éléments la constituant : 1 laser, 2 échantillon, 3 capteur de pression, 4 fibre optique

Cependant, ces résultats peuvent s'avérer trompeurs. En effet, une mesure de pression sur une nanothermite formée avec un oxyde hydraté aboutira à de plus grandes valeurs, à cause de la vaporisation de l'eau.

III.3.c. Tests de sécurité : mouton de choc, friction et étincelle

En outre, il existe plusieurs méthodes de caractérisation visant à quantifier le risque à la manipulation et au stockage des poudres. Les trois principales caractérisations de ce type sont les suivantes :

- Résistance au choc : un poids de 2,5 kg est lâché sur la poudre d'une hauteur connue afin de déterminer le DH50 (drop height at 50% reaction probability), c'est-à-dire la hauteur à partir de laquelle il faut lâcher le poids pour avoir une probabilité de 50% que la réaction démarre.
- Résistance à la friction : dans la méthode la plus utilisée, un échantillon est placé sur une plaque métallique, et une roue métallique placée devant l'échantillon appuie sur la plaque avec une pression contrôlée par une presse hydraulique. La plaque métallique est légèrement déplacée, afin de forcer l'échantillon entre la plaque et la roue. La valeur déterminée est le poids équivalent pour lequel un événement explosif a lieu dans un cas sur deux.
- Résistance à une décharge électrostatique : l'échantillon est soumis à une décharge électrostatique pouvant aller jusqu'à 1 J et, encore une fois, l'énergie pour laquelle un phénomène explosif a lieu une fois sur deux est déterminée. Sachant qu'une décharge électrostatique provenant d'une personne est généralement inférieure à 0,1 J, ceci permet bel et bien de déterminer si la manipulation de la poudre représente un risque.

La détermination de ces valeurs, où un événement peut survenir une fois sur deux, se fait par analyse de Bruceton, simple à mettre en œuvre, ou par test de Neyer, optimisé mais nécessitant un ordinateur pour calculer les valeurs à essayer.

IV. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre II.4 qu'il existe de nombreuses méthodes de synthèse qui permettent d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de tungstène. Les applications typiques de cet oxyde concernant le photochromisme et l'électrochromisme font qu'il est souvent synthétisé sous forme de couche mince. Les synthèses de poudres sont développées pour les applications catalytiques, mais contiennent souvent des impuretés organiques. Dans tous les cas, les tailles obtenues sont supérieures à 30 nm.

Ainsi, dans ce chapitre, nous allons présenter plusieurs des synthèses réalisées au cours de cette thèse dans le but d'obtenir des poudres de nanoparticules de trioxyde de tungstène non-agglomérées, monodisperses de taille inférieure à 20 nm et dépourvues d'impuretés organiques. L'accent est mis sur la synthèse sol-gel non hydrolytique, du fait qu'elle a donné les meilleurs résultats. Elle a été mise en œuvre avec divers appareillages, afin de trouver les meilleures conditions de synthèses. Puis nous décrirons les autres méthodes employées, bien que les résultats n'aient pas toujours été concluants, mais qui représentent tout de même des méthodes alternatives, voire nouvelles, pour obtenir l'oxyde de tungstène. Enfin, nous étudierons la structure des composés obtenus par affinement de structure.

IV.1. Réactions sol-gel non hydrolytiques

IV.1.a. Principe de la réaction

Les réactions sol-gel non hydrolytiques sont un ensemble de réactions qui peuvent avoir lieu entre un précurseur métallique et une molécule organique, dans un milieu non aqueux. Elles conduisent à la formation d'oxydes. Le précurseur métallique se présente généralement sous la forme d'un chlorure ou d'un alkoxyde, et la molécule organique, qui sert de donneur d'oxygène, doit porter une fonction réactive contenant un atome d'oxygène, tel que l'alcool, l'éther, la cétone ou encore l'aldéhyde¹.

De même que pour les réactions sol gel « classiques » c'est-à-dire hydrolytiques, la réaction se déroule en deux étapes majeures. Tout d'abord, le précurseur métallique, en particulier lorsqu'il s'agit d'un chlorure, va être activé par une réaction d'alcoolyse avec le donneur d'oxygène organique. Cette étape correspond à l'hydrolyse dans le cas des réactions hydrolytiques. Ensuite, comme pour les réactions sol gel classiques, une réaction de condensation permet la formation de ponts oxo entre deux atomes métalliques¹.

Comme le montre les nombreux travaux dans la littérature scientifique, ce type de réactions présente plusieurs avantages par rapport aux réactions sol gel hydrolytiques. En effet, il est possible de contrôler bon nombre de paramètres : les espèces chimiques utilisées, les concentrations des réactifs, la température ou encore la durée². Par ailleurs, il a été montré que ce type de réactions permet aussi d'obtenir des structures cristallines souvent mieux définies que dans le cas des réactions hydrolytiques sans avoir à réaliser de traitement thermique,

notamment dans le cas de l'oxyde de titane où la variation des divers paramètres permet d'obtenir des particules sous forme d'anatase ou de brookite¹.

Un cas particulier de réaction sol gel non hydrolytique qui a été étudié dans la littérature scientifique est celui qui utilise l'alcool benzylique aussi bien comme donneur d'oxygène que comme solvant. Niederberger et al. ont montré qu'il est alors possible de former des nanoparticules d'oxydes de nombreux métaux, y compris de tungstène, dans des conditions de réactions relativement douces^{3,4,5,6}. Ces travaux ont été repris pour diverses synthèses basées sur le même principe^{7,8,9,10}.

Cependant, il est important de noter que ce type de réactions peut conduire à plusieurs produits secondaires. La Figure 34 présente la réaction entre l'hexachlorure de tungstène et l'alcool benzylique, correspondant à la réaction majoritairement utilisée lors de ce travail de thèse. Quatre produits secondaires se distinguent alors : le chlorure de benzyle (1b et 2b), l'éther de dibenzyle (2a), l'acide chlorhydrique (1a et 2b lorsque R représente un atome d'hydrogène) ou encore l'eau (2a lorsque R représente un atome d'hydrogène).





Figure 34 : Mécanisme réactionnel attendu de la réaction entre l'hexachlorure de tungstène et l'alcool benzylique

Comme nous allons le présenter dans la suite de ce chapitre, la structure et la morphologie des particules obtenues dépendent des traitements subis par le mélange. Ainsi, cette synthèse a été étudiée en faisant varier différents paramètres, notamment l'appareillage, la température, et la concentrations, de manière à sélectionner les conditions permettant d'obtenir les particules les plus petites.

D'une façon générale, les synthèses se font de la façon suivante : une certaine quantité d'hexachlorure de tungstène est pesée sous argon puis dissoute dans un certain volume d'alcool benzylique à l'aide d'un barreau aimanté et d'une plaque d'agitation magnétique, le tout en milieu fermé. Lorsque le mélange réactionnel vire au bleu, le barreau aimanté est

retiré, le mélange est transféré dans un réacteur, et le programme de chauffe est lancé. Puis, après équilibrage à température ambiante, le milieu est centrifugé et lavé plusieurs fois à l'éthanol. Enfin, l'ensemble est séché à 50°C pendant une nuit. La poudre résultante est broyée avant d'être caractérisée.

IV.1.b. Réactions à température ambiante

La réaction entre l'alcool benzylique et l'hexachlorure de tungstène a été étudiée à température ambiante. Dans ce cas, le mélange réactionnel a été laissé pendant une semaine à température ambiante dans un milieu fermé. Aussi, après lavage, la poudre résultante n'a pas été séchée à 50 °C, mais l'éthanol a été évaporé à température ambiante.



Figure 35 : Diffractogramme RX de la poudre obtenue par synthèse sol-gel non hydrolytique à température ambiante sur une semaine pour 0,05 mol/L

Le diffractogramme de la poudre obtenue (Figure 35) montre une structure d'hydrotungstite $H_2O.H_2WO_4$ tel que décrit dans la fiche JCPDS 18-1420.



Figure 36 : Clichés MEB de la poudre obtenue par synthèse sol-gel non hydrolytique à température ambiante sur une semaine

L'observation au MEB (Figure 36) montre que les particules obtenues ont des structures tubulaires. Elles semblent être formées d'un assemblage de plaquettes d'une trentaine de nanomètres de diamètre sur quelques nanomètres d'épaisseur. Ces structures sont reproductibles sur plusieurs synthèses.



Figure 37 : Clichés MEB des échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique à température ambiante avec ajout d'EDTA (gauche) ou après sonication (droite)

Cependant, les tentatives de dispersion des particules primaires se sont révélées infructueuses, que ce soit par modification de la durée de synthèse, par ajout d'un ligand, ou encore par sonication avec une sonde à ultrasons (Figure 37).

IV.1.c. Réactions sous reflux

Sachant que la plupart des appareils utilisés sont fermés, et voient donc la formation de pression autogène lors de la réaction, la synthèse sol gel non hydrolytique a été étudiée en ballon, sous reflux, afin de déterminer l'importance de la pression autogène.



Figure 38 : Clichés MEB des échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique à 0,05 mol/L à 150 °C (gauche) et 200 °C (droite) en 1 h



Figure 39 : Diffractogramme RX des échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique à 0,05 mol/L à 150 °C (gauche) et 200 °C (droite) en 1 h

La première constatation visible est l'évolution de la morphologie. En effet, les particules obtenues sont des plaquettes pour les synthèses réalisées à des températures jusqu'à 150 °C, alors qu'à 200 °C ce sont des particules agglomérées (Figure 38). La diffraction de RX (Figure 39) montre qu'à 150 °C, la poudre a une structure tungstite, et qu'à 200 °C, le produit est constitué de plusieurs phases, une phase tungstite et une phase attribuée à de l'oxyde de tungstène cubique.





Figure 40 : Clichés MEB des échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique à 0,05 mol/L à 200 °C sur diverses durées de synthèse

La variation de la durée de synthèse, de 3 min à 5 h, ne montre pas de différences en termes de taille des particules obtenues (Figure 40).





Figure 41 : Clichés MEB des échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique à diverses concentrations à 200 °C pendant 1 h

Aussi, l'augmentation de la concentration de 0,025 à 0,25 mol/L conduit à une diminution de la taille des particules (Figure 41). Pour une concentration de 0,5 mol/L, la réaction s'emballe et l'ensemble du milieu réactionnel polymérise. Cette polymérisation est attribuée à une réaction en chaîne de type Friedel Crafts qui, dans le cas du chlorure de benzyle, peut être catalysée par divers chlorures métalliques, y compris le chlorure de tungstène¹¹. Il est possible de récupérer l'oxyde de tungstène pris dans le polymère formé, par lavages au THF, mais les particules résultantes sont alors très agglomérées (Figure 41).

IV.1.d. Réactions en autoclave "classique"

L'étude de la réaction sol-gel non hydrolytique a aussi été réalisée dans des réacteurs sous pression, notamment un autoclave teflonné qui par la suite a été placé à l'étuve.



Figure 42 : Clichés MEB de la poudre obtenue par synthèse sol gel non hydrolytique à 0,05 mol/L, à 100 °C pendant 48 h, dans un autoclave "classique"

L'observation au MEB de cet échantillon (Figure 42) montre que la forme des particules obtenues s'apparente à des cubes d'environ 100 nm de côté.



Figure 43 : Diffractogramme RX de la poudre obtenue par synthèse sol gel non hydrolytique à 0,05 mol/L, à 100 °C pendant 48 h, dans un autoclave "classique"

Par ailleurs, la diffraction des rayons X (Figure 43) montre que la poudre obtenue est cristallisée sous la forme de tungstite $WO_3.H_2O$, selon la fiche cristallographique 4-367. Toutes les synthèses réalisées par cette voie de synthèse ont donné un diffractogramme équivalent.



Figure 44 : Clichés MEB des échantillons obtenus par synthèses sol gel non hydrolytique à 0,05 mol/L, à 100 °C pendant 16 h (gauche) et 72 h (droite), dans un autoclave "classique"

La variation de la durée du traitement thermique, de 16 h à 72 h, ne montre que des variations de l'état d'agglomération par rapport à celui de l'échantillon synthétisé en 48 h, c'est-à-dire

que les particules ont des tailles d'environ 100 nm mais qu'elles sont recouvertes d'une couche de résidus organiques (Figure 44).



Figure 45 : Cliché MEB de la poudre obtenue par synthèse sol gel non hydrolytique à 0,05 mol/L, à 180 °C pendant 48 h, dans un autoclave "classique"

L'augmentation de la température de synthèse jusqu'à 180 °C montre une perte de la forme carrée des particules (Figure 45). Cependant, la taille globale des particules ne diminue pas.



Figure 46 : Clichés MEB des poudres obtenues par synthèses sol gel non hydrolytique à 0,0125 (gauche) et 0,075 mol/L (droite), à 100 °C pendant 48 h, dans un autoclave "classique"

La variation de la concentration de 0,0125 à 0,075 mol/L montre que pour de faibles concentrations, les particules obtenues sont plus petites mais aussi plus agglomérées. De plus, les quantités obtenues sont très faibles. Pour une concentration de 0,075 mol/L, les particules ont la même forme qu'à 0,05 mol/L mais sont légèrement plus grandes (Figure 46).



Figure 47 : Cliché MEB de la poudre obtenue par synthèse sol gel non hydrolytique sur des quantités cinq fois supérieures, à 0,05 mol/L, à 100 °C pendant 48 h, dans un autoclave "classique"

Aussi, une synthèse sur de plus grandes quantités, c'est-à-dire à partir d'un gramme de WCl_6 dans 50 mL d'alcool benzylique, donne des particules bien plus grosses mais avec des morphologies plus carrées (Figure 47).



Figure 48 : Clichés MEB des échantillons obtenus à 0,05 mol/L, à 100 °C pendant 48 h, dans un autoclave "classique" dans l'éthanol (gauche) et dans le toluène (droite)

Par ailleurs, il a été vérifié que d'autres solvants tels l'éthanol et le toluène ne permettaient pas d'obtenir de nanoparticules (Figure 48).



Figure 49 : Cliché MEB des poudres obtenues par synthèses sol gel non hydrolytique à 0,05 mol/L, à 100 °C pendant 48 h, dans un autoclave "classique" avec l'ajout de ligands

Enfin, comme il a été évoqué dans la bibliographie que l'ajout de ligands pouvait modifier la taille et la forme des particules^{12,13}, l'effet de certains ligands a été étudié. Les quantités utilisées ont été calculées afin d'avoir autant de fonctions chélatantes que dans les études bibliographiques. Il a ainsi été observé que l'ajout d'acide citrique ou d'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) permettait de former des particules sous forme de plaquettes, et que l'ajout de tris(2-aminoéthyl)amine augmentait l'agglomération, mais aucun de ces produits n'a permis de diminuer la taille des particules (Figure 49).

