



HAL
open science

Elaboration de particules nanostructurées de nitrures et d'oxynitrures métalliques en milieu fluide supercritique. Etude et modélisation des mécanismes de croissance des particules

Sophie Desmoulins-Krawiec

► **To cite this version:**

Sophie Desmoulins-Krawiec. Elaboration de particules nanostructurées de nitrures et d'oxynitrures métalliques en milieu fluide supercritique. Etude et modélisation des mécanismes de croissance des particules. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004. Français. NNT : 2004BOR12815 . tel-00007176

HAL Id: tel-00007176

<https://theses.hal.science/tel-00007176v1>

Submitted on 21 Oct 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 2815

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Sophie DESMOULINS-KRAWIEC**

Ingénieur ISMRa / ENSICAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **Physico-chimie de la matière condensée**

Elaboration de particules nanostructurées de nitrures et d'oxynitrures métalliques en milieu fluide supercritique. Etude et modélisation des mécanismes de croissance des particules.

Soutenue le : 11 mai 2004

Après avis de :

| | | |
|------------|---|--------------------|
| MM. | J.-C. NIÈPCE (Professeur) J.-P. PETITET (Directeur de Recherche) | Rapporteurs |
|------------|---|--------------------|

Devant la commission d'examen formée de :

| | | |
|------------|--|--|
| MM. | C. DELMAS (Directeur de Recherche) J. MERCADIER (Maître de Conférence) F. CANSELL (Directeur de Recherche) J. ETOURNEAU (Professeur) J.-C. NIÈPCE (Professeur) J.-P. PETITET (Directeur de Recherche) F. WEILL (Chargé de Recherche) | Président Rapporteur Examineurs |
| | | Invité |

- 2004 -

N° d'ordre : 2815

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Sophie DESMOULINS-KRAWIEC**

Ingénieur ISMRa / ENSICAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **Physico-chimie de la matière condensée**

Elaboration de particules nanostructurées de nitrures et d'oxynitrures métalliques en milieu fluide supercritique. Etude et modélisation des mécanismes de croissance des particules.

Soutenue le : 11 mai 2004

Après avis de :

| | | |
|------------|---|--------------------|
| MM. | J.-C. NIÈPCE (Professeur) J.-P. PETITET (Directeur de Recherche) | Rapporteurs |
|------------|---|--------------------|

Devant la commission d'examen formée de :

| | | |
|------------|--|---|
| MM. | C. DELMAS (Directeur de Recherche) J. MERCADIER (Maître de Conférence) F. CANSELL (Directeur de Recherche) J. ETOURNEAU (Professeur) J.-C. NIÈPCE (Professeur) J.-P. PETITET (Directeur de Recherche) F. WEILL (Chargé de Recherche) | Président Rapporteur Examineurs Invité |
|------------|--|---|

- 2004 -

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans le cadre d'une bourse ministérielle (MENRT). Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de cette étude.

Je tiens à remercier tout d'abord, Monsieur le Professeur Jean Etourneau, pour m'avoir accueillie au sein de l'ICMCB ainsi que pour sa participation au jury lors de ma soutenance et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Claude Delmas, directeur de l'ICMCB, pour avoir accepté de présider le jury ainsi que Monsieur Jean-Claude Nièpce, Professeur à l'Université de Bourgogne, et Monsieur Jean-Pierre Petit, Directeur de Recherche au LIMHP, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et d'en être les rapporteurs.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur Jacques Mercadier, Maître de Conférence à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour sa participation au jury de thèse.

Je désire remercier tout particulièrement Monsieur François Cansell, Directeur de Recherche à l'ICMCB, qui a encadré ce travail, pour ses compétences scientifiques mais aussi et surtout pour sa bonne humeur, sa disponibilité, son optimisme et son enthousiasme.

Je souhaite en outre remercier Monsieur François Weill, Chargé de Recherche à l'ICMCB, qui a co-encadré cette thèse, pour ses compétences scientifiques ainsi que pour sa disponibilité et sa gentillesse.

J'exprime ma gratitude à l'ensemble des personnes qui m'ont aidée au cours de la caractérisation de mes matériaux : E. Sellier, P. Garreta, D. Denux, P. Dagault, E. Lebraud, S. Pechev, B. Chevalier, O. Nguyen, M. Lahaye, C. Labrugère et S. Gorsse.

J'adresse de sincères remerciements à David, Carole, Stéphane, Anne, Nathalie et Lydia pour leur sympathie et leur gentillesse au cours de ces trois années.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres (actuels et anciens) de l'équipe Fluides Supercritiques pour leur bonne humeur et leur disponibilité au quotidien :

Loïc, Cyril, Florent, Samuel, Helen, Sandy, Michaël, Olivier, Muriel, Fabien, Sylvain, Solène, Teddy, les Sébastien ...

Et un grand merci à ma famille, et plus particulièrement à mes parents, Marylène et Gilles, pour m'avoir toujours soutenue et encouragée. Merci pour tout.

Et enfin, merci à Thomas et Théo, ... mes rayons de soleil.

A Théo et Thomas,

A mes Parents,

A Géraldine et Jill-Marine,

A la mémoire de mon Père,

SOMMAIRE

| | |
|-------------------|----|
| INTRODUCTION..... | 17 |
|-------------------|----|

Chapitre I : BIBLIOGRAPHIE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Propriétés et applications des nitrures métalliques..... | 25 |
| 1.1 | Propriétés des nitrures métalliques..... | 25 |
| 1.1.1 | <i>Caractéristiques générales.....</i> | <i>25</i> |
| 1.1.2 | <i>Propriétés chimiques.....</i> | <i>26</i> |
| 1.1.3 | <i>Propriétés mécaniques.....</i> | <i>27</i> |
| 1.1.4 | <i>Propriétés optiques.....</i> | <i>27</i> |
| 1.2 | Applications..... | 28 |
| 1.3 | Conclusion : Propriétés et applications des nitrures..... | 29 |
| 2 | Synthèses des nitrures métalliques..... | 29 |
| 2.1 | Méthodes “classiques”..... | 29 |
| 2.1.1 | <i>Procédés hautes températures.....</i> | <i>29</i> |
| 2.1.2 | <i>Synthèses de poudres et matériaux supportés.....</i> | <i>30</i> |
| 2.1.3 | <i>Elaborations de couches minces et de revêtements.....</i> | <i>31</i> |
| 2.2 | Synthèses “innovantes”..... | 32 |
| 2.2.1 | <i>Réactions à l'état solide.....</i> | <i>32</i> |
| 2.2.2 | <i>Réactions en phase gazeuse.....</i> | <i>34</i> |
| 2.2.3 | <i>Réactions en phases solides et gaz.....</i> | <i>35</i> |

| | | |
|----------|---|----|
| 2.2.4 | <i>Synthèse électrochimique.....</i> | 38 |
| 2.2.5 | <i>Réactions mettant en œuvre un milieu fluide supercritique.....</i> | 38 |
| 2.3 | Conclusion : Synthèses des nitrures..... | 41 |
| 3 | Fluides supercritiques et synthèse de nanomatériaux..... | 42 |
| 3.1 | Caractéristiques et propriétés générales des Fluides SuperCritiques..... | 42 |
| 3.1.1 | <i>Caractéristiques générales.....</i> | 42 |
| 3.1.2 | <i>Les fluides purs.....</i> | 45 |
| 3.1.3 | <i>Les fluides complexes.....</i> | 47 |
| 3.2 | Synthèses de matériaux finement divisés en milieu fluide supercritique.. | 51 |
| 3.2.1 | <i>Les transformations physiques.....</i> | 51 |
| 3.2.2 | <i>Les transformations chimiques.....</i> | 52 |
| 3.3 | Conclusion : FSC et nanomatériaux..... | 56 |
| 4 | Conclusion..... | 57 |
| 5 | Bibliographie..... | 59 |

Chapitre II : SYNTHÈSE DE NITRURES METALLIQUES : ESSAIS DE FAISABILITE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction..... | 70 |
| 2 | Principe et mode opératoire..... | 70 |
| 2.1 | Le principe de synthèse..... | 70 |
| 2.2 | Le mode opératoire..... | 70 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.2.1 | <i>Le montage expérimental – Mode continu.....</i> | 70 |
| 2.2.2 | <i>Description du procédé.....</i> | 71 |
| 2.2.3 | <i>Les paramètres expérimentaux.....</i> | 72 |
| 2.3 | Les intérêts du procédé..... | 73 |
| 3 | Les tests de faisabilité..... | 73 |
| 3.1 | Détails des expériences menées..... | 73 |
| 3.2 | Caractérisation des matériaux..... | 75 |
| 3.3 | Résultats..... | 75 |
| 4 | Discussion..... | 81 |
| 4.1 | Les diagrammes d’Ellingham..... | 81 |
| 4.2 | Discussion..... | 84 |
| 4.2.1 | <i>Approximations et extrapolations.....</i> | 84 |
| 4.2.2 | <i>Résultats.....</i> | 84 |
| 5 | Conclusion..... | 85 |
| 6 | Bibliographie..... | 87 |