IV.1.e. Réactions en autoclave automatisé

L'autoclave automatisé permet de contrôler la température de synthèse de façon bien plus régulière qu'en autoclave "classique", tout en assurant l'agitation du milieu réactionnel comme dans les réactions sous reflux. Dans ce but, un autoclave automatisé Parr 5500, modifié pour permettre une lecture de la température au niveau de la pièce chauffante ainsi qu'à l'intérieur même du milieu réactionnel, a été utilisé. Il est important de noter qu'il existe

une différence de température entre la pièce chauffante, par rapport à laquelle la température est régulée, et le milieu réactionnel. Cette différence est due à la dissipation de chaleur et augmente pour des températures de synthèse croissantes (Figure 50). Pour des synthèses réalisées avec un palier de 30 min à la température finale, il a été vérifié que la température du milieu réactionnel atteint une température d'équilibre, inférieure de quelques degrés à celle programmée. Les températures de synthèse précisées par la suite sont celles définies par le programme de chauffe.



Figure 50 : Variation de la température du milieu réactionnel en fin de synthèse en fonction de la température programmée

Deux réacteurs sont disponibles pour ce montage : l'un de 270 mL et l'autre de 70 mL. Les deux peuvent être utilisés avec un revêtement en téflon qui, cependant, ne recouvre ni l'intérieur du couvercle ni les pièces qui trempent dans la solution (pale d'agitation et gaine du thermocouple). Sauf mention explicite, les expériences se sont faites dans le réacteur de 270 mL sans le revêtement en téflon.



Figure 51 : Diffractogrammes RX d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique à 0,05 mol/L à diverses températures en autoclave automatisé, avec en comparaison les fiches JCPDS du WO₃.H₂O (43-679), du W₁₈O₄₉ (5-392), et du WO₃ triclinique (20-1323), monoclinique (83-950) et orthorhombique (20-1324)

Le changement de structure des composés obtenus, c'est-à-dire la transition d'une structure tungstite à celle de l'oxyde de tungstène mal définie, se fait pour des températures de synthèse entre 160 et 170 °C pour une concentration de 0,05 mol/L (Figure 51), alors que dans le cas de l'autoclave « classique » seul un début de changement de structure était observé à 200 °C. L'oxyde de tungstène possédant de nombreuses structures cristallographiques proches, lorsque les diffractogrammes ont des pics larges, il est difficile de déterminer précisément la structure. Aussi, on observe encore la transition morphologique des particules, de plaquettes à particules agglomérées (Figure 52).



Figure 52 : Clichés MEB d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à 0,05 mol/L à 150 °C (haut) et 200 °C (bas) pour des vitesses de chauffe de 2 K/min (gauche) et 10 K/min (droite)

L'étude de la vitesse de chauffe montre que de 2 à 10 K/min la taille des particules obtenues ne varie pas, que ce soit pour des réactions à 150 ou à 200 °C (Figure 52). Nous pensons que ceci est dû à l'inertie thermique de la solution par rapport à la pièce chauffante, qui limite les possibilités de chauffer rapidement le milieu réactionnel.



Figure 53 : Diffractogrammes RX d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à 150 °C pour diverses concentrations

Une étude sur la variation de concentration pour des synthèses à 150 °C montre qu'il est aussi possible d'obtenir des nanoparticules petites et agglomérées à de faibles températures et de fortes concentrations (Figure 53).



Figure 54 : Diffractogrammes RX d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à 0,05 mol/L à diverses températures

Il a cependant été observé que pour des températures de synthèses supérieures à 225 °C, il y avait apparition de phases parasites (Figure 54). Celles-ci sont causées par l'appareillage, à cause de l'acide chlorhydrique qui attaque les parois métalliques du réacteur, la pale

d'agitation et la gaine du thermocouple, et sont composées essentiellement de nickel et de chrome, avec parfois du fer et du cuivre. Il est observé que plus la température de synthèse est augmentée, plus cette pollution est présente. Elle peut être mise en évidence en réalisant la diffraction de RX sur un échantillon calciné à 1000 °C (Figure 55), et peut être quantifiée par analyse EDX (energy dispersive spectroscopy). Elle est présente sur des échantillons réalisés à des températures aussi basses que 170 °C, température à partir de laquelle les poudres sont mal cristallisées.



Figure 55 : Diffractogrammes RX d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à 0,05 mol/L à diverses températures après calcination à 1000 °C

Une série d'expériences a donc été réalisée avec l'ajout d'agents chélatants avec pour but, d'une part, de limiter la pollution due à l'appareillage, et, d'autre part, de limiter la croissance des particules. Les ligands testés sont les suivants : diéthanolamine, benzylamine, décylamine, tris(2-aminoéthyl)amine, cyclohexylamine et pyridine. Aucune de ces synthèses n'a donné de résultats concluants, aussi bien du point de vue de la taille des particules que du point de vue de la pollution. La suite des expériences a donc été menée sans ligand.



Figure 56 : Clichés MEB réalisés sur des échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à 0,05 mol/L à 200 °C pour un volume de 50 mL (gauche) et de 250 mL (droite)

Cette méthode de synthèse permet également de gérer de plus grosses quantités. Ainsi, une synthèse réalisée à partir de 5 g de WCl₆ dans 250 mL de benzyle alcool, soit toujours une concentration de 0,05 mol/L, à 200 °C donne des particules semblables à celles obtenues sur de plus petites quantités (1 g dans 50 mL), c'est-à-dire des petites particules agglomérées d'oxyde de tungstène mal cristallisé. La différence de taille observée en microscopie (Figure 56) est majoritairement due à un effet d'agglomération des particules.

Ainsi, au vu de l'adaptabilité de cette méthode à de grosses quantités, cette synthèse a été utilisée afin de préparer des échantillons pour des tirs thermite. Ceux-ci requièrent des quantités de l'ordre du gramme ; une synthèse à partir de 5 g d'hexachlorure de tungstène peut théoriquement aboutir à 2,90 g de trioxyde de tungstène, et en pratique donne des quantités d'environ 2,5 g, ce qui correspond parfaitement aux quantités voulues. De plus, il est important d'assurer l'absence de résidus organiques afin, lors des tirs thermite, de ne caractériser que la réaction de l'oxyde de tungstène avec l'aluminium, et non la combustion d'un produit organique. Les poudres ont donc été soumises à un traitement thermique dans un four tubulaire avec un programme de chauffe de 10 K/min jusqu'à la température de fin de perte de masse en ATG (variable en fonction des échantillons) suivi d'un palier d'une heure. Ensuite, elles sont de nouveau soumises à une analyse thermogravimétrique pour vérifier qu'il n'y a pas de perte de masse autre qu'un peu d'eau adsorbée.



 $\label{eq:Figure 57: Diffractogrammes RX d'un échantillon obtenu par synthèse sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à 0,05 mol/L à 200 °C pour un volume de 250 mL avant et après calcination à 450 °C$

Après calcination, tous les échantillons gardent une structure mal résolue observée par diffraction de RX (Figure 57). Ceci est attribué à la pollution des échantillons par le nickel et le chrome qui empêche la croissance des cristallites. Aussi, cette pollution a été quantifiée par EDX afin de pouvoir, par la suite, formuler correctement les thermites. Aussi, l'observation en microscopie électronique (Figure 58) montre que la taille des particules est conservée après la calcination.



Figure 58 : Clichés MEB d'un échantillon obtenu par synthèse sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à 0,05 mol/L à 200 °C pour un volume de 250 mL avant et après calcination à 450 °C

Une première série d'expériences a donc été réalisée sur la variation de la température de synthèse, avec une concentration de 0,05 mol/L pour un volume réactionnel de 250 mL. Avant calcination, ces échantillons montrent des comportements thermogravimétriques similaires (Figure 59), avec une diminution de la perte de masse totale pour une augmentation de la température de synthèse, et des températures de fin de perte de masse proches. Ainsi, ces échantillons ont tous été calcinés à 450 °C.



Figure 59 : Analyses thermogravimétriques d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à 0,05 mol/L à diverses températures



Figure 60 : Clichés MEB d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à 0,05 mol/L à diverses températures après calcination à 450 °C

L'augmentation de la température de synthèse de 175 °C à 200 °C puis à 225 °C conduit à des particules de plus en plus petites (Figure 60), avec des surfaces spécifiques respectivement de 45, 67 et 99 m²/g.

Température de synthèse (°C)	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	WO ₃
175	1,75	0,44	1,17	1,34	95,29
200	1,6	0,7	3	0	94,7
225	2,16	0,95	1,82	1,35	93,72

 Table 2 : Quantités massiques relatives des oxydes polluants et de l'oxyde de tungstène en fonction de la température de synthèse (EDX)

Aussi, l'augmentation de la température de synthèse s'accompagne d'une augmentation de la pollution, comme le montre la Table 2.

Une étude a aussi été réalisée sur la diminution du volume réactionnel : tout en utilisant la même température de synthèse de 200 °C et une quantité constante de WCl₆ de départ de 5 g, le volume d'alcool benzylique utilisé est diminué de 250 à 150 puis à 50 mL, ce qui correspond à des concentrations de 0,05, 0,083 et 0,25 mol/L. Comme en témoignent les analyses thermogravimétriques des échantillons avant calcination (Figure 61), les échantillons synthétisés dans 150 et 50 mL ont des températures de fin de perte de masse plus élevée que celui obtenu dans 250 mL, et ont donc été calcinés à 525 °C.



Figure 61 : Analyses thermogravimétriques d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à partir de 5 g de WCl₆ à 200 °C pour divers volumes réactionnels


Figure 62 : Clichés MEB d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé à 200 °C à partir de 5g de WCl₆ dans divers volumes d'alcool benzylique après calcination

La diminution du volume réactionnel montre une évolution de la morphologie des particules (Figure 62). Pour de faibles volumes réactionnels, les particules se présentent sous forme de plaquettes. Cependant, les surfaces spécifiques, étant de 67, 73 et 56 m²/g pour une synthèse dans 250, 150 et 50 mL respectivement, ne montrent pas d'évolution cohérente avec cette observation.

Volume réactionnel (mL)	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	WO ₃
50	5,05	1,08	1,45	1,13	91,29
150	4,20	0,00	2,56	0,00	93,24
250	1,6	0,7	3	0	94,7

 Table 3 : Quantités massiques relatives des oxydes polluants et de l'oxyde de tungstène en fonction du volume réactionnel de la synthèse

Aussi, il est observé par EDX que plus le volume réactionnel est grand, c'est-à-dire plus le chlorure de tungstène est dilué, plus la pollution est faible.

L'obtention de plaquettes s'est révélée intéressante car il a été observé que ces échantillons, lorsqu'ils sont mis en suspension, se déposaient plus lentement que les autres. Ainsi, plusieurs synthèses dans des conditions similaires ont été réalisées : à chaque fois, pour 5 g de WCl₆ dans 50 mL d'alcool benzylique (soit une concentration de 0,25 mol/L), mais en utilisant une fois le grand autoclave sans téflon, une fois le grand autoclave avec téflon, une fois le petit autoclave sans téflon et une fois le petit autoclave avec téflon.

L'analyse thermogravimétrique de ces échantillons (Figure 63) montre que l'utilisation du revêtement en téflon permet de diminuer la quantité de résidus organiques. De plus, il est observé que la fin de perte de masse se fait aux alentours de 500 °C pour ces échantillons sauf dans le cas du petit autoclave avec le revêtement en téflon, où elle est alors de 400 °C. Les calcinations ont été faites en accord avec ces températures.



Figure 63 : Analyses thermogravimétriques d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé pour 5 g de WCl₆ dans 50 mL d'alcool benzylique à 200 °C pour divers réacteurs



Figure 64 : Clichés MEB des échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé pour 5 g de WCl₆ dans 50 mL d'alcool benzylique à 200 °C dans le grand (haut) et le petit (bas) autoclave, sans (gauche) et avec (droite) le revêtement en téflon

Les observations en microscopie électronique (Figure 64) montrent qu'hormis l'agglomération plus marquée dans le cas du petit autoclave sans téflon, ces échantillons sont similaires, c'est-à-dire constitués de particules de tailles comprises entre 20 et 50 nm sans morphologie particulière. Ainsi, nous n'avons pas réussi à reproduire la synthèse des plaquettes. De plus, malgré la similarité des morphologies observée en microscopie, les surfaces spécifiques de ces échantillons se sont révélées variables (Table 4).

Surfaces	Grand	Petit
spécifiques (m ² /g)	autoclave	autoclave
Sans téflon	67	67
Avec téflon	45	81

Table 4 : Surfaces spécifiques d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé pour 5 g de WCl₆ dans 50 mL d'alcool benzylique à 200 °C pour divers réacteurs

	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	WO ₃
Grand autoclave sans téflon	5,19	0,94	1,62	0,00	92,25
Grand autoclave avec téflon	2,24	0,43	0,61	0,00	96,72
Petit autoclave sans téflon	3,07	0,73	1,62	0,00	94,58
Petit autoclave avec téflon	2,96	0,88	0,77	0,00	95,39

 Table 5 : Quantités massiques relatives des oxydes polluants et de l'oxyde de tungstène en fonction du réacteur utilisé

Par ailleurs, les analyses EDX (Table 5) montrent d'une part que l'utilisation du revêtement en téflon permet de limiter la quantité d'impuretés sans toutefois l'éliminer et d'autre part que l'utilisation du petit autoclave ne change que peu leur quantité.

IV.1.f. Réactions sous microondes

Le chauffage par microondes pour des synthèses inorganiques est utilisé depuis la fin des années 1990 pour des synthèses hydrothermales^{14,15,16} ainsi que pour des synthèses solvothermales^{17,18}, y compris pour les synthèses sol-gel non hydrolytiques à base d'alcool benzylique ^{7,19}. Il permet d'atteindre rapidement de hautes températures de synthèse. De plus, un tel mode de chauffage permet de s'affranchir d'effets de diffusion de la chaleur au travers d'une surface, tel qu'il en est le cas dans les autres méthodes de synthèse sol-gel non hydrolytiques utilisées.