**Chapitre III : SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D’OXYNITRURE
DE NICKEL**

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Introduction..... | 93 |
| 2 | Cinétique de décomposition du précurseur..... | 93 |
| 2.1 | Mode opératoire..... | 93 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 2.2 | Résultats..... | 95 |
| 2.2.1 | <i>Observations expérimentales.....</i> | 95 |
| 2.2.2 | <i>Analyse par spectroscopie UV.....</i> | 95 |
| 3 | Synthèse de nanoparticules de nitrure de nickel..... | 96 |
| 3.1 | Mode opératoire..... | 96 |
| 3.1.1 | <i>Montage expérimental.....</i> | 96 |
| 3.1.2 | <i>Conditions opératoires.....</i> | 98 |
| 3.2 | Méthodes de caractérisation..... | 98 |
| 3.3 | Détails des expériences menées..... | 98 |
| 3.3.1 | <i>Influence du temps de séjour.....</i> | 98 |
| 3.3.2 | <i>Influence de la concentration.....</i> | 100 |
| 3.4 | Résultats..... | 100 |
| 3.4.1 | <i>Composition chimique et structure.....</i> | 100 |
| 3.4.2 | <i>Morphologie.....</i> | 110 |
| 3.4.3 | <i>Distribution en taille des particules.....</i> | 115 |
| 3.5 | Discussion..... | 118 |
| 3.5.1 | <i>Influence du temps de séjour et de la géométrie du réacteur.....</i> | 118 |
| 3.5.2 | <i>Influence de la concentration.....</i> | 119 |
| 3.6 | Conclusion : Influence des paramètres expérimentaux..... | 120 |
| 4 | Etude préliminaire des propriétés magnétiques des nanoparticules d'oxynitrure de nickel..... | 121 |
| 4.1 | Données bibliographiques..... | 121 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 4.2 | Mesures magnétiques..... | 121 |
| 4.3 | Conclusion : Etude préliminaire des propriétés magnétiques..... | 124 |
| 5 | Conclusion..... | 125 |
| 6 | Bibliographie..... | 126 |

Chapitre IV : MODELISATION DE LA CROISSANCE DE PARTICULES EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES

| | | |
|-----|--|-----|
| 1 | Introduction..... | 131 |
| 2 | Formalisme de croissance de particules développé à l'ICMCB..... | 132 |
| 2.1 | Principe..... | 132 |
| 2.2 | Les grandeurs caractéristiques..... | 133 |
| 2.3 | Formules et calculs..... | 134 |
| 2.4 | Résultats..... | 136 |
| 2.5 | Conclusion..... | 138 |
| 3 | Optimisation du formalisme de croissance des particules par coalescence..... | 139 |
| 3.1 | Principe..... | 139 |
| 3.2 | Les grandeurs caractéristiques..... | 140 |
| 3.3 | Formules et calculs..... | 141 |
| 3.4 | Résultats intermédiaires : validation concernant les particules de cuivre..... | 142 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Introduction du formalisme de croissance des particules par coalescence et agrégation..... | 144 |
| 4.1 | Principe..... | 144 |
| 4.2 | Grandeurs caractéristiques..... | 145 |
| 4.3 | Formules et calculs..... | 146 |
| 4.4 | Résultats..... | 147 |
| 4.4.1 | <i>Simulation de la croissance de particules de cuivre.....</i> | <i>147</i> |
| 4.4.2 | <i>Simulation de la croissance de particules d'oxynitride de nickel..</i> | <i>148</i> |
| 4.4.3 | <i>Simulation de la croissance de particules de nitrure de cobalt.....</i> | <i>150</i> |
| 5 | Conclusion..... | 152 |
| 6 | Bibliographie..... | 154 |
| | CONCLUSION GENERALE..... | 157 |
| | ANNEXES..... | 161 |

INTRODUCTION

Un des principaux challenges scientifique et technologique actuels concerne le développement des nanotechnologies. La science des matériaux est l'un des secteurs d'activité le plus concerné par cet engouement puisqu'elle est le plus souvent à l'origine des matières premières nécessaires au développement de nouvelles applications technologiques et ce, dans divers domaines (électronique, optique, catalyse, biologie, ...). Cet intérêt pour “le nanoscopique” dans l'élaboration et la synthèse de matériaux s'explique en partie par le fait que les nanomatériaux présentent souvent des propriétés différentes de celles des matériaux massifs. Par conséquent, de nombreux procédés de synthèse de nanomatériaux sont actuellement à l'étude ou en développement. Leur objectif commun est l'élaboration “contrôlée” de nanomatériaux. On entend par “contrôlée” la maîtrise de la taille, de la morphologie, de la structure et de la composition chimique.

Dans ce contexte, les fluides supercritiques, au regard de leurs propriétés macroscopiques et microscopiques facilement modulables, représentent une alternative intéressante pour la synthèse de nanomatériaux. Le plus souvent, ils peuvent se substituer à des solvants toxiques classiquement utilisés. C'est pourquoi, depuis une vingtaine d'années, les procédés d'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques font l'objet d'un intérêt grandissant. Plus précisément, deux types de procédés se distinguent : ceux basés sur une transformation physique et ceux basés sur une réaction chimique. En ce qui concerne les procédés basés sur la modification d'une ou plusieurs grandeurs physiques du système (**R**apid **E**xpansion of a **S**upercritical **S**olution (RESS), **G**as **A**nti-**S**olvant (GAS), **P**recipitation with a **C**ompressed **A**ntisolvent (PCA) et **P**articules from **G**as **S**aturated **S**olutions (PGSS)), leur utilisation est généralement réservée à la mise en forme de poudres organiques notamment pour des applications pharmaceutiques. Pour les procédés basés sur une transformation chimique (où le fluide lui-même peut être un réactif) la gamme de matériaux pouvant être synthétisés est extrêmement vaste et s'étend des matériaux macromoléculaires aux matériaux inorganiques en passant par les gels et les matériaux hybrides.

Dans ce travail de thèse nous avons choisi de développer un procédé basé sur la transformation chimique d'un précurseur. L'objectif est d'exploiter les propriétés spécifiques des fluides supercritiques : i) en modulant de façon continue la masse volumique, la sélectivité, la viscosité et la diffusivité du milieu par de faibles modifications de pression

et / ou de température ; ii) en contrôlant la solubilité des réactifs ; iii) en augmentant les vitesses de réaction tout en conservant, voire même en améliorant leur sélectivité ; iv) en facilitant la récupération des produits par de faibles modifications de pression et / ou de température.

Le procédé développé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), permet la synthèse de particules nanostructurées de métaux, d'oxydes et de nitrures. Il est basé sur la décomposition thermique d'un précurseur métallique. Cette décomposition en conditions supercritiques permet d'alimenter le milieu réactionnel en atomes métalliques qui peuvent soit s'organiser directement en particules et générer, de ce fait, des particules métalliques, soit réagir avec un coréactif tel que l'oxygène, pour former des particules d'oxydes, soit enfin, réagir avec le solvant porté en conditions supercritiques, et dans le cas de l'ammoniac supercritique, former des particules de nitrures.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux nitrures métalliques binaires qui ont une grande diversité de propriétés notamment : i) *physiques* : réfractaires, conductivités thermique et électrique similaires à celles des métaux, comportements magnétiques particuliers, quelquefois supraconducteurs, grande résistance à l'abrasion, dureté, sélectivité optique ; ii) *chimiques* : stables aux attaques chimiques, nombreuses propriétés catalytiques proches de celles des métaux nobles. Par conséquent, les nitrures peuvent être utilisés dans quasiment tous les domaines technologiques : en électronique (barrières de diffusion, métallisations multicouches de circuits intégrés, ...), en microélectronique et optoélectronique (GaN semi-conducteur pour l'élaboration de diodes électroluminescentes bleues), en optique (capteurs solaires, stockage optique de l'information), en magnétisme (enregistrement magnétique haute densité), en mécanique (matrices ou renforts de composites) et enfin en catalyse (remplacement de certains métaux nobles).

De ce fait, il est intéressant d'étudier le couplage au sein d'un même matériau, des propriétés intrinsèques aux nitrures et des propriétés induites lorsqu'ils sont élaborés sous forme de nanomatériaux. Nous avons donc adapté le procédé de synthèse développé à l'ICMCB pour la formation de nanoparticules de métal et d'oxyde à la synthèse de particules nanostructurées de nitrures.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux propriétés des fluides supercritiques et leur apport significatif dans l'élaboration de matériaux ainsi qu'à l'état de l'art concernant la synthèse des nitrures et, plus particulièrement des nitrures finement divisés.

Dans un deuxième chapitre nous étudierons l'effet des paramètres expérimentaux sur la composition chimique et la morphologie des matériaux et montrerons ainsi les potentialités du procédé.

Le troisième chapitre sera consacré au nitrure de nickel, Ni_3N ou plus exactement, à l'oxynitrure de nickel élaboré en milieu ammoniac supercritique. Nous montrerons l'effet des conditions opératoires sur la morphologie du matériau obtenu. Nous présenterons en outre, une étude préliminaire des propriétés magnétiques des poudres synthétisées.

Pour terminer, la dernière partie présentera l'optimisation d'un modèle numérique permettant la prévision de l'évolution de la taille d'agrégats sphériques nanostructurés en fonction des paramètres expérimentaux (temps de séjour, concentration, température, ...).

Enfin, nous conclurons sur les résultats présentés dans ce document et nous proposerons des perspectives de recherche dans le prolongement des travaux réalisés.

Chapitre I :
BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Propriétés et applications des nitrures métalliques | 25 |
| 1.1 | Propriétés des nitrures métalliques | 25 |
| 1.1.1 | <i>Caractéristiques générales</i> | 25 |
| 1.1.2 | <i>Propriétés chimiques</i> | 26 |
| 1.1.3 | <i>Propriétés mécaniques</i> | 27 |
| 1.1.4 | <i>Propriétés optiques</i> | 27 |
| 1.2 | Applications | 28 |
| 1.3 | Conclusion : Propriétés et applications des nitrures..... | 29 |
| 2 | Synthèse des nitrures métalliques | 29 |
| 2.1 | Les méthodes “classiques” | 29 |
| 2.1.1 | <i>Procédés hautes températures</i> | 29 |
| 2.1.2 | <i>Synthèses de poudres et de matériaux supportés</i> | 30 |
| 2.1.3 | <i>Elaborations de couches minces et de revêtements</i> | 31 |
| 2.2 | Synthèses “innovantes” | 32 |
| 2.2.1 | <i>Réactions à l'état solide</i> | 32 |
| 2.2.2 | <i>Réactions en phase gazeuse</i> | 34 |
| 2.2.3 | <i>Réactions en phases solide et gaz</i> | 35 |
| 2.2.4 | <i>Synthèse électrochimique</i> | 38 |
| 2.2.5 | <i>Réactions mettant en œuvre un milieu fluide supercritique</i> | 38 |
| 2.3 | Conclusion : Synthèses des nitrures | 41 |
| 3 | Fluides supercritiques et synthèse de nanomatériaux | 42 |
| 3.1 | Caractéristiques et propriétés générales des Fluides SuperCritiques (FSC).... | 42 |
| 3.1.1 | <i>Caractéristiques générales</i> | 42 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.1.2 | <i>Les fluides purs</i> | 45 |
| 3.1.3 | <i>Les fluides complexes</i> | 47 |
| 3.2 | Synthèses de matériaux finement divisés en milieu fluide supercritique | 51 |
| 3.2.1 | <i>Les transformations physiques</i> | 51 |
| 3.2.2 | <i>Les transformations chimiques</i> | 52 |
| 3.3 | Conclusion : FSC et nanomatériaux | 56 |
| 4 | Conclusion | 57 |
| 5 | Bibliographie | 59 |

1 Propriétés et applications des nitrures métalliques

Les nitrures de métaux de transition sont des matériaux intéressants du point de vue de leurs propriétés mécaniques, chimiques ou optiques. Leurs propriétés d'usage [1] que nous présentons ci-après, leurs permettent d'être des candidats potentiels pour de nombreuses applications.

1.1 Propriétés des nitrures métalliques

1.1.1 Caractéristiques générales

La plupart des nitrures ont la particularité d'être réfractaires. Leurs points de fusion sont élevés et se situent généralement aux alentours de 3000°C [2-5] et peuvent donc prétendre à des applications en ingénierie haute température (TiN, ZrN, TaN, Si₃N₄ [6]). Ces matériaux peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des composites ou des superalliages sollicités à hautes températures utilisés dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale (AlN, Si₃N₄ [7] ; TiN [8]). Les poudres de nitrures constituent également, la matière première pour la fabrication de céramiques réfractaires (CrN, Cr₂N [9] ; ZrN, HfN, VN, NbN, CrN, Mo₂N, W₂N [10]).

En outre, les nitrures de métaux de transition ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur (YN, LaN, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, CrN, MnN [11, 12]). De même, leur conductivité électrique est comparable à celle des métaux [2, 11-13], cette propriété étant étroitement liée au ratio : azote / métal [14].

Certains nitrures ont des comportements magnétiques particuliers [15-20] dus à leur organisation interne (ZrN, HfN, VN, NbN, CrN, Mo₂N, η -Mn₃N₂, θ -Mn₆N_{5+x}, Ni₃N et W₂N [2, 10, 21, 22]). Une des familles de nitrures possédant plusieurs types de comportements magnétiques en fonction de la composition ou du mode de synthèse du matériau, est celle des composés à base de fer [23, 24]. Par exemple, la phase α -FeN possède des propriétés magnétiques douces (faible anisotropie et faible magnétostriction) [25] et les propriétés magnétiques de Fe₄N sont modifiées en fonction de son mode de préparation. Plus précisément, préparé sous forme de poly-domaines, Fe₄N est un ferromagnétique doux [26] tandis qu'élaboré en mono-domaine le champ coercitif peut être élevé.

Certains nitrures sont supraconducteurs et leurs températures critiques font partie des plus élevées dans le domaine de la supraconduction (ZrN, NbN [2] ; Mo₅N₆, δ-MoN, Nb₄N₅ [27]).

1.1.2 Propriétés chimiques

La plupart des nitrures ont la particularité d'être stables aux attaques chimiques et aux environnements réducteurs [2] (TiN [8] ; CrN_x [28]). Leur grande stabilité est principalement due à la nature des liaisons qui assurent une forte cohésion du système. Plus précisément, il s'agit d'un ensemble de liaisons covalentes et de liaisons ioniques (TiN, ZN, HfN [13] ; Cu₃N, SnN_x [29]). De ce fait, les nitrures peuvent être des matériaux de remplacement non toxiques dans certaines applications. Par exemple, pour l'enregistrement d'informations, les films de Cu₃N ou SnN_x stables à l'air et à température ambiante remplacent les couches minces à base de tellure instables à l'air et toxiques [29].

En ce qui concerne les propriétés catalytiques [30], les nitrures présentent dans ce domaine des propriétés proches de celles des métaux nobles [31]. Ils peuvent catalyser les réactions suivantes :

- Les réactions de Fischer-Tropsch [11, 31],
- Le clivage des liaisons oxygène / azote [11],
- L'“Hydrogenation-coal gassification” [11],
- L'hydrodénitruration [31],
- Les réactions d'hydrogénation [31],
- L'“Oxyforming” du méthane [31],
- Les productions “Foam-glass” [11],
- L'isomérisation des hydrocarbures [31].

En pratique, les catalyseurs à base de nitrures existent sous plusieurs formes néanmoins, les matériaux finement divisés sont les plus efficaces. Effectivement, en catalyse certaines morphologies sont plus performantes que d'autres, c'est notamment le cas de la forme pulvérulente qui présente une surface spécifique très grande et ce d'autant plus, que la taille des particules est petite. L'intérêt d'une surface spécifique importante pour un catalyseur est l'augmentation du nombre de sites actifs et donc de ses performances catalytiques (Mo₂N [32] ; Re₃N [33]).

1.1.3 Propriétés mécaniques

Les nitrures présentent des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications. En premier lieu, possédant une très grande résistance à l'abrasion, ils sont souvent utilisés en traitement de surface comme couches de protection d'outils et spécialement d'outils tranchants (CrN, Cr₂N [9, 11, 31, 34] ; TiN, ZrN, TaN, Si₃N₄ [6]). Plus généralement, ils constituent des revêtements de protection (YN, LaN, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, CrN, MnN [2, 11, 26, 35]).

De plus, la microdureté [14] des nitrures est aussi largement utilisée pour le renforcement ou l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à matrice métallique comme NiAl-AlN [12] ou Al-AlN [7]. Prenons l'exemple de NiAl-AlN, son principal avantage est qu'il est aussi performant que les superalliages à base de nickel (aux propriétés mécaniques excellentes) tout en étant moins coûteux. Le plus souvent, les nitrures sont utilisés sous forme de particules. Enfin, dans certains cas, les nitrures sont utilisés en tant que matrice du composite (TiN-TiB₂ [8]).

1.1.4 Propriétés optiques

Une des particularités des nitrures concerne leurs propriétés optiques. Effectivement, certains d'entre eux, préparés sous forme de films, présentent une sélectivité optique très intéressante dans diverses applications technologiques (TiN, ZrN, HfN [13, 36]). Par exemple, en possédant une absorbance élevée et une émittance thermique basse (émittance thermique : puissance émise par unité de surface, dans toutes les directions du demi-espace supérieur à la surface et pour toutes les longueurs d'onde), le nitrure sous forme de film peut servir de capteurs solaires sélectifs haute performance (CrN_x [28]).