L'appareil utilisé pour ces synthèses est un four multimode Mars Synthesis. Il permet de réaliser des synthèses dans des autoclaves en téflon avec un contrôle précis de la température, ainsi que la mesure in situ de la pression. En effet, la température est mesurée par une sonde en fibre optique dans une cuve d'immersion en sapphire qui trempe dans le milieu réactionnel, et la pression est mesurée par un détecteur directement relié au réacteur. Les limitations principales de cette méthode sont les suivantes :

- Le fait que l'autoclave utilisé soit en teflon limite la température maximale opérationnelle à 200 °C ;
- Le volume du réacteur, d'environ 70 mL, impose de réaliser des synthèses à des concentrations de 0,25 mol/L (5 g de WCl₆ dans 50 mL) pour obtenir des quantités suffisantes pour faire des tests thermite.

Une première expérience servant de test a été réalisée avec un programme de chauffe constitué d'une montée en 5 min jusqu'à 150 °C et d'un palier de 5 min, pour une concentration de 0,05 mol/L. La poudre obtenue est cristallisée sous forme de tungstite, avec des tailles de particules d'un peu moins de 100 nm (Figure 65).



Figure 65 : Diffractogramme RX (gauche) et cliché MEB (droite) de l'échantillon obtenu par synthèse solgel non hydrolytique par chauffage microonde à 0,05 mol/L à 150 °C

Par la suite, les expériences se sont essentiellement articulées autour de 3 programmes de chauffe de durées variées.

- Le premier, servant de point de comparaison avec les synthèses en autoclave automatisé, est constitué d'une rampe en température jusqu'à 185 °C en 30 min puis d'un palier de 10 min.
- Le deuxième, intermédiaire, est constitué d'une rampe de 5 min jusqu'à 200 °C et d'un palier de 5 min.
- Enfin, le troisième programme n'est qu'une rampe en température jusqu'à 200 °C, sans palier.

Ils seront par la suite appelés, respectivement, programme 1, 2, et 3 (Figure 66). Un ordinateur contrôle le chauffage afin de s'approcher de ce qui a été programmé. Cependant, il se fait par étapes, et sur des programmes courts (programme 3) ressemble plus à une série de paliers. Sur un programme long (programme 1), le chauffage est relativement linéaire.



Figure 66 : Variation de la température et de la pression lors de synthèses sol-gel non hydrolytique en chauffage microonde à 0,25mol/L pour divers programmes de chauffe



Figure 67 : Diffractogrammes RX d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en chauffage microonde pour diverses concentrations et divers programmes de chauffe



Figure 68 : Clichés MEB d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique en chauffage microonde pour des concentrations de 0,05 mol/L (gauche) et 0,25 mol/L (droite) et les programmes de chauffe 1 (haut), 2 (milieu) et 3 (bas)

La Figure 67 montre les diffractogrammes RX obtenus pour les trois programmes de chauffe pour des concentrations de 0,05 et 0,25 mol/L. Elle montre que la concentration joue sur la structure cristalline des composés alors que les différents programmes de chauffe n'influencent que peu la structure des poudres obtenues. Ainsi, pour des concentrations de 0,05 mol/L, les poudres sont formées d'oxyde de tungstène cubique, avec un épaulement marqué dans le cas du programme rapide, marquant le début d'une transition vers l'oxyde de tungstène mal cristallisé, obtenu pour toutes les synthèses à 0,25 mol/L. Par ailleurs, l'observation de ces mêmes poudres en microscopie électronique en balayage (Figure 68) montre que la taille des particules dépend du programme de chauffe mais pas de la concentration : plus le programme de chauffe est rapide, plus les particules obtenues sont petites.

La synthèse rapide à 0,25 mol/L a été reproduite une douzaine de fois, et bien que reproductible dans l'ensemble, à deux reprises la réaction s'est emballée en conduisant à une polymérisation du milieu réactionnel. Ainsi, des programmes de chauffe plus rapides n'ont pas été essayés.

Des calcinations ont été effectuées sur les échantillons obtenus à forte concentration (0,25 mol/L). Il a tout de suite été observé que dans le cas du chauffage par microondes, et donc en l'absence de polluants comme le nickel et le chrome, la calcination jouait un rôle bien plus important. En effet, les échantillons obtenus en autoclave automatisé conduisaient encore à des échantillons dont les diffractogrammes RX étaient mal résolus après une calcination à 525 °C en chauffant à 10 K/min, alors que dès le premier essai de calcination sur échantillon réalisé en microonde, sur un programme de durée moyenne (5 min de chauffe jusqu'à 200 °C, puis un palier de 5 min), une calcination à 500 °C en chauffant à 10 K/min conduit à une structure monoclinique bien résolue.



Figure 69 : Diffractogrammes RX d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique à 0,25 mol/L à 200 °C en autoclave automatisé et en autoclave au microonde avant et après calcination à 500 °C avec chauffage à 10 K/min



Figure 70 : Clichés MEB d'échantillons obtenus par synthèse sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde à 0,25 mol/L pour un programme de chauffe de durée moyenne avant et après différentes calcinations à 500 °C

De plus, les observations par microscopie électronique (Figure 70) montrent qu'une calcination rapide conduit à une croissance des particules, alors qu'une calcination lente conduit à des particules de tailles proches de celles observées avant calcination. Ceci a été attribué à des effets de surchauffes localisées causées par les résidus organiques en train de brûler. Aussi, cette étude a motivé des analyses thermogravimétriques avec des vitesses de chauffe différentes (Figure 71), et nous a permis de mettre en évidence les effets cinétiques des mesures ATG. Ainsi, par la suite, les calcinations ont été effectuées à 1 K/min.



Figure 71 : Analyses thermogravimétriques à différentes vitesses de chauffe d'un échantillon obtenu par synthèse sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde à 0,25 mol/L pour un programme de chauffe de durée moyenne

Au vu de l'importance de la calcination dans ces synthèses, nous avons réalisé une étude de l'évolution de la taille et de la cristallinité des échantillons en fonction de la température de calcination. Cette étude a été faite sur des échantillons obtenus avec un programme rapide à 0,25 mol/L, car ce sont ceux qui conduisent aux plus petites particules avant calcination. Aussi, cette étude a été menée en utilisant deux types de lavages d'échantillons : une fois en lavant avec l'éthanol, comme pour toutes les méthodes de synthèses précédentes, et une fois en lavant avec du tétrahydrofurane. En effet, bien que plus toxique, le THF est un excellent solvant pour les polymères et, au vu des cas de polymérisation rencontrés quelques fois, il est probable que les résidus organiques restants après les lavages à l'éthanol soient formés de dimères ou trimères benzyliques. De plus, il a été observé qu'en lavant les échantillons à l'éthanol, la quantité de résidus organiques est variable, alors qu'en lavant au THF il est possible d'obtenir des échantillons contenant très peu de résidus organiques (Figure 72).



Figure 72 : Analyses thermogravimétriques à 5 K/min d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde à 0,25 mol/L pour un programme de chauffe rapide lavés à l'éthanol et au THF



Figure 73 : Clichés MEB d'échantillons obtenu par synthèses sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde à 0,25 mol/L pour un programme de chauffe rapide et lavés à l'éthanol pour différentes températures de calcination



Figure 74 : Clichés MEB d'échantillons obtenu par synthèses sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde à 0,25 mol/L pour un programme de chauffe rapide et lavés au THF pour différentes températures de calcination



Figure 75 : Variation de la surface spécifique d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytiques par chauffage microonde à 0,25 mol/L pour un programme de chauffe rapide

Les mesures par BET de surface spécifique (Figure 75) confirment ce qui est observé en microscopie électronique (Figure 73, Figure 74), c'est-à-dire que la taille des particules augmente à partir d'une certaine température, mais que cette température de transition dépend de la technique de lavage des échantillons. Les échantillons lavés à l'éthanol subissent des effets de frittage à partir de 400 °C, alors que pour les échantillons lavés au THF, ces effets sont visibles à partir de 350 °C. De plus, la diffraction des RX (Figure 76, Figure 77) montre que cette augmentation de taille de particules s'accompagne d'une augmentation de la cristallinité des échantillons.



Figure 76 : Diffractogrammes RX d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde à 0,25 mol/L pour un programme de chauffe rapide et lavés à l'éthanol en fonction de la température de calcination



Figure 77 : Diffractogrammes RX d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde à 0,25 mol/L pour un programme de chauffe rapide et lavés au THF en fonction de la température de calcination

Aussi, il a bien été vérifié qu'après ces calcinations, il ne reste pas de résidus organiques (Figure 78). Il a été remarqué cependant que les échantillons calcinés à de plus basses températures, et donc ceux présentant une grande surface spécifique, adsorbent plus d'eau que ceux calcinés à de plus hautes températures.



Figure 78 : Analyses thermogravimétriques d'échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde à 0,25 mol/L pour un programme de chauffe rapide lavés à l'éthanol et au THF avant et après calcinations à basse et haute température

IV.1.g. Etude du mécanisme réactionnel

Au vu des problèmes de polymérisation du milieu réactionnel qui sont survenus à plusieurs occasions, ainsi que dans le but de pouvoir mieux laver les échantillons obtenus, nous avons voulu déterminer la nature des produits secondaires de réaction. Ainsi, des mesures de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier, avec un module de réflexion totale atténuée, sur les surnageants de première centrifugation, ont été effectuées afin de déterminer le mécanisme réactionnel. Cette étude a été réalisée pour des échantillons obtenus par chauffage en microonde, à forte concentration afin de mieux détecter les produits secondaires.

Deux comportements sont observés pour les surnageants : dans le cas de réactions à faibles températures de synthèse, ou plus généralement lorsque la poudre synthétisée est de la tungstite, le surnageant se compose d'une phase unique, alors que les synthèses qui engendrent des poudres dont les structures sont mal résolues se composent de deux phases.



Figure 79 : Spectres infrarouge des premiers surnageants de centrifugation pour des échantillons obtenus par synthèses sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde à 0,25 mol/L à 150 et 200 °C

Les spectres FTIR (Figure 79) montrent que, pour une synthèse à 150 °C le surnageant est composé essentiellement d'alcool benzylique, avec un peu de chlorure de benzyle ainsi que d'éther dibenzylique. Dans le cas de synthèses à 200 °C, la phase légère se compose d'eau et la phase lourde correspond à un mélange d'alcool benzylique et d'éther dibenzylique, avec encore des traces de chlorure de benzyle.



Figure 80 : Mécanisme réactionnel attendu de la réaction entre l'hexachlorure de tungstène et l'alcool benzylique

Ainsi, il n'est pas possible de trancher quant au mécanisme réactionnel (Figure 80). La présence d'eau (phase légère à haute température ou au sein de la tungstite à basse température) témoigne d'une première étape de type 1b, alors que la présence d'éther dibenzylique témoigne de l'étape 1a. Aussi, lors de la dissolution du WCl₆ dans l'alcool benzylique, une odeur d'acide chlorhydrique est détectée, ce qui tendrait à indiquer le chemin 1a, alors que la possibilité de polymérisation tend plutôt vers 1b.

Par ailleurs, l'augmentation de pression mesurée à partir de 160 °C (Figure 66) est attribuée à la présence de chlorure de benzyle, alors que la plus forte présence d'eau et d'éther dibenzylique pour des synthèses à 200 °C est attribuée à une déshydratation intermoléculaire de l'alcool benzylique.

IV.2. Autres types de synthèse utilisés

IV.2.a. Décomposition du paratungstate d'ammonium dans l'acide

Cette synthèse, présentée dans les travaux de Perry et al.²⁰ présente l'avantage d'être simple à mettre en place et ne nécessite que des produits relativement courants. Ainsi, les synthèses de trioxyde de tungstène ont commencé par cette voie.

Telle que décrite dans la littérature, elle consiste à décomposer du paratungstate d'ammonium $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}.nH_2O$ dans de l'acide chlorhydrique HCl concentré à 37%, puis de précipiter l'ensemble avec de l'eau, à raison de 35 mg de paratungstate d'ammonium pour 1 mL d'acide chlorhydrique. L'ajout d'un grand volume d'eau, typiquement quatre fois supérieur au volume d'acide, permet de faire précipiter les particules obtenues. La récupération se fait ensuite par filtration, lavages à l'eau puis par séchage à température variable en fonction du résultat désiré.

Dans le cadre de cette étude, cette synthèse a été reproduite avec des variations de concentration, avec dans tous les cas 10 mL d'acide chlorhydrique. Les concentrations choisies étaient de 25, 35 et 50 milligrammes de paratungstate d'ammonium par millilitre d'acide chlorhydrique. Les poudres obtenues ont été séchées à 105 °C puis calcinées à 400 °C.



Figure 81 : Comparaison des poudres obtenues par décomposition du paratungstate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique à 35 mg/mL après séchage à 105 °C et après calcination à 400 °C par plusieurs méthodes : diffraction RX (en haut à gauche), ATG (en haut à droite) et MEB (en bas)

Pour un échantillon réalisé à 35 mg/mL, la diffraction de RX montre que la poudre est cristallisée sous forme de tungstite avant calcination et sous forme de WO₃ monoclinique après calcination. Aussi, l'observation au MEB montre que la calcination n'affecte pas la morphologie des particules : dans les deux cas ce sont des plaquettes de 100 à 200 nm de diamètre sur quelques nanomètres d'épaisseur tel que décrit dans les travaux de Perry et al.



Figure 82 : Clichés MEB des échantillons issus de la décomposition du paratungstate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique

Comme en témoignent les clichés MEB (Figure 82), quelle que soit la concentration utilisée, les particules obtenues sont toujours des plaquettes. Seul le cas à 50 mg/mL présente une différence de par la présence de petites particules d'environ 20 nm en plus des plaquettes, mais en quantité relative trop faible pour être exploitable.

La diffraction des rayons X sur les différents échantillons donne le même diffractogramme dans tous les cas.

Par ailleurs, des mesures BET donnent des surfaces spécifiques de 37(1) m²/g.

IV.2.b. Hydrolyse de l'hexachlorure de tungstène dans l'éthanol

Inspirée des travaux de Gash et al.²¹, cette synthèse est une forme de réaction sol-gel à partir de l'hexachlorure de tungstène dans l'éthanol.

Ainsi, à partir d'une solution de 3,5 mmol de WCl_6 (soit environ 1,4 g) dans 10 mL d'éthanol, on fait plusieurs expériences. Tout d'abord, il est observé que dès la dissolution, peu après le

dégazage d'acide chlorhydrique, des cristaux bleus se forment sur les parois du bécher. Ainsi nous avons laissé évaporer l'éthanol d'une de ces solutions à température ambiante.