Enfin, GaN semi-conducteur à large gap possède une luminescence intense [3-5] de couleur bleue. De nombreux procédés de synthèse de ce nitrure sont actuellement développés car cette propriété optique particulière pourrait être à la base de la mise en œuvre de lasers et de diodes électroluminescentes bleus. Le challenge actuel est de réaliser des diodes qui émettraient dans la lumière blanche pour des applications d'éclairage, le rendement électrique étant plus performant.

1.2 Applications

Après avoir décrit brièvement les principales propriétés des nitrures de métaux, voici un bref récapitulatif des applications technologiques potentielles (notées *P*) ou effectives (notées *E*) les concernant :

- *Electronique* : Barrières de diffusion pour les semi-conducteurs (*E*) [2, 9, 14, 36]. Métallisations multicouches de circuits intégrés (*E*) [14]. Détecteurs de gaz (*P*) [37].
- *Microélectronique et optoélectronique* : GaN, semi-conducteur, pour l'élaboration de diodes électroluminescentes et de lasers bleus (*P*) [3-5].
- *Optique* : Films de TiN, ZrN, HfN et CrN_x, utilisés comme capteurs solaires haute performance (fonctionnant à très hautes températures) (*P*) [9, 13, 28]. Films de Cu₃N et SnN_x pour le stockage optique de l'information (*P*) [29].
- *Magnétisme* : Films de Cu₃N [38] et couches minces composites Ni₃N/AlN [39] utilisés comme support d'enregistrement magnétique (*P*). Des plaquettes de Fe₄N mono-domaine utilisées pour l'enregistrement magnétique haute densité (*P*) [26].
- *Mécanique* : Incorporation de particules de AlN pour l'amélioration des propriétés mécaniques de composites à matrice métallique (*E*) [7, 12]. Elaboration de composites à matrice céramique (TiN compacté) possédant de bonnes performances à hautes températures (*E*) [8]. Traitements de surface : couches de protection (*E*) (YN, LaN, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, CrN, MnN [2, 11, 26] ; TiN [35]) et de décoration (*E*) (TiN [11] ; TiN [35] ; CrN, Cr₂N [9, 14, 36]).
- *Catalyse* : Utilisation de nitrures à grande surface spécifique comme catalyseur, pouvant même remplacer certains métaux nobles (*E*) [11, 31].

1.3 Conclusion : Propriétés et applications des nitrures

Retenons que les nitrures de métaux (sous forme massive, pulvérulente ou de couche mince) possèdent de nombreuses propriétés pouvant être exploitées pour des applications technologiques diverses. Certains d'entre eux, comme TiN ou Cr₂N par exemple, sont des composés “multitâches” sollicités pour plusieurs propriétés d'usage. Toutefois, comme nous allons le constater par la suite, leurs modes de synthèse (“classiques” ou “novateurs”) nécessitent le plus souvent des conditions opératoires très contraignantes (températures et / ou pressions élevées, précurseurs toxiques et / ou coûteux, ...).

2 Synthèse des nitrures métalliques

Avant d'aborder les techniques novatrices de synthèse de nitrures, nous présentons un état de l'art des préparations “classiques” classées par type de procédé.

2.1 Les méthodes “classiques”

2.1.1 Procédés hautes températures

Les synthèses à hautes températures produisent en général des nitrures de faible surface spécifique c'est-à-dire des poudres constituées de grosses particules ou des matériaux massifs.

œ Réaction directe entre le métal et le diazote

Le métal est exposé à une atmosphère de diazote et ce, à hautes températures (1500 - 2000°C) afin d'améliorer la diffusion solide / gaz [9-11, 40].

œ Réaction entre l'oxyde métallique en poudre et le diazote

Il s'agit de la nitruration carbothermale couramment utilisée pour les nitrures à haute stabilité thermique tels que : TiN, VN, MN_x, Si₃N₄, AlN et CrN. Plus précisément, de la poudre de carbone est ajoutée à la poudre d'oxyde puis le tout est porté à très hautes températures (> 1000°C) sous pression de diazote [10, 40].

œ Réactions “auto-entretenues” (SHS)

Ce type de réaction est appelé Combustion à l'Etat Solide (“Self-propagating High-temperature Synthesis” notée SHS). Il s'agit de mélanger du métal avec un autre élément (qui peut être gazeux ou en conditions supercritiques). Ce mélange doit être suffisamment réactif

(possibilité d'un amorçage externe) pour produire l'énergie thermique nécessaire à la formation du nitrure. Ce type de réaction très exothermique, couramment utilisé pour la synthèse de nitrures réfractaires, permet la réactivité de l'azote avec le métal [2, 6, 9].

œ Préparation de monocristaux

Pour l'étude fondamentale de mécanismes, de propriétés électriques et de propriétés de surface, il est intéressant de travailler sur des monocristaux. Pour cela, les nitrures sont produits par des procédés de transport en phase vapeur [5].

2.1.2 Synthèses de poudres et de matériaux supportés

Les matériaux synthétisés par les techniques énoncées ci-dessous, ont la particularité de présenter une grande surface spécifique.

œ Réaction entre un métal ou un composé métallique et une phase gazeuse

Ce type de réaction se déroule à relativement basse température (500 - 800°C) mais n'est valable que pour les nitrures à faible enthalpie de formation à savoir : Fe₄N, Co₂N et Ni₃N. En pratique, une poudre de métal ou d'oxyde est soumise à un environnement riche en azote. Le diazote peut être utilisé mais l'ammoniac est un agent nitrurant plus puissant. Pour obtenir un rendement optimal, on préférera utiliser une poudre de métal ou d'oxyde plutôt qu'un échantillon massif car l'énergie de surface d'une poudre est plus grande et par conséquent sa réactivité plus élevée [2, 26, 41].

œ Décomposition en phase vapeur d'un halogénure

Il s'agit d'une réaction où un chlorure est décomposé à haute température (1000 – 1600°C) afin de réagir avec du diazote (souvent mélangé à du dihydrogène) ou de l'ammoniac. L'inconvénient de cette technique est que l'on produit peu de nitrures, toutefois, ces produits sont très purs. Notons que de nombreux nitrures peuvent être synthétisés par cette technique : TiN, CrN, AlN, Fe₂N, Fe₄N, BN, ZrN, HfN, Re₂N et Cu₃N [6, 9-11].

œ Décomposition d'oxyhalogénures

De nombreux nitrures peuvent être produits par ce type de réaction. En effet, à partir d'oxychlorures (tels que VOCl₃ ou CrO₂Cl₂) ou de complexes oxo-ammonium (NH₄VO₃ ou NH₄ReO₄) et d'une source d'azote, des nitrures tels que : CrN, VN, et ReN [2, 9, 11] sont obtenus.

œ Méthode “Temperature-Programmed”

Il s’agit de décomposer un précurseur dans un flux de gaz (de l’ammoniac pour les nitrures) tout en imposant une montée en température uniforme. Généralement le précurseur se présente sous forme de poudre, il est disposé dans un réacteur à l’intérieur duquel, le flux de gaz vient le “balayer” [31].

œ Méthode en phase liquide

Cette méthode de synthèse a été appliquée [27] pour produire une nouvelle phase de Mo_2N . Pour cela, MoCl_4 réagit avec un mélange fondu de $\text{Ca}/\text{CaCl}_2/\text{Ca}_3\text{N}_2$. Dans le même type de techniques, des nitrures peuvent être produits en décomposant des amides préparées par précipitation à partir d’ammoniac. Par exemple, CoN à partir de $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$ et NiN à partir de $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$. Notons que les matériaux obtenus sont amorphes.

2.1.3 Elaborations de couches minces et de revêtements

œ Les méthodes mettant en œuvre un plasma

Les plasmas sont des décharges provoquées dans un environnement gazeux basse pression (0,01 - 0,02 Pa). Ils permettent la synthèse directe de fines poudres ou de couches minces. Principalement, deux types de plasmas sont utilisés :

- Les plasmas thermiques (ou torches à plasma) où les électrons et les molécules de gaz ont la même température (quelques centaines de degrés). Ils permettent aux réactants solides d’être atomisés dans la chambre de l’appareillage afin de pouvoir réagir avec d’autres réactants, se cristalliser ou se déposer sur un substrat [42].
- Les plasmatrons génèrent un environnement où les électrons ont une température bien plus élevée que celle des espèces gazeuses. Dans ce type de technique, les espèces réactives sont obtenues grâce à l’impact des électrons puis réagissent en phase gazeuse. Ceci est particulièrement adapté au traitement de surface des solides.

Ces deux méthodes sont largement utilisées au niveau industriel, principalement pour la mise en œuvre de revêtement. La pièce à recouvrir est placée dans la chambre de l’appareillage où elle est utilisée comme cathode (si besoin, la pièce peut être chauffée) [36, 43, 44].

œ La technique Chemical Vapor Deposition : CVD

Cette technique est couramment utilisée pour produire des couches minces et des revêtements. Le film est formé grâce à une réaction chimique entre des espèces en phase gazeuse de grande pureté (source de métal organique : des halides par exemple) et le substrat chauffé, tout ceci se déroulant à basse pression. Le processus peut être assisté d'un gaz réactif comme l'ammoniac, d'un plasma, d'une source d'ultraviolets ou d'un laser [2, 9, 29, 34, 36].

œ La technique Physical Vapor Deposition : PVD

La différence entre la technique PVD et la technique CVD se résume à l'absence, en PVD, de réactions chimiques de surface [34, 35].

2.2 Synthèses “innovantes”

Dans ce paragraphe nous proposons de recenser les méthodes de synthèse issues d'améliorations apportées aux méthodes dites “classiques”, et les méthodes basées sur de nouveaux concepts.

2.2.1 Réactions à l'état solide

Nous comparons les méthodes de synthèse mettant en œuvre des réactions en phases solides sur la base de la liste des nitrures pouvant être préparés par la méthode considérée, la morphologie du produit final, les avantages et les divers inconvénients de la méthode. L'ensemble des informations est reporté dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Méthodes de synthèse des nitrures binaires mettant en œuvre des réactions en phases solides.

| Méthode Auteur Date | Nitrures synthétisés | Mode opérateur | Morphologie du produit | Avantages | Inconvénients |
|--|--|--|---|--|---|
| <p>“Rapid Solid-State Metathesis” Gillan et al. [2] 1994</p> | <p>Nitrures réfractaires : TiN, ZrN, HfN, NbN, TaN.</p> | <p>Réaction entre un halogénure et Li₃N et/ou NaN₃.</p> | <p>Poudres cristallines. Cristallites de 17 à 49 nm en fonction des conditions opératoires.</p> | <ul style="list-style-type: none"> - Contrôle de la taille, de la composition et de la microstructure des matériaux. - Réaction exothermique pas d’apport d’énergie thermique. - Obtention de poudres très fines. | <ul style="list-style-type: none"> - Pas de contrôle de la température. - Amorçage électrique. |
| <p>“Rapid Solid-State Metathesis” sans amorçage électrique Fitzmaurice et al. [11] 1993</p> | <p>TiN, CrN, YN, LaN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, MnN.</p> | <p>Réaction entre un halogénure anhydre (TiCl₃, TiCl₄, CrCl₂ ou CrCl₃ par exemple) et LiN.</p> | <p>Poudres cristallines. Cristallites de 32 à 38 nm.</p> | <ul style="list-style-type: none"> - Réaction thermiquement auto-amorçée et auto-entretenu. - Obtention de poudres très fines. | <ul style="list-style-type: none"> - Réactifs anhydres (manipulation sous atmosphère inerte). - Pas de contrôle de la température. - Extraction et purification du nitrure nécessaire. |
| <p>“Rapid Solid-State Metathesis” avec amorçage thermique Aguas et al. [9] 1998</p> | <p>CrN, Cr₂N.</p> | <p>Réaction entre un halide métallique anhydre (CrCl₂ ou CrCl₃) et un nitrure (LiN, Mg₃N₂ ou Ca₃N₂) ou un oxyde (Cr₂O₃).</p> | <p>Poudres cristallines. Agglomérats de 1 µm.</p> | <ul style="list-style-type: none"> - Synthèse de nitrures purs. - Amorçage thermique à faible température (300°C). | <ul style="list-style-type: none"> - Réactifs anhydres (manipulation sous atmosphère inerte). - Pas de contrôle de la température. |

| Méthode Auteur Date | Nitrures synthétisés | Mode opérateur | Morphologie du produit | Avantages | Inconvénients |
|--|-------------------------|---|---------------------------|---|---|
| Synthèse par pyrolyse Bouwkamp- Wijnoltz et al. [30] 1999 | CoN ₄ | Réaction entre un sel métallique (acétate de cobalt), du carbone et une source d'azote (pyrrole, 3.4- dimethylpyrr ole, ... | - | - Synthèse en une seule étape. - Le matériau obtenu est un catalyseur dont les propriétés finales sont fonction des conditions opératoires. | - Nitrure déposé sur du carbone poreux. - Température moyenne : 700°C. |

Le principal avantage de ce type de synthèses est lié à la simplicité de mise en œuvre. Néanmoins, le plus souvent une étape d'extraction voire de purification est nécessaire ce qui constitue un inconvénient majeur au développement de ce type de procédé. De plus, les réactions mises en jeu pour ces méthodes de synthèse étant très exothermiques, elles sont généralement difficilement contrôlées.

2.2.2 Réactions en phase gazeuse

Seulement deux méthodes mettant en œuvre une réaction en phase gazeuse ont été développées (Tableau 2). Dans les deux cas, un dispositif spécifique est nécessaire : un canon à électrons dans le premier cas et un laser dans le second. La première méthode semble être la plus intéressante car elle permet la synthèse de nombreux nitrures purs (dont des nitrures réfractaires) sous forme nanométrique qui plus est. Cependant, la poudre formée est directement recueillie sur des grilles pour microscope, ce qui laisse supposer que la productivité de ce procédé est très faible.

Tableau 2 : Méthodes de synthèse des nitrures binaires basées sur des réactions en phase gazeuse.

| Méthode Auteur Date | Nitrures synthétisés | Mode opérateur | Morphologie du produit | Avantages | Inconvénients |
|---|---|--|---|--|--|
| “Reactive Gas Evaporation” Iwama et al. [10] 1984 | TiN, AlN, CrN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, Mo ₂ N, W ₂ N. | Evaporation d'un métal (faisceau d'électrons focalisé sur une cible de métal) puis réaction des atomes métalliques avec N ₂ ou NH ₃ . | Poudre cristalline. Taille : 2 à 10 nm (estimée). | - Produits purs obtenus (pas de creuset utilisé). - Obtention de poudres très fines. | - Dispositif spécifique : l'évaporation du métal est obtenue grâce à un faisceau d'électrons focalisé sur une cible de métal. - Les produits sont recueillis directement sur des grilles pour microscope. |
| Pyrolyse laser Ochoa et al. [32] 1995 | Mo ₂ N | Pyrolyse par laser et sous NH ₃ de Mo(CO) ₆ . Température estimée : 800 - 1000°C. | Poudre cristalline. | - L'avantage d'utiliser un laser est de pouvoir chauffer puis refroidir le système très rapidement ce qui permet d'obtenir des états métastables figés. - Méthode adaptée pour la synthèse de carbures. | Dispositif spécifique : un laser. |

2.2.3 Réactions en phases solide et gaz

Comparons à présent les synthèses basées sur la réaction entre un solide et un gaz (Tableau 3).

Tableau 3 : Méthodes de synthèse des nitrures binaires mettant en œuvre des réactions en phases solide et gazeuse.

| Méthode Auteur Date | Nitrures synthétisés | Mode opérateur | Morphologie du produit | Avantages | Inconvénients |
|---|---|--|---|--|--|
| Combustion sous pression Hirao et al. [6] 1987 | TiN, ZrN, TaN, Si ₃ N ₄ . | Le métal et son nitrure, sont broyés dans de l'acétone puis séchés sous vide. Le tout est placé sous une pression de N ₂ . | Poudre cristalline de 0,5 µm. | Synthèse de nitrures difficiles à former. | - La réaction est amorcée par une impulsion électrique. - Pression de N ₂ de 25 MPa. |
| Elaboration d'une poudre composite Troadek et al. [7] 1996 | AlN | Réaction entre une poudre d'aluminium + CaCO ₃ et N ₂ à 850°C pendant 1h (brevet F N°941383 18/11/94). | Poudre cristalline de AlN (100 nm) mélangée à de la poudre de Al. (8 à 25% de AlN). | Poudre adaptée à l'élaboration de composite à matrice aluminium. | Poudre composite avec au maximum 25% de nitrure. |
| "Tempera- ture- Programmed Reaction" Claridge et al. [31] 2000 | VN _x , NbN _x , et divers nitrures ternaires. | Nitruration d'oxydes (V ₂ O ₅ , H-Nb ₂ O ₅ , L-Ta ₂ O ₅ , WNb ₁₂ O ₃₃ , W ₃ Nb ₁₄ O ₄₄ , ...) par NH ₃ . T > 700 °C. | Poudre cristalline. Taille : 10 – 20 nm (estimée). | - Poudres à grande surface spécifique. - Obtention de poudres très fines. | Hautes températures. (T > 700°C) |
| Oxyde traité par un flux NH₃/H₂ Rousselle et al. [26] 1992 | Fe ₄ N | Traitement de α-Fe ₂ O ₃ par un flux de NH ₃ /H ₂ . T = 350 et 400°C. Temps de réaction = 1 à 6h pour 10g de précurseur. | Plaquettes poreuses hexagonales de 0,5 µm. | Température et temps de réaction pas trop élevés. | - Manipulation d'hydrogène. - Synthèse d'un seul type de nitrure. |