Figure 83 : Diffractogramme RX d'un échantillon réalisé par dissolution de WCl₆ dans l'éthanol et référence du trioxyde de tungstène sous stœchiométrique W₁₈O₄₉ (fiche JCPDS 5-392, en rouge)

Comme le montre la diffraction des rayons X (Figure 83), la poudre obtenue est peu cristallisée et présente une structure proche des diverses structures connues du trioxyde de tungstène, ainsi que de l'oxyde sous-stœchiométrique $W_{18}O_{49}$.



Figure 84 : Analyse thermogravimétrique d'échantillons réalisés par dissolution de WCl₆ dans l'éthanol

L'analyse thermogravimétrique (Figure 84) montre qu'il y a une perte de masse variable d'un échantillon à l'autre, mais pour les deux échantillons une perte de masse progressive jusqu'à 300 °C est observée. Une partie de la poudre est donc calcinée à 300 °C pendant 12 h.



Figure 85 : Diffractogramme RX d'un échantillon réalisé par dissolution de WCl₆ dans l'éthanol après calcination et référence du trioxyde de tungstène monoclinique (fiche JCPDS 43-1035, en rouge)

La diffraction des rayons X après calcination (Figure 85) montre que la poudre obtenue est bien composée de trioxyde de tungstène malgré la difficulté, encore une fois, d'attribuer la structure à la forme monoclinique ou triclinique.



Figure 86 : Clichés MEB des poudres obtenus par séchage d'une solution de WCl₆ dans l'éthanol avant et après calcination

L'observation en microscopie électronique (Figure 86) montre que les échantillons sont composés de particules agglomérées polydisperses de tailles supérieures à la vingtaine de nanomètres.

Par ailleurs, lorsque l'expérience décrite dans la bibliographie, c'est-à-dire avec l'ajout d'un époxyde servant d'agent gélifiant, a été reproduite, la gélification prédite n'a pas été observée après une semaine de mûrissement.

IV.2.c. Calcination du paratungstate d'ammonium

La calcination du paratungstate d'ammonium, en libérant de l'ammoniaque et de l'eau, mène à la formation de trioxyde de tungstène. Ainsi, en fonction de la température et de la durée de chauffage, il devrait être possible de mettre en évidence deux phénomènes :

- d'une part, le départ d'espèces gazeuses devrait faire éclater les particules d'origine pour aboutir à de petites particules ;
- d'autre part, le chauffage de particules permet à celles-ci de fritter, et donc de faire grossir les particules obtenues.

Une analyse thermogravimétrique a donc été réalisée afin de déterminer la température minimale à laquelle toute l'ammoniaque est partie (Figure 87).



Figure 87 : Analyse thermogravimétrique du paratungstate d'ammonium

La formule générale de ce précurseur s'écrit $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6.nH_2O$. Pour n=0, 10 NH₃ et 6 H₂O devraient être libérés en laissant comme résidu 12 WO₃ par molécule de paratungstate d'ammonium. Sa masse molaire pour n=0 est de 3060,46 g/mol. Sachant que la perte de masse totale est de 10,1%, la masse molaire initiale est obtenue par la relation :

$$M_{ini}\frac{89,9}{100} = 12 * M_{WO_3} \Rightarrow M_{ini} = \frac{12 * 100 * M_{WO_3}}{89,9} = \frac{12 * 100 * 231,84}{89,9} \approx 3095 \ g/mol$$

Ces valeurs indiquent que le précurseur est sous la forme n=2.

Par ailleurs, les molécules d'eau et d'ammoniaque ont, respectivement, une masse molaire de 18 et 17 g/mol, soit un pourcentage massique respectivement de 0,58 et 0,55% par rapport au paratungstate d'ammonium. On observe 4 paliers successifs dans la perte de masse correspondants à 5 molécules gazeuses jusqu'à 220 °C, puis une perte rapide de 11 molécules jusqu'à 320 °C, enfin une perte progressive d'une molécule ainsi qu'une perte rapide d'une autre jusqu'à 430 °C. La dernière perte de masse semble cependant différente de par le pic fortement exothermique qui y est associé.

Ainsi, un certain nombre de calcinations ont été effectuées dans un four entre 250 et 400 °C avec des paliers à la température maximale d'une durée allant de 0 à 12 h. Il a été déterminé qu'après 12 h à 250 °C, la poudre a perdu 9,1% de sa masse initiale, correspondant aux trois premiers paliers, et qu'après 4 h à 300 °C, elle a perdu 9,9%. La différence avec la perte théorique provient d'une légère réhydratation de l'oxyde obtenu. Dans tous les cas, après observation au MEB (Figure 88), il est clair que les grains restent très agglomérés. Le diffractogramme RX (Figure 89) met en évidence une structure intermédiaire entre les structures monoclinique et triclinique de l'oxyde de tungstène.



Figure 88 : Clichés MEB des poudres de paratungstate d'ammonium calcinées à 250 °C pendant 12 h



Figure 89 : Diffractogramme RX d'un échantillon obtenu par calcination du paratungstate d'ammonium et la référence du trioxyde de tungstène monoclinique (fiche JCPDS 43-1035, en rouge)

IV.2.d. Acidification d'une solution de tungstate de sodium en émulsion

Le brevet intitulé *Methods of producing tungsten nanoparticles*, de Xiong et al.²², présente parmi les exemples cités une synthèse de trioxyde de tungstène par voie de double émulsion. Voici la synthèse décrite dans le brevet :

- Une première microémulsion inverse est préparée par ajout de 5 g d'AOT (docusate de sodium) à un mélange de 1,012 g d'eau et de 50 mL de cyclohexane. Puis 0,0652 g de Na₂WO₄ sont ajoutés, et le tout est agité sous ultrasons pendant 10 minutes. Une deuxième microémulsion inverse est préparée par ajout de 5 g d'AOT à un mélange de 1,013 mL de HCl 1N et de 50 mL de cyclohexane, et agité par ultrasons pendant 10 minutes.
- Les deux microémulsions inverses sont mélangées et agitées à température ambiante pendant 4 h. L'avancement de la réaction se voit par la perte de transparence du mélange réactionnel.
- 148,8 mg de charbon actif est ajouté au mélange réactionnel, agité par ultrasons pendant 10 minutes et mécaniquement pendant 2 h. Le produit de réaction est précipité par de l'acétone.
- Le précipité est récupéré par centrifugation, et lavé à l'acétone. Cette procédure est ensuite répétée avec de l'éthanol, puis du méthanol, suivi d'un séchage sous flux d'argon. Enfin, la poudre est chauffée à 500 °C sous flux d'air.

Cette synthèse a été reproduite avec quelques différences par rapport au brevet :

- le charbon actif n'a pas été ajouté au moment de la récupération, afin de ne pas polluer l'échantillon ;
- d'autres surfactants et cosurfactants ont été testés en plus du docusate de sodium (AOT) : le bromure de cétyltrimethylammonium (CTAB) et le CTAB avec du butanol comme cosurfactant ;
- les ordres d'introduction des réactifs ont aussi été modifiés.

Parmi toutes ces synthèses, seul le cas précis décrit dans le brevet a permis d'obtenir une poudre, mais en quantité tellement faible qu'elle n'a pu être caractérisée que par microscopie. Cette poudre est composée de billes sphériques de 0,1 à 1 μ m de diamètre (Figure 90). Les tailles obtenues étant trop élevées par rapport aux objectifs de la thèse, cette méthode a été abandonnée.



Figure 90 : Cliché MEB de la poudre obtenue par acidification d'une solution de tungstate de sodium en émulsion inverse

IV.2.e. Décarbonylation oxydative de l'hexacarbonyle de tungstène

Lee et al.^{23,24} proposent d'utiliser le triméthylammonium N-oxyde (TMAO) à des températures entre 250 et 270 °C afin d'opérer une décarbonylation oxydative sur l'hexacarbonyle de tungstène, le tout dans de l'oleylamine servant à la fois de solvant et d'agent chélatant.

Nous avons réalisé la même expérience en autoclave téflonnée, limitant alors la température maximale de synthèse à 250 °C. 0,35 g de W(CO)₆, 0,45 g de TMAO et 4,25 g d'oleylamine ont été pesés, agités dans un bécher, puis transférés dans un autoclave, et l'ensemble a été

placé au four à 250 °C pendant 24 h. Ensuite, après refroidissement, le mélange réactionnel est dilué avec 10 mL de toluène et amené à précipiter avec 25 mL d'éthanol. Enfin, le mélange est centrifugé, lavé plusieurs fois avec de l'éthanol puis séché à 50 °C.



Figure 91 : Diffractogramme RX de la poudre obtenue par décarbonylation oxydative en autoclave avec références associées

Le diffractogramme RX (Figure 91) montre que la poudre obtenue n'est pas du trioxyde de tungstène tel qu'espéré, mais plutôt un mélange de $(NH_4)_{0,33}WO_3$, de $[NH_2(CH_3)_2]_6H_2W_{12}O_{40}.4H_2O$ ainsi que d'oxyde de tungstène sous-stœchiométrique $W_{18}O_{49}$. Ceci est probablement dû à l'appareillage utilisé, un autoclave ne permettant pas d'évacuer les gaz formés au cours du chauffage, contrairement à ce qui est mentionné dans la publication.

Les observations MET (Figure 92) montrent cependant que la poudre obtenue est composée de deux types de particules, des bâtonnets de tailles variées, de la centaine de nanomètres au micron, et de petites particules de quelques nanomètres.



Figure 92 : Clichés MET de la poudre obtenue par décarbonylation oxydative en autoclave



Figure 93 : ATG de l'échantillon réalisé par décarbonylation oxydative de W(CO)₆ en autoclave

Ces échantillons ont été chauffés à 350 et 700 °C pour les décomposer et obtenir de l'oxyde de tungstène. En effet, l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (Figure 93) montrent que la perte de masse se fait en deux étapes, la première se terminant aux alentours de 350 °C. Les diffractogrammes obtenus sur les poudres calcinées (Figure 94) montrent qu'après calcination à 350 °C il ne reste que (NH₄)_{0,33}WO₃ et W₁₈O₄₉, et seulement du WO₃ après calcination à 700 °C. Ce traitement thermique conduit à un grossissement des particules d'oxyde de tungstène rendant cette voie de synthèse difficilement exploitable.



Figure 94 : Diffractogrammes RX des poudres obtenues par décarbonylation oxydative de W(CO)₆ en autoclave après calcination à 350 °C (à gauche) et 700 °C (à droite)

Quelques variations à partir de cette synthèse ont tout de même été tentées :

- avec une température de synthèse de 230 °C ;
- avec une durée de synthèse de 72 h ;
- avec de l'acide stéarique au lieu de l'oleylamine ;
- avec des quantités cinq fois plus importantes.

Les diffractogrammes RX des poudres obtenues (Figure 95) montrent encore une fois que ce n'est pas de l'oxyde de tungstène pur qui est obtenu et qu'une calcination est nécessaire.



Figure 95 : Diffractogrammes RX des échantillons récupérés à partir de variations sur la synthèse de décarbonylation oxydative de W(CO)₆ en autoclave

IV.2.f. Hydrolyse de l'hexachlorure de tungstène en liquide ionique

Les liquides ioniques sont aujourd'hui de plus en plus utilisés, aussi bien dans l'industrie pour leur côté écologique, car il est possible de les recycler, que dans la recherche pour leur propriétés nouvelles. Même dans le domaine de la synthèse inorganique, plusieurs publications commencent à mettre en avant leur utilisation^{25,26,27}. En outre, une série de synthèses a été réalisée en liquide ionique, en s'en servant simplement comme solvant pour l'hydrolyse condensation de l'hexachlorure de tungstène.

Deux liquides ioniques avec des anions différents ont été pris pour les essais : le chlorure de butylméthylimidazolium (BMIM Cl), et le bis(trifluorométhylsulfonide)imide de butylméthylimidazolium (BMIM Tf2N) (Figure 96).



Figure 96 : Représentation des molécules composant les liquides ioniques BMIM Cl (à gauche) et BMIM Tf2N (à droite)

Au niveau des propriétés physico-chimiques, les principales différences sont :

- la miscibilité avec l'eau : le BMIM Cl est très hydrophile, alors que le BMIM Tf₂N est hydrophobe ;
- l'état physique à température ambiante : le terme liquide ionique sous-entend généralement un état liquide à basse température, c'est-à-dire un point de fusion inférieur à 100 °C, et même si les deux liquides ioniques présentés répondent à ces critères, à température ambiante le BMIM Tf₂N est liquide (T_f \approx 16 °C) alors que le BMIM Cl est solide (T_f \approx 65 °C).

Il a rapidement été clair que le WCl_6 ne se dissolvait pas dans le BMIM Tf2N, alors qu'il se dissolvait très bien dans le BMIM Cl, car dans ce dernier cas, les anions mis en jeu sont identiques.

Nous avons procédé ainsi : 1 g de WCl₆ est dissout dans 10 g de BMIM Cl à 80 °C, puis on introduit 1g d'acide chlorhydrique concentré (NB : les calculs montrent que dans 1g de HCl 37%, il y a plus de 10 équivalents molaires d'eau pour 1 g de WCl₆). Après deux heures d'agitation à 80 °C, le mélange réactionnel est refroidi, et de l'éthanol est ajouté afin de faire précipiter l'oxyde de tungstène. Enfin, la solution est centrifugée et lavée à l'éthanol. La poudre est enfin séchée à 60 °C.



Figure 97 : Clichés MEB des particules obtenues par la synthèse en liquide ionique

Les observations MEB (Figure 97) montrent que les particules obtenues sont de petite taille mais très agglomérées. Aucune méthode n'a été trouvée pour les désagglomérer.



Figure 98 : Diffractogrammes RX de la poudre obtenue par la synthèse en liquide ionique avant et après calcination à 700 °C (gauche) et cliché MEB de la poudre après calcination (droite)

La diffraction des RX (Figure 98) montre que la poudre obtenue est mal cristallisée. Cependant, après calcination à 700 °C, la poudre est constituée de WO₃ monoclinique, et, comme le montre la microscopie électronique (Figure 98), elle conserve sa morphologie de particules d'une vingtaine de nanomètre agglomérées en sphériques de 500 nm de diamètre.

Le recyclage du liquide ionique a été essayé. Celui-ci se trouve dans tous les surnageants de centrifugations. Après récupération et séchage dans un évaporateur rotatif, le liquide ionique a été soumis à plusieurs cycles de précipitation, centrifugation et séchage avec de l'éthanol et de l'eau. Bien que le liquide ionique recyclé ne soit pas pur, puisqu'il reste sous forme d'un liquide jaunâtre au lieu d'un solide blanc, il a été possible de reproduire la synthèse précédente avec le solvant recyclé.

IV.3. Caractérisation structurale

Au vu des diverses structures existantes pour l'oxyde de tungstène, des affinements de structure ont été effectués sur les diffractogrammes RX les plus souvent rencontrés lors de ce travail. Ce travail a essentiellement été fait sur les échantillons obtenus par synthèse sol-gel non hydrolytique, car c'est la synthèse qui permet d'obtenir les particules les plus adaptées aux objectifs de la thèse.

Ces études ont été réalisées grâce à la suite logicielle FullProf Suite²⁸, qui permet entre autres de faire des affinements de structure par profile matching ou par méthode de Rietveld. D'un point de vue de la préparation des calculs, la principale différence entre ces deux méthodes réside dans le fait que le profile matching ne requiert que le groupe d'espace et les paramètres de maille d'une structure donnée, alors que l'affinement Rietveld nécessite aussi les positions des atomes au sein de la maille. Ainsi, les résultats obtenus par Rietveld ont un sens physique plus correct car la densité atomique des plans est connue, et donc les intensités relatives des pics sont calculées, ce qui n'est pas le cas pour le profile matching.

IV.3.a. Trioxyde de tungstène monoclinique

Ainsi, nous avons considéré le diffractogramme d'un échantillon obtenu par synthèse sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde sur un programme rapide à 0,25 mol/L, par lavages à l'éthanol, après calcination à 500 °C. Puis, des calculs d'affinements de paramètres et de positions atomiques ont été faits à partir de la structure monoclinique (groupe d'espace : $P2_1/n$) calculée par Woodard et al.²⁹ (ICDD 83-950).



Figure 99 : Résultats de l'affinement Rietveld sur un échantillon obtenu par synthèse sol-gel non hydrolytique par chauffage microonde sur un programme rapide à 0,25 mol/L, par lavages à l'éthanol, après calcination à 500 °C

	Paramètres	Paramètres	Diffáranca
	ICDD 83-950	calculés	Difference
a (Å)	7,30084(7)	7,305(1)	0,005
b (Å)	7,53889(7)	7,527(1)	0,061
c (Å)	7,68962(8)	7,684(1)	0,005
β (°)	90,892(1)	90,73(1)	0,17

Table 6 : Comparaison des paramètres donnés par la fiche ICDD 83-950 et des paramètres recalculés paraffinement Rietveld pour la structure monoclinique du WO3

Nom	Positions atomiques ICDD 83-950			Positions atomiques calculées		
	X	У	Z	Х	У	Z
W1	0,2513(6)	0,0277(7)	0,2865(5)	0,249(1)	0,029(1)	0,284(1)
W2	0,2481(6)	0,0342(6)	0,7815(5)	0,251(1)	0,028(1)	0,781(1)
01	0,0008(6)	0,0366(8)	0,2116(5)	-0,031(7)	0,008(11)	0,225(8)
O2	0,9973(6)	0,4632(8)	0,2164(5)	1,028(7)	0,533(7)	0,247(9)
O3	0,2821(4)	0,2602(7)	0,2870(4)	0,248(13)	0,262(6)	0,217(6)
O4	0,2107(4)	0,2602(8)	0,7310(4)	0,262(12)	0,275(6)	0,804(5)
05	0,2859(6)	0,0390(6)	0,0065(5)	0,272(9)	0,004(5)	-0,036(4)
O6	0,2849(6)	0,4850(5)	0,9922(4)	0,259(11)	0,540(5)	0,947(4)

Table 7 : Comparaison des positions atomiques donnés par fiche ICDD 83-950 et recalculées pour lastructure monoclinique du WO3

Les paramètres calculés sont proches de ceux trouvés dans la fiche ICDD (Table 6), même si les positions atomiques (Table 7) diffèrent plus. Les facteurs d'accords sont les suivants : $R_P=13,7\%$, $R_{WP}=18,7\%$, $R_{Exp}=8,81\%$, $\chi^2=4,52\%$; ils montrent une bonne corrélation entre la structure calculée et la structure observée. Les écarts entre les structures observée et calculée, observables aux alentours de 20=24 et 35° (Figure 99), s'expliquent par la présence d'oxyde de tungstène triclinique qui ne peut pas être simulé par la méthode de Rietveld à cause de l'impossibilité de générer une liste de lois d'extinction (hkl) pour le groupe d'espace P-1.

IV.3.b. Trioxyde de tungstène « cubique »

Le diffractogramme RX obtenu pour des synthèses sol-gel non hydrolytiques par chauffage microonde sur de faibles concentrations (0,05 mol/L) s'apparente à une structure cubique, que

ce soit celle du WO₃, du WO_{2,90} ou encore du H_{0,5}WO₃. Ainsi, il paraît intéressant de faire un affinement sur cette structure afin de déterminer s'il s'agit bel et bien d'une structure cubique, et si oui, laquelle et avec quel paramètre. Cependant, dans le cas des structures cubiques, un problème supplémentaire se pose, car la variation du décalage de l'origine (souvent appelé zero shift) correspond à la même correction qu'une variation du paramètre de la maille cubique. Ainsi, afin de pouvoir correctement faire ces affinements, il a fallu refaire une mesure de diffraction RX sur la poudre mélangée avec une autre poudre de structure connue ; en l'occurrence c'est le silicium qui a été choisi.

Ainsi, connaissant le paramètre de maille du silicium, de 5,43088 Å, il est possible de déterminer le zéro shift, puis de déterminer la structure de l'oxyde de tungstène. Les trois structures ayant des paramètres de maille proches, nous avons commencé par faire un affinement par profile matching. Il a cependant rapidement été clair que la structure cubique ne suffit pas pour décrire la structure obtenue : à chaque fois un pic calculé apparaît entre 42 et 43° alors que le diffractogramme montre ce pic dédoublé en deux pics à 41° et à 45° (Figure 100). Cette différence se traduit par des facteurs d'accords très élevés : $R_P=53,9\%$, $R_{WP}=53,2\%$, $R_{Exp}=24,81\%$, $\chi^2=4,59\%$. Le paramètre calculé est alors de 3,6856(5) Å, par rapport à 3,714 Å pour la fiche ICDD 41-905.



Figure 100 : Résultats de l'affinement par profile matching à partir du silicium (ICDD 27-1402) et du WO₃ cubique (ICDD 41-905)

Ainsi, nous avons considéré une structure de WO₃ présentant un peu moins de symétrie, ici la structure orthorhombique décrite dans la fiche ICDD 71-131, afin de voir s'il était alors possible de se rapprocher davantage de la structure mesurée en diffraction RX. Les résultats obtenus (Figure 101) sont alors meilleurs : $R_P=37,1\%$, $R_{WP}=34,4\%$, $R_{Exp}=26,61\%$, $\chi^2=1,63\%$.



Figure 101 : Résultats de l'affinement par profile matching à partir du silicium (ICDD 27-1402) et du WO₃ orthorhombique (ICDD 71-131)

	Paramètres de	Paramètres
	71-131 (Å)	calculés (Å)
a	7,341	7,329(1)
b	7,570	7,450(2)
С	7,754	7,764(2)

 Table 8 : Comparaison des paramètres donnés par la fiche ICDD 71-131 et recalculés par profile

 matching pour la structure orthorhombique du WO3

Ainsi, afin de compléter cette étude structurale, un affinement Rietveld a été fait à partir des mêmes structures, afin de prendre en compte les densités atomiques dans les plans de diffraction, car la structure orthorhombique, présentant beaucoup de pics de diffraction peut, en profile matching, conduire à des résultats assez variables. Cependant, le problème de dédoublement du pic à 43° réapparait (Figure 102) : $R_P=67,7\%$, $R_{WP}=55,2\%$, $R_{Exp}=28,42\%$, $\chi^2=3,77\%$.



Figure 102 : Résultats de l'affinement par Rietveld à partir du silicium (ICDD 4-2-891) et du WO₃ orthorhombique (ICDD 71-131)

IV.3.c. Structure à pics larges

Dans la détermination de la structure des composés présentant des pics larges en diffraction des RX, nous avons considéré le composé obtenu pour une synthèse en autoclave automatique à 0,05 mol/L à 200 °C. Ainsi, nombre de structures et combinaisons de structures ont été essayées en profile matching afin de déterminer la structure de ces composés. Aucune structure seule n'a permis d'obtenir des résultats acceptables, mais en utilisant une combinaison du WO₃ monoclinique et du W₁₈O₄₉, il est possible d'obtenir un affinement raisonnable (Figure 103) : R_P=25%, R_{WP}=26,7%, R_{Exp}=26,05%, χ^2 =1,05%.



Figure 103 : Résultats de l'affinement par profile matching à partir du W₁₈O₄₉ (ICDD 5-392) et du WO₃ monoclinique (ICDD 83-950)

Ici encore, le passage à un affinement Rietveld à partir des mêmes structures ne donne pas un affinement aussi bon : $R_P=34,2\%$, $R_{WP}=37,8\%$, $R_{Exp}=25,44\%$, $\chi^2=2,21\%$. De plus, il n'est alors pas possible d'affiner les positions atomiques car le calcul diverge.



Figure 104 : Résultats de l'affinement Rietveld à partir du $W_{18}O_{49}$ (ICDD 4-5-4539) et du WO_3 monoclinique (ICDD 83-950)

		Paramètre d'origine	Paramètre calculé	Différence
	a (Å)	7,30	7,41(3)	0,11
WO ₃	b (Å)	7,54	7,50(4)	0,04
	c (Å)	7,69	7,48(3)	0,21
	β (°)	90,9	89,7(11)	1,2
	a (Å)	18,33	18,82(7)	0,49
W18O49	b (Å)	3,79	3,70(1)	0,09
11 10 0 49	c (Å)	14,04	13,54(4)	0,5
	β (°)	115,2	110,7(3)	4,5

Table 9 : Comparaison des paramètres donnés par les fiches ICDD 4-5-4539 et 83-950 et recalculés parRietveld pour les structures WO3 monoclinique et W18O49
Conclusions

L'oxyde de tungstène a été élaboré en milieu organique par synthèse sol-gel non hydrolytique, par hydrolyse de l'hexachlorure de tungstène, ou par décarbonylation oxydative de l'hexacarbonyle de tungstène. Des essais ont été réalisés en milieux aqueux, comme la décomposition du paratungstate d'ammonium ou l'acidification d'une solution de tungstate de sodium en émulsion. Enfin, il a aussi été obtenu par synthèse en liquide ionique.

De nombreuses morphologies ont été obtenues : des plaquettes, des particules sphéroïdales de quelques nanomètres, des sphères de particules agglomérées, des bâtonnets, des billes micrométriques et des structures tubulaires. Cependant, les particules ainsi obtenues contiennent soit de l'eau, soit des résidus organiques. Toutes ces synthèses nécessitent donc un traitement thermique afin de retirer ces impuretés. Ceci conduit à une augmentation de la taille de grain.

Nous avons donc particulièrement étudié la synthèse qui permet d'obtenir les plus petites particules, à savoir la synthèse sol-gel non hydrolytique. Elle conduit à différentes formes (plaquettes, structures tubulaires et particules sphéroïdales) et tailles de particules, et permet de synthétiser de grandes quantités de poudres. Notamment, la synthèse rapide en microonde permet d'obtenir des particules de 6 nm, ce qui est une taille très petite comparée à ce qui est rapporté dans la littérature. Un contrôle de la taille des particules, entre 6 et 40 nm, est possible grâce à la maîtrise de la température de calcination.

Par ailleurs, la décomposition du paratungstate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique est une synthèse facile à mettre en œuvre, rapide, adaptable à de grandes quantités, et qui permet d'obtenir des plaquettes d'oxyde de tungstène d'une centaine de nanomètres de diamètre sur quelques nanomètres d'épaisseur.

Les poudres utilisées dans le chapitre suivant, c'est-à-dire celles à partir desquelles nous avons réalisé des formulations nanothermites, sont issues des synthèses sol-gel non hydrolytiques en autoclave automatisé et en microonde, ainsi que de la décomposition du paratungstate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique et de l'hydrolyse de l'hexachlorure de tungstène dans l'éthanol.