| Méthode Auteur Date | Nitrures synthétisés | Mode opérateur | Morphologie du produit | Avantages | Inconvénients |
|--|---|--|---|--|---|
| Nitruration de sulfures Tessier et al. [45] 1997 | MoN, Mo ₅ N ₆ , TiN, W ₂ N, CrN. | Réaction entre une poudre fine de sulfure (MoS ₂ par exemple) et un flux de NH ₃ entre 600 et 800°C. | Poudres cristallines. | - Synthèse de nitrures à grande surface spécifique. - Contrôle en fonction des conditions opératoires de la proportion entre les différentes phases. - Possibilité de synthétiser des nitrures ternaires. | - Températures moyennes : 600-800°C. - Dans certains cas, obtention de mélange de phases : MoN et Mo ₅ N ₆ par exemple. |
| Oxyde traité par un flux de NH₃ Di Lello et al. [46] 2002 | GaN | Nitruration de Ga ₂ O ₃ par un flux de NH ₃ à 1000°C pendant 2h. Ajout d'un réducteur (carbone pulvérulent). | Poudre cristalline. | Synthèse d'un nitrure difficile à élaborer. | - Haute température : 1000°C. - Réacteur spécifique en quartz. |
| Implantation ionique Amine et al. [47] 2002 | GaN | Implantation d'atomes N dans une couche mince de GaAs par faisceau d'ions. | Couche mince composite (matrice de GaAs et particules de GaN de 3 à 4,2 nm) | Synthèse d'un nitrure difficile à élaborer. | Matériau composite. |
| Nitruration d'un complexe Gajbhiye et al. [22] 2002 | Ni ₃ N | Décom- position et nitruration de [Ni(NH ₃) ₆] (NO ₃) ₂ à 340 - 400°C pendant 4 à 12h. | Agrégats de nanoparticules cristallisées de 16 nm. | - Température de réaction relativement basse. - Obtention de poudres très fines. | Temps de réaction long. |

| Méthode Auteur Date | Nitrures synthétisés | Mode opérateur | Morphologie du produit | Avantages | Inconvénients |
|---|-------------------------|--|---|-------------------------------------|--|
| Nitruration carbo - thermale Wei et al. [48] 1999 | AlN | Réaction entre l'hydroxyde d'aluminium Al(OH) ₃ avec du carbone sous flux de N ₂ à 1300 – 1700°C. | Poudre cristalline de 20 nm environ. | Obtention de poudres très fines. | Hautes températures : 1300 – 1700°C. |

De nombreux nitrures peuvent être élaborés grâce aux procédés mettant en œuvre une réaction entre un solide et un gaz. Toutefois, plusieurs de ces méthodes nécessitent l'utilisation de températures élevées (> 1000°C), et / ou une installation très spécifique, et / ou ne génèrent pas de nitrures purs. Les méthodes qui semblent les plus intéressantes sont celles développées par Rousselle et al. [26] qui malgré l'utilisation d'hydrogène est l'une des moins contraignantes en terme de conditions expérimentales, et celle de Gajbhiye et al. [22]. Il est cependant dommage que ces deux procédés ne s'appliquent qu'à seulement deux nitrures, respectivement Fe₄N et Ni₃N.

2.2.4 Synthèse électrochimique

Une méthode de synthèse par électrochimie de TiN a été proposée en 1998 par Nakajima et al. [49]. Pour cela, une anode en titane et une cathode en platine sont nécessaires ainsi qu'un électrolyte à base de n-butylamine. A l'anode se déroule la dissolution du titane et à la cathode la réduction du n-butylamine, ce qui génère la formation de butylamidotitane. Pour finir, le produit obtenu est décomposé par pyrolyse à haute température (1000°C environ) et sous une atmosphère d'argon et d'ammoniac. La perte en masse est d'environ 70%. Le produit final est un matériau pulvérulent.

2.2.5 Réactions mettant en œuvre un milieu fluide supercritique

Les méthodes de synthèse mettant en œuvre un fluide supercritique sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Méthodes de synthèse des nitrures binaires mettant en œuvre un fluide supercritique.

| Méthode Auteur Date | Nitrures synthétisés | Mode opérateur | Morphologie du produit | Avantages | Inconvénients |
|---|---------------------------------|--|--|---|---|
| Combustion supercritique “Self- propating High- temperature Synthesis” Brezinsky et al. [50] 1996 | TiN | Réaction entre une poudre de Ti et N ₂ à 6,21 MPa et -141°C grâce à la propagation d’une flamme sur la poudre. | - | Utilisation d’un solvant non toxique : N ₂ . | - Réacteur spécifique conçu pour résister à de hautes pressions et à de très basses et de très hautes températures. - Réaction très exothermique. |
| Synthèse ammono- thermale Dwilinski et al. [3] 1995 | GaN | Nitruration de Ga par NH ₃ supercritique Procédé hautes pressions (100- 500 MPa) et à 550°C. On ajoute un minéralisa- teur : LiNH ₂ . | Poudre cristalline photo- luminescente micro- métrique. | Contrôle de la qualité cristalline en fonction des conditions opératoires (proportion NH ₃ /LiNH ₂). | Hautes pressions : 100 – 500 MPa. |
| Synthèse Solvo- thermale Collado et al. [5] 1999 | GaN | Réaction entre le Ga liquide dispersé par un additif pulvérulent et un solvant nitrurant (NH ₃ par exemple). Procédé hautes pressions (100- 250 MPa) et à 400- 800°C. | Poudre cristalline micronique. | Amélioration de la cinétique par modification de l’additif. | Hautes pressions : 100 – 250 MPa. Températures moyennes : 400 – 800°C. |

| Méthode Auteur Date | Nitrures synthétisés | Mode opérateur | Morphologie du produit | Avantages | Inconvénients |
|---|---------------------------------------|--|---|---|---|
| Synthèse en ammoniac supercritique Cansell et al. [51] 1998 | Fe ₄ N, Cu ₃ N. | Réaction entre un précurseur métallique (acétylacéto-nate) thermiquement décomposé et NH ₃ supercritique Pression 16 - 17 MPa. Température 180 - 200°C | Poudres cristallines. Agrégats microniques de nanoparticules | - Contrôle de la taille, de la morphologie et de la distribution en taille des particules - Températures douces. - Temps de séjour de l'ordre de la minute. | - Fe ₄ N mélangé à Fe ₂ O ₃ . - Moyennes pressions 20 MPa environ. |
| Synthèse en ammoniac supercritique Leineweber et al. [52] 2001 | Ni ₃ N | Réaction entre un précurseur halogéné de nickel Ni(NH ₃) ₆ Cl ₂ une amide NaNH ₂ et NH ₃ supercritique Montée en température progressive jusqu'à 250°C. Pression : 20 MPa. | Poudre cristalline. | Température de synthèse douce. | - Réactifs à manipuler sous atmosphère inerte. - Moyenne pression : 20 MPa. - Temps de réaction très long : une semaine. - Purification car impuretés : Ni ou NiO. |

Les méthodes de synthèse basées sur l'utilisation d'un fluide supercritique développées jusqu'à présent concernent cinq nitrures : TiN, GaN, Cu₃N, Fe₄N et Ni₃N. La plupart sont basées sur des conditions opératoires très contraignantes telles que : de hautes pressions, des températures très basses, des temps de réaction très longs ou des manipulations de réactifs sous atmosphère inerte. Dans cette catégorie de procédé, la méthode la plus prometteuse, bien que le nitrure ne soit pas toujours pur, est celle mise au point à l'ICMCB [51] puisque les conditions expérimentales sont plutôt douces, la morphologie des matériaux peut être contrôlée, et à priori, cette méthode peut être étendue à d'autres nitrures que Cu₃N et Fe₄N.

2.3 Conclusion : Synthèses des nitrures

Nous constatons que les nitrures de métaux présentent un vaste ensemble de propriétés. Ceci explique qu'ils soient couramment utilisés ou envisagés dans différents domaines d'applications.

Après avoir recensé, les procédés de synthèse des nitrures nous constatons que les méthodes d'élaboration sont généralement complexes : i) températures ou pressions de synthèse très élevées ; ii) réactifs à manipuler avec précaution ; iii) réactions exothermiques et difficilement contrôlables. De plus, les nitrures sont produits en très faibles quantités et les produits ne sont généralement pas purs.