Références :

¹ A. Vioux, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2292

- ³ M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, G. Neri, *Progress in Solid State Chemistry*, **2005**, *33*, 59
- ⁴G. Garnweitner, M. Niederberger, J. Mater. Chem., 2008, 18, 1171

⁸ E. Ohayon, A Gedanken, Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17, 173

² P. Arnal, R. Corriu, D. Leclercq, H. Mutin, A. Vioux, Chem. Mater, 1997, 9, 694

⁵ N. Pinna, J. Mater. Chem., 2007, 17, 2769

⁶ M. Niederberger, M. Bartl, G. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 13642

⁷ I. Bilecka, I. Djedj, M. Niederberger, *Chem. Commun.*, **2008**, 886

⁹ S. Pokhrel, C. Simion, V. Teodorescu, N. Barsan, U. Weimar, Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 1767

¹⁰ F. Böttger-Hiller, R. Lungwitz, A. Seifert, M. Hietschold, M. Schlesinger, M. Mehring, S. Spange, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8878

- ¹¹ O. Dermer, E. Hooper, J. Am. Chem. Soc., **1941**, 63, 3525
- ¹² J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 15595
- ¹³ J. Polleux, M. Antonietti, M. Niederberger, J. Mater. Chem., 2006, 16, 3969
- ¹⁴ P. Rigneau, K. Bellon, I. Zahreddine, D. Stuerga, European Physical Journal-Applied Physics, 1999, 7, 41
- ¹⁵ S. Van Atta, B. Duclos, D. Green, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2397
- ¹⁶ K. Bellon, D. Chaumont, D. Stuerga, Journal of Materials Research, 2001, 16, 2619
- ¹⁷ A. Murugan, R. Sonawane, B. Kale, S. Apte, A. Kulkarni, *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 71, 98
- ¹⁸ O. Lu, F. Gao, S. Komarneni, Journal of Materials Research, 2004, 19, 1649
- ¹⁹ I. Bilecka, P. Elser, M. Niederberger, ACS Nano, 2009, 3, 467

²⁰ W. Perry, B. Smith, C. Bulian, J. Busse, C. Macomber, R. Dye, S. Son, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2004**, *29*, 99 ²¹ A. Gash, T. Tillotson, J. Satcher Jr, L. Hrubesh, R. Simpson, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, *285*, 22

- ²² Xiong, Liufeng, He, Ting, **2007**, United States Patent Application 20070059544
- ²³ K. Lee, W. Seo, J. Park, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 3408
- ²⁴ Q. Wang, Z. Wen, Y. Jeong, J. Choi, K. Lee, J. Li, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 3116
- ²⁷ Q. Wang, Z. Wen, Y. Jeong, J. Choi, K. Lee, J. Li, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 3116
 ²⁵ A. Taubert, *Acta Chim. Slov.*, **2005**, *52*, 183
 ²⁶ D. Jacob, L. Bitton, J. Grinblat, I. Felner, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Chem, Mater.*, **2006**, *18*, 3162
 ²⁷ A. Taubert, Z. Li, *Dalton Transactions*, **2007**, 723
 ²⁸ *FullProf Software*, J. Rodriguez-Carvajal, Institut Laue-Langevin, Grenoble, France, **2007**²⁹ P. Woodard, A. Sleight, T. Vogt, *J. Phys. Chem. Solids*, **1995**, *56*, 1305

V. Réactivité des nanothermites de type WO₃/Al

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter le travail réalisé sur la réactivité de nanothermites formulées par mélange d'oxyde de tungstène et d'aluminium nanométriques. Ainsi, nous verrons tout d'abord comment les thermites sont élaborées, c'est-à-dire le calcul des quantités à mélanger, le mélange physique dans un dispersant, et la compression. Puis nous expliquerons en détails la caractérisation réalisée en expliquant le montage optique utilisé, les différentes données mesurées, et comment elles permettent d'accéder à différentes caractéristiques physico-chimiques et réactives d'une thermite. Enfin, nous montrerons les résultats obtenus et discuterons de leurs implications.

V.1. Techniques mises en œuvre

V.1.a. Caractérisation de l'aluminium commercial Al50P

Avant de pouvoir expliquer la préparation des formulations, il est important de bien caractériser la poudre d'aluminium nanométrique utilisée. En effet, l'aluminium se passive naturellement par une couche d'alumine, et à l'échelle nanométrique cette couche représente une quantité non négligeable, qu'il faut donc quantifier.

L'aluminium utilisé est une poudre commerciale nommée Al50P, vendue par Novacentrix Inc. (anciennement Nanotechnologies), et décrite comme étant composée de nanoparticules de 50 nm de diamètre, composées de 60 à 66% d'aluminium¹. Ces valeurs étant variables d'un lot à l'autre, il faut caractériser la poudre afin de connaître les valeurs précises pour le lot utilisé.

La caractérisation de l'aluminium nanométrique se fait par ATG et BET. L'ATG est réalisée sous atmosphère appauvrie en oxygène, en l'occurrence un mélange argon/oxygène 90/10, afin de pouvoir oxyder l'aluminium lentement sans créer de barrière d'alumine qui bloquerait l'oxydation d'une partie de l'aluminium (Figure 105).



Figure 105 : Analyse thermogravimétrique de l'oxydation d'un échantillon de nanoparticules d'aluminium Al50P

La perte de masse en début d'analyse correspond à la désorption d'eau adsorbée à la surface des particules. Le gain de masse à partir de 400 °C correspond à l'oxydation de l'aluminium. Ainsi, il est possible de calculer la quantité massique relative d'oxygène gagné pendant l'oxydation. Dans le cas présent, on a donc :

$$\Delta m = \frac{m_{fin} - m_{min}}{m_{min}} = \frac{9752,02 - 6254,61}{6254,61} = 0,5592 \text{ soit } 55,92\%$$

Par la suite, on calcule la quantité relative d'aluminium dans l'échantillon :

 $\% m_{Al} = \frac{2M_{Al}}{3M_O} \Delta m = \frac{2*27}{3*16} * 0,5592 = 0,6291$ soit 62,91% d'aluminium, et donc 37,09% d'alumine.

Tout ceci étant calculé à partir de la quantité initiale d'aluminium et d'alumine (masse minimale durant l'ATG), c'est-à-dire sans la contribution de l'eau, il faut donc calculer la quantité d'eau et normaliser le tout :

 $\% m_{eau} = \frac{m_{ini} - m_{min}}{m_{ini}} = \frac{6504,31 - 6254,61}{6504,31} = 0,0384 \quad \text{soit} \quad 3,84\% \quad \text{d'eau} \quad \text{et} \quad \text{donc}$ $62,91/103,84 = 60,58\% \quad \text{d'aluminium}, \quad 37,09/103,84 = 35,72\% \quad \text{d'alumine},$ $3,84/103,84 = 3,70\% \quad \text{d'eau au total}.$

Aussi, bien que non-nécessaire à la préparation des thermites étudiées, une mesure de surface spécifique permet de calculer la taille des particules et l'épaisseur de la couche d'alumine. En effet, considérons les particules, sans eau, comme étant sphériques avec la configuration suivante présentée en Figure 106.



Figure 106 : Schéma d'une particule d'Al50P

Nous avons alors la surface spécifique σ (pour d en μ m) : $\sigma = \frac{6}{\rho d}$

Si les volumes d'alumine et d'aluminium sont notés respectivement V_{ox} et V_{Al} , et que les masses volumiques de l'alumine et de l'aluminium sont notées ρ_{ox} et ρ_{Al} , on sait que :

$$d = \left(\frac{6(V_{ox} + V_{Al})}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$$
 car $V = \frac{\pi d^3}{6} = V_{ox} + V_{Al}$

114

et:
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{ox} + m_{Al}}{V_{ox} + V_{Al}} = \frac{\rho_{ox} V_{ox} + \rho_{Al} V_{Al}}{V_{ox} + V_{Al}}$$

Donc:
$$\sigma = \frac{6(V_{ox} + V_{Al})}{(\rho_{ox}V_{ox} + \rho_{Al}V_{Al})\left[\frac{6(V_{ox} + V_{Al})}{\pi}\right]^{\frac{1}{3}}} = \frac{(36\pi)^{\frac{1}{3}}(V_{ox} + V_{Al})^{\frac{2}{3}}}{\rho_{ox}V_{ox} + \rho_{Al}V_{Al}}$$

Soit: $\beta = \frac{V_{ox}}{V_{Al}} = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{ox}} \left(\frac{3M_0}{2M_{Al}}\frac{100}{\Delta m} - 1\right)$

et

que l'on peut calculer à partir de l'ATG, nous obtenons alors :

$$\sigma = \frac{(36\pi)^{\frac{1}{3}}(\beta+1)^{\frac{2}{3}}V_{Al}^{\frac{2}{3}}}{(\rho_{ox}\beta+\rho_{Al})V_{Al}} = \frac{(36\pi)^{\frac{1}{3}}(\beta+1)^{\frac{2}{3}}}{(\rho_{ox}\beta+\rho_{Al})V_{Al}^{\frac{1}{3}}}$$

et donc :

$$V_{Al} = \frac{36\pi (1+\beta)^2}{[\sigma(\rho_{Al}+\beta\rho_{0x})]^3}$$

Ainsi : $d_{Al} = \left(\frac{6V_{Al}}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{6(1+\beta)^{\frac{2}{3}}}{\sigma(\rho_{Al}+\beta\rho_{0x})}$
Aussi : $d = \left(\frac{6(\beta+1)V_{Al}}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{6(1+\beta)}{\sigma(\rho_{Al}+\beta\rho_{0x})}$
t $e = \frac{d-d_{Al}}{2} = \frac{3(1+\beta)^{\frac{2}{3}}}{\sigma(\rho_{Al}+\beta\rho_{0x})} \Big[(1+\beta)^{\frac{1}{3}} - 1 \Big]$

Cette méthode a été décrite par Pesiri et al.¹. Les calculs correspondants ont cependant été rectifiés dans la mesure où une puissance de trois avait été oubliée dans l'expression du volume d'aluminium, et par conséquent dans les expressions du diamètre d'aluminium et de l'épaisseur de la couche d'alumine. Dans l'exemple présenté, sachant que la surface spécifique mesurée est de $41m^2/g$, les valeurs obtenues sont alors de :

$$\beta = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{ox}} \left(\frac{3M_0}{2M_{Al}} \frac{100}{\Delta m} - 1 \right) = \frac{2.7}{3.05} \left(\frac{3 * 16 * 100}{2 * 27 * 55.92} - 1 \right) = 0.5219$$
$$d_{Al} = \frac{6(1+\beta)^{\frac{2}{3}}}{\sigma(\rho_{Al}+\beta\rho_{ox})} = \frac{6(1+0.5219)^{\frac{2}{3}}}{41(2.7+0.5219*3.05)} = 0.045 \text{ soit } 45 \text{ nm}$$
$$d = \frac{6(1+\beta)}{\sigma(\rho_{Al}+\beta\rho_{ox})} = \frac{6(1+0.5219)}{41(2.7+0.5219*3.05)} = 0.052 \text{ soit } 52 \text{ nm}$$
$$e = \frac{d-d_{Al}}{2} = \frac{0.052-0.045}{2} = 0.0035 \text{ soit } 3.5 \text{ nm}$$

115



Figure 107 : Schéma d'une particule d'Al50P avec les tailles calculées

V.1.b. Calcul des quantités à mettre en présence

La préparation des formulations thermites commence par la détermination du rapport aluminium/oxyde de tungstène à peser. Ce calcul s'effectue en partant de deux données principales. Tout d'abord, la réaction étudiée dont l'équation chimique est la suivante :

$$2 \text{ Al} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{W}$$

Ensuite, la littérature scientifique montre que la réactivité thermite est optimale avec un léger excès d'aluminium, en l'occurrence 20% de plus que la quantité stœchiométrique.

Dans le cas des synthèses par voie sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé, lorsque les poudres contiennent des impuretés inorganiques (oxyde de nickel, de chrome, de fer et de cuivre), il faut aussi prendre en compte les équations suivantes :

2 Al + 3 NiO → Al₂O₃ + 3 Ni 2 Al + Cr₂O₃ → Al₂O₃ + 2 Cr 2 Al + Fe₂O₃ → Al₂O₃ + 2 Fe 2 Al + 3 CuO → Al₂O₃ + 3 Cu

Le calcul s'effectue à partir des pourcentages massiques d'oxygène contenus dans l'oxyde :

$$\%_{O\ dans\ oxyde} = \%_{WO_3} \frac{3M_O}{M_{WO_3}} + \%_{NiO} \frac{M_O}{M_{NiO}} + \%_{Cr_2O_3} \frac{3M_O}{M_{Cr_2O_3}} + \%_{Fe_2O_3} \frac{3M_O}{M_{Fe_2O_3}} + \%_{CuO} \frac{M_O}{M_{CuO}}$$

et de la quantité relative d'oxygène nécessaire pour oxyder l'ensemble de l'aluminium dans l'Al50P ($%_{Al}$ représente le pourcentage d'aluminium métallique dans l'Al50P) :

$$\mathscr{W}_{O \ pour \ Al} = \frac{3}{2} \frac{M_O}{M_{Al}} \mathscr{W}_{Al}$$

Sachant que l'on veut : $\%_{O \text{ pour Al}} = 1.2 \%_{O \text{ dans l'oxyde}}$ on obtient alors :

$$m_{Al50P} = \frac{2}{3} \frac{M_{Al}}{M_0} \frac{1.2 * \%_{0 \ dans \ oxyde}}{\%_{Al}} m_{oxyde}$$

V.1.c. Dispersion et mélange des poudres

Une fois les masses pesées dans un ballon, un dispersant est ajouté afin de pouvoir les mélanger. L'ensemble est alors agité grâce à un barreau aimanté et un agitateur magnétique pendant 10 min, puis, après avoir ôté le barreau aimanté, dans un bain à ultrasons pendant 15 min. Le dispersant est ensuite évaporé, et la poudre est séchée pendant une heure, sous pression réduite dans un évaporateur rotatif (bain à 80 °C). L'ensemble est laissé durant 30 min à l'air libre, afin de s'équilibrer avec l'atmosphère ambiante, avant d'être soigneusement récupéré dans un pilulier.

Pour ce qui est du dispersant utilisé pour la dispersion des particules, il doit avoir une faible température d'ébullition, afin de pouvoir être facilement séché, ainsi qu'être inerte vis-à-vis de l'aluminium nanométrique, qui est facilement oxydé en alumine. Nous en avons utilisé deux : l'hexane, car c'est le dispersant typiquement utilisé pour réaliser ce type de mélanges, et l'acétonitrile, car sa forte polarité doit permettre de mieux disperser les particules.

V.1.d. Compression

Par la suite, des petites quantités (légèrement supérieures à 100 mg) sont pesées dans un moule, puis pressées dans une presse hydraulique avec une charge constante. Pour chaque formulation, cinq comprimés sont pressés. Le diamètre et la longueur des comprimés sont mesurés au centième de millimètre à l'aide d'un pied à coulisse digital ainsi que la masse à l'aide d'une balance de précision 10⁻¹ mg. Les comprimés obtenus ont une densité comprise entre 30 et 40% de la densité maximale théorique.

V.2. Caractérisation des propriétés des nanothermites

V.2.a. Description du banc optique

Les comprimés sont caractérisés par tir sur un banc d'optique, représenté en Figure 108.



Figure 108 : Représentation schématique du montage optique servant à tirer les comprimés de nanothermite

L'initiation se fait grâce à un laser CO_2 de longueur d'onde 10,6 µm et de puissance maximale 10 W. Cependant, la puissance n'étant pas très stable lorsque le laser est utilisé à sa puissance maximale, nous avons effectué nos tirs avec le laser réglé à une puissance de 7 W. Un volet, contrôlé par un mécanisme de déclenchement électronique, arrête le laser tant que les appareils de mesure ne sont pas prêts à enregistrer. Lorsque le volet est retiré, le laser traverse une lentille qui le focalise sur le comprimé.

Pour des raisons de sécurité, le comprimé est placé dans une enceinte en plexiglas sous aspiration d'air, avec un trou pour laisser passer le faisceau laser. Ce dispositif permet d'éviter les projections de particules lors des tirs et d'évacuer ces dernières par aspiration.

Pour chaque tir, quatre données sont enregistrées :

- Un signal électronique correspondant au mécanisme de déclenchement qui contrôle le volet mécanique ;
- Un détecteur infrarouge au niveau de la lentille de focalisation du faisceau permet la détermination de l'instant précis où le faisceau laser arrive sur le comprimé, permettant d'annuler le retard du laser, dû au temps nécessaire au volet mécanique pour se retirer de l'axe optique ;
- Un détecteur de lumière visible sur le comprimé, dont les données sont enregistrées sur le même oscilloscope que celles du détecteur infrarouge, et donc sur la même base temporelle, permet de savoir quand la réaction a lieu ;
- Une caméra ultrarapide, pouvant enregistrer jusqu'à 250 000 images par seconde, permet d'enregistrer la combustion avec une grande précision temporelle.

V.2.b. Détermination du délai d'initiation

Les signaux électroniques correspondant au déclenchement, au détecteur infrarouge et au détecteur visible donnent des signaux tels que ceux représentés dans la Figure 109. Le retard du signal infrarouge par rapport au déclencheur se voit bien pour un faible grossissement

(gauche), alors qu'à plus fort grossissement (droite) il est possible de déterminer la durée entre le départ du signal infrarouge et celui du signal visible. Cette durée correspond au délai d'initiation.



Figure 109 : Allure typique des divers signaux enregistrés pendant un tir

V.2.c. Détermination de l'énergie d'activation

Sachant que le laser est réglé à une puissance fixe de 7 W, il est alors possible de déterminer l'énergie d'activation de la réaction. Pour ce faire, nous intégrons le signal infrarouge sur une grande durée pendant le passage du laser (Δt) ainsi que sur le temps du délai d'initiation (t_i), et en déduisons l'énergie d'activation selon la formule suivante :

$$E_a = P_{laser} \frac{\Delta t}{\int \Delta t} \int t_i$$

Tel qu'on peut s'y attendre d'après leur sens physique, le délai d'initiation et l'énergie d'activation évoluent dans le même sens (Figure 110).



Figure 110 : Energie d'activation en fonction du délai d'initiation pour diverses formulations WO₃/Al

V.2.d. Détermination de la vitesse de combustion

L'enregistrement vidéo est réalisé au moyen d'une caméra ultrarapide, la Photron FastCam APX RS (cadence maximale de 250 000 images par seconde), avec une cadence de 20 000 images par seconde et un temps d'obturation de 1 μ s. Il permet d'observer la combustion des comprimés, plus particulièrement l'avancement du front de combustion le long du comprimé (Figure 111).



Figure 111 : Images représentatives de la cinématographie à résolution temporelle lors de la combustion d'un comprimé de nanothermite formulée avec du WO₃ commercial dans l'acétonitrile

Ainsi, nous regardons le temps qui s'écoule entre le moment où le front de combustion entame la face visible du comprimé (image 20) et celui où il arrive sur la face collée du comprimé (image 30). Connaissant la longueur du comprimé, on peut alors calculer la vitesse moyenne de combustion du comprimé.

Il est important de noter que la vitesse de combustion est la donnée qui nous intéresse le plus. En effet, le délai d'initiation et l'énergie d'activation reflètent la sensibilité d'une formulation. Si ces valeurs diminuent, alors on a bien une nanothermite plus réactive mais aussi plus sensible, et sa manipulation est alors plus dangereuse. L'augmentation de la vitesse de combustion traduit une augmentation de réactivité, mais pas une augmentation de la sensibilité.

V.3. Essais réalisés

V.3.a.	Liste des formulations préparées

Type de synthèse	Paramètres de synthèse	Température de calcination (°C)	Structure cristallographique (Diffraction RX)	Morphologie (MEB)	Surface spécifique (m²/g) (Taille équivalente (nm))	Dispersant(s) utilisé(s)
WO ₃ commercial de référence			Monoclinique	Sphéroïdale	32 (26)	Hexane et acétonitrile
Décomposition $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ dans HCl	35 mg/mL	250	Monoclinique	Plaquette	37 (23)	Hexane et acétonitrile
Hydrolyse de WCl ₆ dans C ₂ H ₅ OH	Séchage de 5 g dans 50 mL	300	Monoclinique	Sphéroïdale	40 (21)	Hexane et acétonitrile
Synthèse sol- gel non hydrolytique en autoclave automatisé	0,05 mol/L à 200 °C (250 mL)	450	WO ₃ à pics larges	Sphéroïdale	67 (13)	Hexane et acétonitrile
	0,05 mol/L à 175 °C (250 mL)	450	WO ₃ à pics larges	Sphéroïdale	45 (19)	Hexane
	0,05 mol/L à 225 °C (250 mL)	450	WO ₃ à pics larges	Sphéroïdale	99 (8)	Hexane
	0,25 mol/L à 200 °C (50 mL)	525	WO ₃ à pics larges	Plaquette	56 (15)	Hexane et acétonitrile
	0,083 mol/L à 200 °C (150 mL)	525	WO ₃ à pics larges	Plaquette et sphéroïdale	73 (12)	Hexane
	0,25 mol/L à 200 °C (50 mL)	500	WO ₃ à pics larges	Sphéroïdale	67 (13)	Hexane
	0,25 mol/L à 200 °C (50 mL)	500	WO ₃ à pics larges	Sphéroïdale	45 (18)	Hexane
	0,25 mol/L à 200 °C (50 mL)	400	WO ₃ à pics larges	Sphéroïdale	81 (10)	Hexane
	0,25 mol/L à 200 °C (50 mL)	500	WO ₃ à pics larges	Sphéroïdale	67 (13)	Hexane

Synthèse sol- gel non hydrolytique en microonde	Programme lent (lavage éthanol)	350	WO ₃ à pics larges	Sphéroïdale	55 (15)	Hexane
	Programme moyen (lavage éthanol)	500	Monoclinique	Sphéroïdale	25 (36)	Hexane
	Programme rapide (lavage éthanol)	350	WO ₃ à pics larges	Sphéroïdale	127 (7)	Hexane et acétonitrile
		400	Partiellement monoclinique	Sphéroïdale	66 (13)	Hexane et acétonitrile
		450	Monoclinique	Sphéroïdale	25 (33)	Hexane et acétonitrile
		500	Monoclinique	Sphéroïdale	21 (41)	Hexane et acétonitrile
	Programme rapide (lavage THF)	300	WO ₃ à pics larges	Sphéroïdale	149 (6)	Hexane et acétonitrile
		350	Partiellement monoclinique	Sphéroïdale	143 (6)	Hexane et acétonitrile
		375	Monoclinique	Sphéroïdale	47 (18)	Hexane et acétonitrile
		390	Monoclinique	Sphéroïdale	29 (29)	Hexane et acétonitrile

Table 10 : Caractéristiques des poudres d'oxyde de tungstène utilisées pour des réactions thermite

V.3.b. Résultats des tirs

La réactivité des thermites formulées à partir d'échantillons d'oxyde de tungstène synthétisés par voie sol-gel non hydrolytique en autoclave automatique ne montre malheureusement pas de tendance nette, que ce soit en termes de vitesse de combustion ou de délai d'initiation (Figure 112). La seule observation possible est que, pour une poudre d'oxyde de tungstène donnée, la formulation préparée dans l'acétonitrile a une vitesse de combustion supérieure à celle préparée dans l'hexane. Un seul de ces échantillons a une vitesse de combustion nettement supérieure à celle de la thermite formulée à partir de WO₃ commercial, servant de référence : celui avec une surface spécifique de 56 m²/g, c'est-à-dire le seul échantillon qui ne soit pas composé de particules sphéroïdales mais de plaquettes.



Figure 112 : Vitesses de combustions (gauche) et délais d'initiations (droite) de formulations thermites préparées avec les poudres synthétisées par voie sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé en fonction de la surface spécifique de l'oxyde de tungstène utilisé

Le cas des formulations préparées à partir des poudres d'oxyde de tungstène synthétisées par voie sol-gel non hydrolytique en microonde est différent (Figure 113). Bien que les délais d'initiations ne montrent toujours pas de tendance claire, les vitesses de combustion augmentent, quand la surface spécifique de l'oxyde de tungstène augmente, jusqu'à une valeur de surface spécifique égale à 40 m²/g (soit une taille équivalente de particule de 21 nm) puis diminuent nettement au-delà. En outre, la vitesse de combustion pour une formulation préparée dans l'acétonitrile est supérieure à celle d'une formulation préparée dans l'hexane.



Figure 113 : Vitesses de combustions (gauche) et délais d'initiations (droite) de formulations thermites préparées avec les poudres synthétisées par voie sol-gel non hydrolytique en microonde en fonction de la surface spécifique de l'oxyde de tungstène utilisé

Lorsque ces résultats sont comparés avec ceux obtenus sur des poudres produites par des voies de synthèses différentes, c'est-à-dire par décomposition du paratungstate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique et par hydrolyse de l'hexachlorure de tungstène dans l'éthanol, il n'y a toujours pas de relation nette entre la surface spécifique et la vitesse de combustion ou

le délai d'initiation (Figure 114), mais on observe toujours que les vitesses de combustions de formulations préparées dans l'acétonitrile sont supérieures à celle préparées dans l'hexane.



Figure 114 : Vitesses de combustions (gauche) et délais d'initiations (droite) de formulations thermites préparées avec des poudres synthétisées par diverses voies de synthèse en fonction de la surface spécifique de l'oxyde de tungstène utilisé

V.3.c. Discussion

Ainsi, l'augmentation de la surface spécifique, correspondant à une diminution de la taille des particules, ne conduit pas à des nanothermites plus réactives ; au contraire, dans le cas des synthèses sol-gel non hydrolytiques en microonde, au-delà de 40m²/g, la réactivité diminue. Par ailleurs, l'acétonitrile conduit à des nanothermites plus réactives. La principale différence entre l'hexane et l'acétonitrile est leur polarité : l'hexane n'est pas du tout polaire alors que l'acétonitrile l'est. Il est donc supposé que plus les nanoparticules sont petites, plus elles ont tendance à s'agréger, puisqu'elles sont alors plus susceptibles d'interagir entre elles via des forces de tension de surface ; l'acétonitrile, étant plus polaire, contribue à une désagrégation partielle, d'où la plus grande réactivité.

En conséquence, en plus de la caractérisation de leur réactivité, les formulations thermites ont aussi été caractérisées au moyen de techniques permettant d'évaluer la qualité du mélange des réactifs. Ainsi, nous avons effectué de la microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés pour observer le contraste de numéro atomique, et donc l'homogénéité du mélange oxyde/aluminium. La Figure 115 montre clairement que, dans le cas d'échantillons réalisés par synthèse sol-gel non hydrolytique en microonde, les échantillons ayant une grande surface spécifique mènent à des mélanges moins homogènes que ceux ayant une petite surface spécifique. Une légère homogénéisation est aussi visible pour une formulation thermite préparée dans l'acétonitrile par rapport à la même formulation préparée dans l'hexane.



Figure 115 : Clichés MEB en contraste de numéro atomique de thermites formulées à partir d'oxyde de tungstène de 25 (haut) et 149 m²/g (bas) par dispersion dans l'hexane (gauche) et l'acétonitrile (droite)

Cette différence d'homogénéité des mélanges s'explique par la stabilité des dispersions réalisées. En effet, l'hexane est un très mauvais dispersant pour les nanoparticules utilisées ; les particules sédimentent en quelques secondes. L'acétonitrile, en revanche, avec sa forte polarité, produit des suspensions de nanoparticules bien plus stables.

Ainsi, une série de mesures de diffraction dynamique de la lumière a été effectuée sur les poudres d'oxyde de tungstène pour une concentration de 0,5 g/L dans l'acétonitrile. Les résultats (Figure 116) montrent bien que, pour les échantillons synthétisés par voie sol-gel non hydrolytique en microonde, les poudres présentant une grande surface spécifique s'agglomèrent plus que celles présentant une faible surface spécifique.



Figure 116 : Mesures de diffraction dynamique de la lumière sur une série d'échantillons d'oxyde de tungstène synthétisés par voie sol-gel non hydrolytique en microonde

Il est cependant nécessaire de rappeler que ce type de mesures donne des informations sur le diamètre hydrodynamique, et pas seulement sur la taille des particules ou agglomérats. En effet, les résultats obtenus (Figure 117), dans les mêmes conditions, pour des plaquettes (obtenues par décomposition du paratungstate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique) comparés à des particules sphéroïdales (obtenues par voie sol-gel non hydrolytique en microonde) donnent un diamètre hydrodynamique supérieur pour les plaquettes. Par contre, l'opacité marquée de la suspension de plaquettes 30 minutes après dispersion aux ultrasons (Figure 118) montre clairement que les plaquettes forment une suspension plus stable que les particules sphéroïdales. Ainsi ce type de mesures ne se prête pas à la comparaison de dispersibilité d'échantillons possédants des morphologies différentes.



Figure 117 : Mesures de diffraction dynamique de la lumière sur des dispersions de particules et de plaquettes



Figure 118 : Photographie de dispersions dans l'acétonitrile de particules et de plaquettes une demi-heure après la dispersion par ultrasons

Ainsi, il est important de noter la différence entre taille et morphologie de particules d'une part, et qualité de la dispersion d'autre part, comme cela a déjà été observé dans la littérature^{2,3}.

Par ailleurs, une série de calculs a été effectuée afin de vérifier que la faible réactivité des poudres à grandes surfaces spécifiques n'était pas due à des limitations de recouvrement. En effet, lorsque deux ensembles de particules de tailles largement différentes sont mélangées dans des proportions fixes, il existe une taille seuil à partir de laquelle il y aura plus de petites particules qu'il n'y a de surface disponible sur les grandes particules.