Toutefois parmi ces méthodes de synthèse, trois procédés se distinguent par leur efficacité et leur relative facilité de mise en œuvre. La première est celle de Rousselle et al. [26] qui consiste en la synthèse de plaquettes de nitrure de fer (Fe_4N) par traitement d'un oxyde de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) par un flux de NH_3 / H_2 dans un réacteur en rotation. La seconde est celle de Gajbhiye et al. [23], basée sur la décomposition et la nitruration de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. Enfin, la troisième est celle développée à l'ICMCB [51], en ammoniac supercritique, appliquée au nitrure de cuivre (Cu_3N) et au nitrure de fer (Fe_4N). Cette méthode permet une production en continu de nitrures dont la taille (sub-micrométrique) et la morphologie sont facilement contrôlables par la modulation des paramètres expérimentaux. En outre, il semble que ce soit la méthode la plus facile à transposer à d'autres nitrures.

Dans le cadre de ce travail, concernant la synthèse de nanoparticules de nitrures en milieu fluide supercritique, nous proposons d'adapter ce troisième procédé pour la synthèse d'une gamme plus étendue de nitrures de métaux.

3 Fluides supercritiques et synthèse de nanomatériaux

Les fluides supercritiques initialement utilisés industriellement pour les procédés d'extraction, sont actuellement en phase de recherche et développement pour des applications industrielles liées à l'élaboration de matériaux. Ils permettent le remplacement de solvants toxiques mais surtout grâce à l'ajustement continu de leurs propriétés physico-chimiques ils favorisent la synthèse contrôlée de matériaux. Les principales propriétés exploitées pour la synthèse de matériaux sont : la masse volumique, la diffusivité, la sélectivité, la solubilité, ... Dans cette partie, nous nous proposons d'exposer le comportement des fluides supercritiques purs et complexes dans un domaine proche du point critique grâce à la compréhension des propriétés macroscopiques et microscopiques de ces milieux particuliers.

3.1 Caractéristiques et propriétés générales des Fluides SuperCritiques (FSC)

3.1.1 *Caractéristiques générales*

œ Définition

L'état d'un corps pur peut être décrit par une équation d'état reliant trois variables : la pression P , le volume molaire V et la température T . Cette équation se présente sous la forme suivante : $f(P, V, T) = 0$. Dans l'espace à trois dimensions, cette équation correspond à une surface (Figure 1) [53]. Cette représentation permet de localiser les trois états de la matière : solide, liquide et gaz, en fonction de P , V et T . Le point critique liquide-gaz, noté C par la suite, a pour coordonnées (P_c, V_c, T_c) . Pour des coordonnées P et T supérieures à P_c et T_c on parle de domaine supercritique. Notons que la représentation la plus couramment utilisée du diagramme de phase d'un corps pur correspond à une projection (P, T) selon l'axe des volumes molaires (Figure 2).

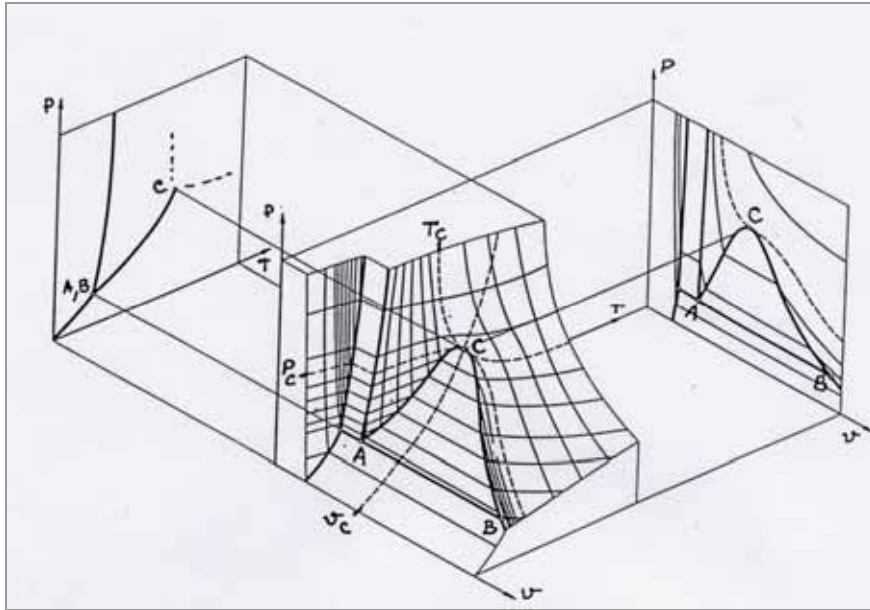


Figure 1 : Diagramme de phase d'un corps pur. Au centre, représentation 3D (point critique noté C, ligne ABC coexistence des trois états de la matière). A gauche, projection 2D suivant l'axe des volumes molaires. A droite, projection 2D suivant l'axe des températures [54].

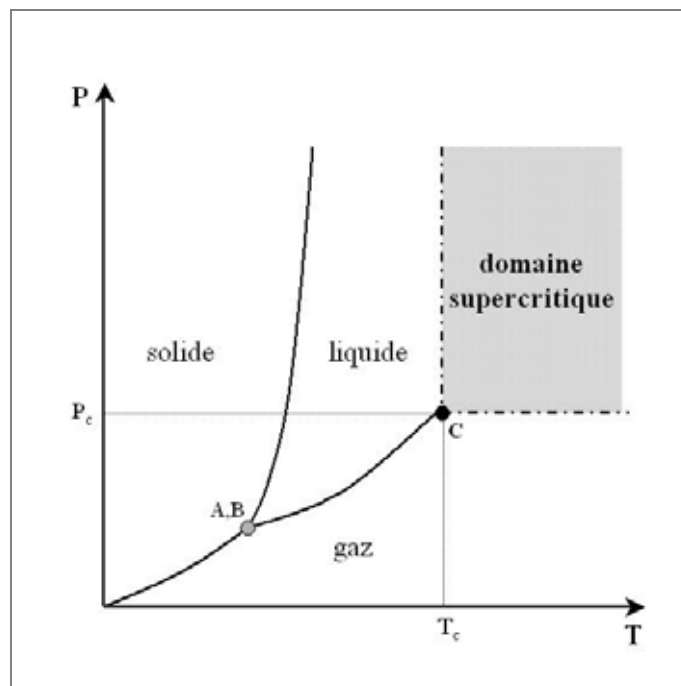


Figure 2 : Représentation 2D du diagramme de phase d'un corps pur. Point critique C de coordonnées (T_c, P_c) .

Un fluide supercritique peut être défini comme un fluide dense, non condensable, dont les valeurs des variables P et T sont supérieures à celles du point C. Au point C, la masse volumique du liquide devient égale à celle du gaz en équilibre. De plus, notons qu'au point C, un phénomène d'opalescence est observé, ceci est dû aux fluctuations locales de la masse volumique qui ont une grandeur caractéristique comparable à la longueur d'onde de la lumière. Ceci se traduit macroscopiquement par une divergence de la compressibilité du fluide qui correspond aux fluctuations locales infiniment rapides de la masse volumique lors d'une variation isotherme de la pression.

∞ Propriétés générales

D'un point de vue scientifique, un fluide supercritique est un milieu réactionnel intéressant car il est monophasique et ces propriétés sont ajustables. Elles peuvent être continûment modulées pour s'approcher de celles des liquides ou de celles des gaz, en fonction de la propriété recherchée, simplement en modifiant la pression et la température de travail.

Tableau 5 : Caractéristiques thermophysiques d'un corps pur à l'état liquide et gazeux et en conditions supercritiques.

| | Liquide | Fluide supercritique | Gaz |
|--|------------------|-------------------------------------|------------------|
| Masse volumique (Kg.m⁻³) | 600 - 1600 | 100 - 900 | 0,6 - 2 |
| Viscosité dynamique (Pa.s) | 10 ⁻³ | 10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁵ |
| Coefficient de diffusion d'une petite molécule (m².s⁻¹) | 10 ⁻⁹ | 10 ⁻⁸ | 10 ⁻⁵ |

D'une façon générale, les propriétés d'un fluide supercritique (masse volumique, viscosité dynamique, coefficient de diffusion pour des petites molécules) sont comprises entre celles des liquides et celles des gaz (Tableau 5).

3.1.2 Les fluides purs

∞ Aspect macroscopique

Un fluide pur dans des conditions supercritiques présente un comportement singulier pour les propriétés d'équilibre et de transport. Ce comportement induit, d'un point de vue macroscopique, une instabilité mécanique et thermique. Les propriétés d'un fluide pur dans des conditions supercritiques sont les suivantes :

- Une variation continue de la masse volumique en fonction des paramètres de pression et / ou de température. Au point critique, la masse volumique du gaz et celle du liquide sont égales.
- Une compressibilité isotherme infinie au point critique et qui demeure importante dans la gamme de pression et de température communément utilisée dans les applications mettant en œuvre des fluides supercritiques.
- Une viscosité qui varie continûment en fonction de la pression et de la température.
- Des coefficients de diffusion à dilution infinie plus grands d'un ordre de grandeur à ceux mesurés dans les liquides.
- Une conductivité thermique qui augmente fortement aux alentours du point critique alors que la diffusivité thermique tend vers zéro au point critique.