Ainsi, nous cherchons à déterminer le rayon limite des particules de WO_3 , pour un rapport Al/WO₃ fixe et des particules d'Al données, en-dessous duquel il y a plus de particules de WO_3 que nécessaire pour couvrir la surface disponible des particules d'Al, i.e. un excès, en termes de surface, de WO_3 . Nous avons expliqué précédemment le rapport de masse utilisé :

$$m_{Al50P} = \frac{2}{3} \frac{M_{Al}}{M_0} \frac{1.2 * \%_{0 \ dans \ oxyde}}{\%_{Al}} m_{oxyde}$$

Considérons dans ce cas que l'oxyde de tungstène est pur, ce qui de toute façon est le cas pour les oxydes de grandes surfaces spécifiques puisqu'ils ont été synthétisés par voie sol-gel hydrolytique en microonde. Nous avons donc :

$$m_{Al50P} = \frac{2}{3} * \frac{27}{16} * \frac{\frac{1,2}{183,84+3*16}}{0,6058} * m_{oxyde} = 0,461 * m_{oxyde}$$

Nous savons que :

$$V_{WO3} = \frac{m_{WO3}}{\rho_{WO3}} = \frac{m_{WO3}}{7,16}$$

$$V_{Al50P} = m_{Al50P} * \left(\frac{\% m_{Al}}{\rho_{Al}} + \frac{\% m_{Al203}}{\rho_{Al203}}\right) = m_{Al50P} * 0,342$$

Donc :

$$\frac{V_{WO3}}{V_{Al50P}} = \frac{m_{WO3}}{m_{Al50P} * 7,16 * 0,342} = \frac{1}{0,461 * 7,16 * 0,342} = 0,886$$

Par ailleurs, nous pouvons calculer le volume d'une seule particule d'Al50P et de WO₃ :

$$V'_{Al50P} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = 73622 \ nm^3$$
$$V'_{WO3} = \frac{4}{3}\pi r_{WO3}^3$$

Et donc aussi le nombre de particules de chaque composé :

$$Npart_{WO3} = \frac{V_{WO3}}{V'_{WO3}} = \frac{\frac{m_{WO3}}{7,16}}{\frac{4}{3}\pi r_{WO3}^3} = \frac{m_{WO3}}{9,55\pi r_{WO3}^3}$$
$$Npart_{Al50P} = \frac{m_{Al50P} * 0,342}{73622 nm^3}$$

Soit :

$$\frac{Npart_{WO3}}{Npart_{Al50P}} = \frac{m_{WO3} * 73622 \ nm^3}{m_{Al50P} * 0,342 * 9,55\pi r_{WO3}{}^3} = \frac{1}{0,461 * \pi * 3,2661} * \frac{73622 \ nm^3}{r_{WO3}{}^3}$$
$$= 0,211 * \frac{73622 \ nm^3}{r_{WO3}{}^3}$$

Si nous considérons que les particules de WO_3 se placent à la surface des particules d'Al en arrangement hexagonal compact bidimensionnel dans une projection plane (plus les particules de WO_3 seront petites, plus cette approximation sera correcte).



Figure 119 : Représentation d'un empilement hexagonal compact bidimensionnel

Dans un tel empilement bidimensionnel, la compacité est de :

$$Comp = \frac{Surface \ occupée}{Surface \ totale} = \frac{\pi r_{WO3}^{2}}{2r_{WO3} * 2r_{WO3}\frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,9069$$

Ainsi, les particules de WO₃ occuperont 90,96% de la surface d'une sphère de rayon $d/2+r_{WO3}$, soit :

$$S_{dispo} = 0,9096 * 4\pi (26 + r_{W03})^2$$

Il est alors possible de calculer le nombre de particules de WO_3 à la surface d'une seule particule d'Al50P en faisant le rapport de la surface disponible (entièrement occupée par WO_3 dans le cas limite étudié) à la surface occupée par une seule particule de WO_3 :

$$\frac{Npart_{WO3}}{Npart_{Al}} = \frac{0,9096 * 4\pi (26 + r_{WO3})^2}{\pi r_{WO3}^2} = \frac{0,9096 * 4(26 + r_{WO3})^2}{r_{WO3}^2}$$

Ainsi, la taille minimale pour laquelle le WO_3 peut enrober parfaitement l'Al sera celle pour laquelle ce rapport limite vaut autant que le rapport réel du nombre de particules, calculé précédemment, soit :

$$\frac{0,9096 * 4(26 + r_{WO3})^2}{r_{WO3}^2} = 0,2105 * \frac{73622 \ nm^3}{r_{WO3}^3}$$
$$\frac{r_{WO3}^3(26 + r_{WO3})^2}{r_{WO3}^2} = \frac{0,2105}{4 * 0,9096} * 73622 \ nm^3$$
$$r_{WO3}(26 + r_{WO3})^2 = 0,05785 * 73622 \ nm^3$$
$$r_{WO3}^3 + 52r_{WO3}^2 + 676r_{WO3} - 4259 = 0$$

En résolvant cette équation, la seule solution est $r_{WO3} = 4,56$ soit un diamètre de 9 nm.

Bien que ceci ne soit pas en contradiction avec les résultats observés, cela ne suffit pas pour expliquer pourquoi la réactivité des thermites diminue subitement à partir de 20 nm, et l'explication de cette observation par agglomération des particules est donc priviligiée.

Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons comparé les réactivités de thermites formulées à partir de nos poudres avec une thermite formulée avec une poudre commerciale de WO_3 de 30 nm, et ce pour des thermites préparées dans deux dispersants différents : l'hexane et l'acétonitrile. Nous avons pu obtenir des thermites environ trois fois plus réactives que la thermite habituellement préparée avec le WO_3 commercial.

Les thermites formulées dans l'acétonitrile sont plus réactives que celles formulées dans l'hexane, parce que l'acétonitrile est un solvant plus polaire et disperse mieux les nanoparticules utilisées. Il favorise la désagrégation et donc un meilleur contact entre les réactifs.

Nous avons montré que pour une surface spécifique donnée, la morphologie en plaquettes favorise une meilleure réactivité et que les poudres obtenues par synthèses sol-gel non hydrolytique sous chauffage microonde présentent des variations de réactivité selon la taille des particules : elle augmente pour des surfaces spécifiques allant de 20 à 40 m²/g, puis chute brutalement pour des surfaces spécifiques supérieures. La diminution de la réactivité n'est pas liée directement à l'augmentation de la surface spécifique, mais à l'agrégation des particules. En effet, si les particules de 6 à 20 nm étaient parfaitement dissociées, la réactivité aurait été largement supérieure à celle que nous avons observée. L'agrégation s'explique par les tensions de surface plus importantes, et ce sont alors ces agrégats qui se mélangent avec l'aluminium, conduisant à une diminution de la réactivité.

Toutes ces observations montrent que le paramètre « taille des particules » n'est pas le seul paramètre pertinent pour obtenir une thermite plus réactive. L'amélioration doit maintenant passer par des procédés de mélange adéquats. Les efforts futurs devront porter sur la désagrégation des particules. Il faudra pour cela trouver un dispersant encore plus polaire, facile à évaporer, et inerte vis-à-vis de l'aluminium nanométrique ou alors par une méthode physique différente. Il faudra aussi veiller à ne pas introduire d'impuretés organiques, pouvant perturber la caractérisation.

Références :

¹ D. Pesiri, C. Aumann, L. Bilger, D. Booth, R. Carpenter, R. Dye, E. O'Neill, D. Shelton, K. Walter, *Journal of Pyrotechnics*, **2004**, *19*, 19

² M. Kozan, J. Thangala, R. Bogale, M. Mengüç, M. Sunkara, J. Nanopart. Res., 2008, 10, 599

³ R. Murdock, L. Braydich-Stolle, A. Schrand, J. Schlager, S. Hussain, *Toxicol. Sci.*, 2008, 101, 239

Conclusions générales et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons réussi à synthétiser de l'oxyde de tungstène nanométrique par de nombreuses voies, conduisant à des nanoparticules de tailles et formes variées. Par exemple, la décomposition du paratungstate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique permet d'obtenir des plaquettes d'une centaine de nanomètres de diamètre et de quelques nanomètres d'épaisseur, l'hydrolyse de l'hexachlorure de tungstène dans un liquide ionique conduit à des assemblages sphériques de 100 à 500 nm formés de particules d'environ 20 nm alors qu'une synthèse sol-gel non hydrolytique à température ambiante permet de former des assemblages tubulaires de 0,5 à 1 μ m de longueur, de 100 nm de diamètre extérieur et environ 30 nm de diamètre intérieur, probablement formés de plaquettes d'environ 40 nm de diamètre sur quelques nanomètres d'épaisseur.

L'étude plus approfondie de la synthèse sol-gel non hydrolytique en autoclave automatisé nous a permis de synthétiser des quantités de l'ordre du gramme de particules, avec des tailles allant de 9 à 20 nm de diamètre. Cependant, ces particules contiennent des impuretés, essentiellement des oxydes de nickel et de chrome, provenant de l'appareillage. L'utilisation d'un autoclave en teflon dans un four microonde ne donne pas lieu à ce type d'impuretés et, grâce aux programmes de chauffe très rapides qui peuvent être appliqués, conduit, de façon reproductible, à la formation de particules dont les tailles peuvent être contrôlées par le traitement thermique appliqué, et peuvent descendre jusqu'à 6 nm. Ceci est inférieur aux tailles reportées jusqu'à présent dans la littérature.

Par ailleurs, la caractérisation de la réactivité de ces nanoparticules dans des mélanges thermites, avec de l'aluminium nanométrique, a permis de mettre en évidence l'importance de la dispersion des particules pour réaliser un mélange homogène des deux réactifs. En effet, alors que l'hexane est le dispersant typiquement utilisé pour mélanger l'oxyde et l'aluminium, un dispersant plus polaire comme l'acétonitrile permet de mieux disperser les particules, ce qui conduit à une nanothermite mélangée de façon plus homogène, et donc a une vitesse de combustion supérieure. C'est la première fois que l'acétonitrile est utilisé pour disperser et mélanger des formulations thermites. Ce résultat représente un progrès important dans l'amélioration des formulations et sera utilisé à l'ISL pour la préparation d'autres thermites.

En outre, nous avons réussi à formuler des nanothermites plus réactives que celles faites avec de l'oxyde de tungstène commercial de 30 nm, grâce aux particules de 20 à 40 nm synthétisées par voie sol-gel non hydrolytique en autoclave dans un four microonde, ainsi que grâce aux particules ayant des morphologies en plaquettes. En effet, la comparaison de la réactivité de poudres d'oxyde de tungstène composées de nanoparticules sphéroïdales et de nanoplaquettes montre l'importance de la morphologie des particules utilisées.

Les perspectives ouvertes par ce travail se situent à la fois au niveau de l'oxyde de tungstène et de la réactivité de composés nanothermites.

En ce qui concerne l'oxyde de tungstène, il serait intéressant d'étudier les nanoparticules obtenues pour leurs propriétés optiques, afin de voir si elles pourraient trouver des applications dans les autres applications classiques de l'oxyde de tungstène, comme le photochromisme, l'électrochromisme ou encore la détection de gaz. En effet, il est manifeste que certaines poudres possèdent des propriétés photochromes au vu de leur changement de couleur lorsqu'elles restent au soleil, mais ces propriétés n'ont pas été quantifiées faute de temps. De plus, certaines morphologies inhabituelles, dont la synthèse n'a pas été exploitée à cause de la grande taille des entités obtenues, pourraient présenter des propriétés intéressantes, comme par exemple les assemblages en tube de plaquettes, obtenus par synthèse sol-gel non hydrolytique à température ambiante.

Dans le cadre de la réactivité des thermites, deux grands axes de recherche s'ouvrent à la suite de nos travaux. D'une part, l'étude des effets de la morphologie des particules sur la qualité des dispersions de ces particules permettraient l'élaboration de formulations thermites avec une nanostructuration plus homogène, et donc une réactivité améliorée. La difficulté d'un tel travail, cependant, serait de trouver un moyen efficace de quantifier la qualité d'une suspension. En effet, nous avons observé que la taille de particules n'est pas l'unique paramètre régissant la stabilité d'une suspension, et qu'une mesure du temps de sédimentation est aussi nécessaire. D'autre part, comme il a été possible de synthétiser des particules, il faudrait trouver un moyen de les désagglomérer sans pour autant introduire d'impuretés. L'utilisation d'un dispersant plus polaire pour la préparation des thermites s'est révélée une amélioration, mais peut-être serait-il possible de faire subir un traitement supplémentaire aux particules utilisées qui permettrait de les mélanger sous forme de particules uniques non agrégées, ce qui augmenterait la réactivité des thermites.

Résumé :

Les réactions thermites sont des réactions entre un métal réducteur et un oxyde, très exothermiques, utilisées pour des applications civiles et militaires variées, soudure, systèmes d'initiation... Ces réactions ayant lieu entre deux solides, la réactivité du mélange augmente lorsque celui-ci est structuré à l'échelle nanométrique. Le mélange aluminium/trioxyde de tungstène est un exemple connu de thermite qui a une bonne réactivité.

Dans ce travail, nous présentons diverses synthèses permettant d'obtenir de nombreuses tailles et formes de nanoparticules d'oxyde de tungstène. La synthèse se révélant la plus prometteuse est la synthèse sol-gel non-hydrolytique, en particulier lorsqu'elle est réalisée en autoclave avec chauffage microonde. Ainsi, après un traitement thermique entre 300 et 500 °C, servant à éliminer les résidus organiques, les particules obtenues ont des tailles comprises entre 6 et 40 nm.

Aussi, nous montrons au cours de ce travail l'importance de la dispersibilité de l'oxyde pour la formulation d'un mélange thermite, et par conséquent la possibilité d'améliorer la réactivité d'une formulation en la préparant dans l'acétonitrile au lieu de l'hexane, dispersant typiquement utilisé.

<u>Mots clés :</u> trioxyde de tungstène, nanoparticules, nanothermites, composés interstitiels métastables, dispersion, synthèse microonde, sol gel non hydrolytique, alcool benzylique

Abstract:

Thermite reactions are very exothermic chemical reactions between a reductive metal and an oxide which are used for a broad range of civilian and military uses, such as soldering or initiation systems. As these reactions take place between two solids, the reactivity of the mixture increases if it is nanometrically structured. Aluminum and tungsten trioxide mixtures are a known example of thermite mixtures which has a good reactivity.

In this work, we present various syntheses yielding many different shapes and sizes of tungsten oxide nanoparticles. The most promising synthesis is the non hydrolytic sol gel synthesis, in particular when carried out in a reactor heated by microwave irradiation. A subsequent thermal treatment between 300 and 500 °C, to eliminate any organic residues, yields 6 to 40 nm particles.

Also, we show the importance of the oxide dispersibility regarding the formulation of a thermite mixture, and consequently the possibility of improving the reactivity by preparing the mixture in acetonitrile instead of hexane, the typically used dispersant.

<u>Keywords:</u> tungsten trioxide, nanoparticles, nanothermites, metastable intermolecular composites, dispersion, microwave synthesis, non hydrolytic sol gel, benzyl alcohol