Ces comportements atypiques seront exploités dans des procédés basés sur le transport de matière ou mettant en œuvre des réactions chimiques.

∞ Aspect microscopique

La plupart des propriétés thermodynamiques et de transport au voisinage du point critique sont décrites par des lois de puissance définies le long de l'isochore ou de l'isotherme critique à partir de la distance au point critique. Par exemple, ci-dessous, la loi puissance pour la compressibilité isotherme d'un fluide réel le long de l'isochore critique (avec K_T la compressibilité isotherme, Γ un nombre sans dimension caractéristique du corps étudié, T la température, T_C et P_C les coordonnées critiques) :

$$\frac{K_T}{P_C} = \Gamma \cdot ((T - T_C) \cdot T_C)^{-1.24}$$

D'un point de vue microscopique, K_T , la compressibilité isotherme, peut être décrite à partir des fluctuations locales de masse volumique et notamment par une fonction de corrélation $G(r)$ qui correspond au rapport de la masse volumique locale sur la masse volumique moyenne en fonction de la distance r d'une molécule considérée à l'origine. La fonction $G(r)$ est égale à zéro pour r inférieur au rayon de la molécule (considérée à l'origine) et tend vers 1 pour r grand. La Figure 3b montre l'évolution schématique de $G(r)$ pour un liquide, un gaz et un fluide près du point critique.

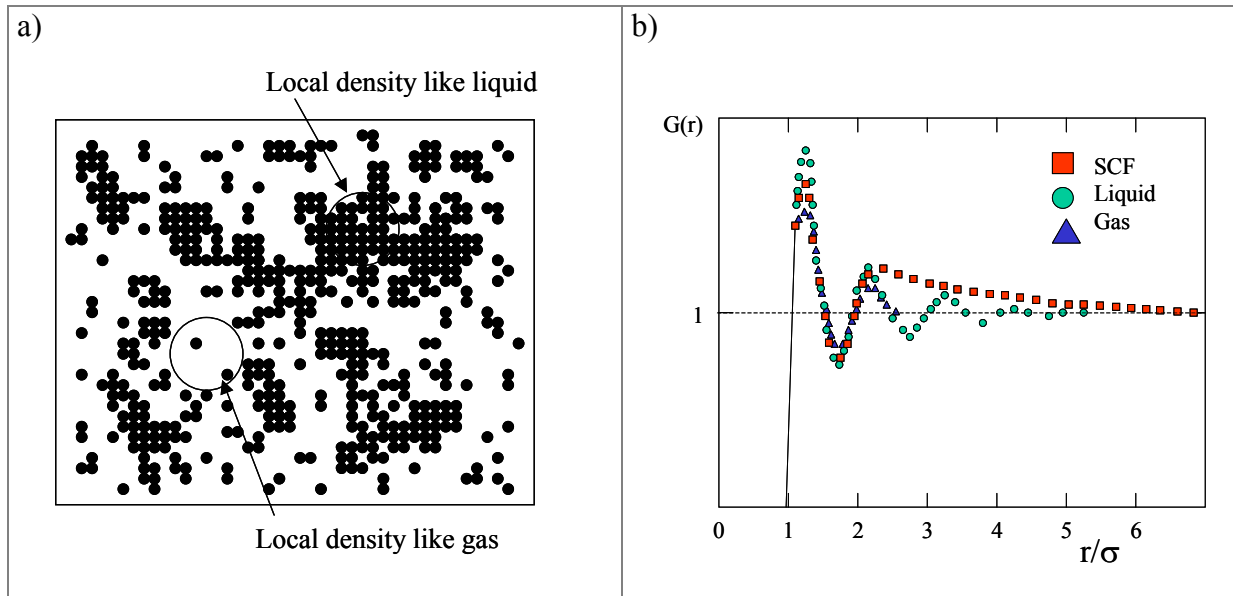


Figure 3 : a) Représentation de la distribution des molécules dans un fluide supercritique. b) Représentation d'une fonction de corrélation de paire avec : $\sigma =$ diamètre moléculaire, $\xi =$ longueur de corrélation [55].

Pour un liquide, les oscillations prononcées indiquent une organisation de plusieurs couches de molécules autour d'une molécule donnée. Pour le gaz, après la première couche de coordination, la masse volumique locale est égale à la masse volumique moyenne, il n'y a pas d'organisation à grande distance. Au voisinage du point critique, la divergence de K_T se traduit par une décroissance asymptotique de $G(r)$. Cette évolution de $G(r)$ implique des fluctuations de masse volumique locale sur des distances très grandes devant la taille de la molécule. Ces fluctuations sont représentées, en deux dimensions sur la Figure 3a. Cette représentation simule un fluide possédant un potentiel de Lennard-Jones. Ces fluctuations sont exprimées à partir d'une longueur de corrélation (ξ) qui, pour un fluide classique, suit une loi de puissance le long de l'isochore critique :

$$\xi = \xi_0 \cdot ((T - T_C) \cdot T_C)^{-0.5}$$

Où ξ est la longueur de corrélation, ξ_0 une constante, T la température et T_C la température critique.

3.1.3 Les fluides complexes

Les procédés d'élaboration de matériaux mettant en œuvre des fluides supercritiques nécessitent l'usage de fluides complexes puisque la première étape de tout procédé est la solubilisation de précurseurs dans le milieu réactionnel.

∞ Aspect macroscopique

Un fluide complexe est composé d'un (ou plusieurs) fluide pur dans lequel un ou plusieurs solutés ont été solubilisés. Prenons le cas d'un corps pur dans lequel un soluté est solubilisé. La solubilité (C_2) d'un soluté en milieu fluide supercritique peut être décrite selon deux approches : l'approche thermodynamique et l'approche cinétique.

∞ Approche thermodynamique

De ce point de vue, la solubilité C_2 d'un soluté en milieu fluide supercritique est exprimée en fonction du coefficient de fugacité du soluté dans la phase fluide (φ_2^f) par la relation suivante [56] :

$$C_2 = \left(\frac{P_2^s}{P} \right) \left(\frac{1}{\varphi_2^f} \right) \exp \left(\frac{V_2(P - P_2^s)}{RT} \right)$$

Où C_2 est la solubilité du soluté, P_2^s la pression de vapeur saturante du soluté (uniquement dépendante de la température), P la pression, φ_2^f la fugacité du soluté, V_2 le volume molaire du soluté dans la phase solide, T la température et R la constante des gaz parfaits.

De cette façon, comme φ_2^f s'exprime en fonction du volume molaire partiel du soluté dans la phase fluide, ce dernier étant proportionnel à K_T , les propriétés macroscopiques du milieu sont liées à la solubilité du soluté.

∞ Approche cinétique

En ce qui concerne cette seconde approche, nous considérons que les molécules de soluté s'associent avec les molécules de solvant pour former un complexe de solvation [57]. Ce complexe est en équilibre avec le solvant. Ainsi, grâce à ce formalisme, la solubilité C_2 est exprimée en fonction de la masse volumique du milieu par la relation suivante :

$$C_2 = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right)$$

Où C_2 est la solubilité du soluté, ρ la masse volumique du solvant, k une constante et, a et b des coefficients définis selon les relations suivantes :

$$a = \frac{\Delta H_{\text{solvation}} + \Delta H_{\text{vaporisation}}}{R}$$

avec : $\Delta H_{\text{solvation}}$ enthalpie de solvation, $\Delta H_{\text{vaporisation}}$ enthalpie de vaporisation, et R constante des gaz parfaits.

$$b = \ln(M_A + k.M_B) + q - k.\ln M_B$$

avec : M_A et M_B respectivement masse molaire du soluté et masse molaire du solvant, q constante et k constante de vitesse.

Cette formule n'est valable pour des concentrations inférieures à 200 g/l. L'exposant k n'est pas forcément entier étant donné qu'il correspond à une valeur moyenne. Cette relation ne permet pas de rendre compte de l'organisation du milieu. En revanche, elle est très facile d'utilisation et met clairement en évidence l'influence de la masse volumique sur la solubilité d'un soluté.

∞ Analyse des phénomènes caractérisant les fluides supercritiques complexes

Comme nous venons de l'exposer, l'approche thermodynamique montre que la solubilité d'un composé dans un fluide supercritique est reliée à sa pression de vapeur saturante. Plus cette dernière est élevée, plus la solubilité est grande. De même, l'approche cinétique indique que la solubilité, à une température donnée, augmente avec la pression (donc avec la masse volumique du fluide) (Figure 4).

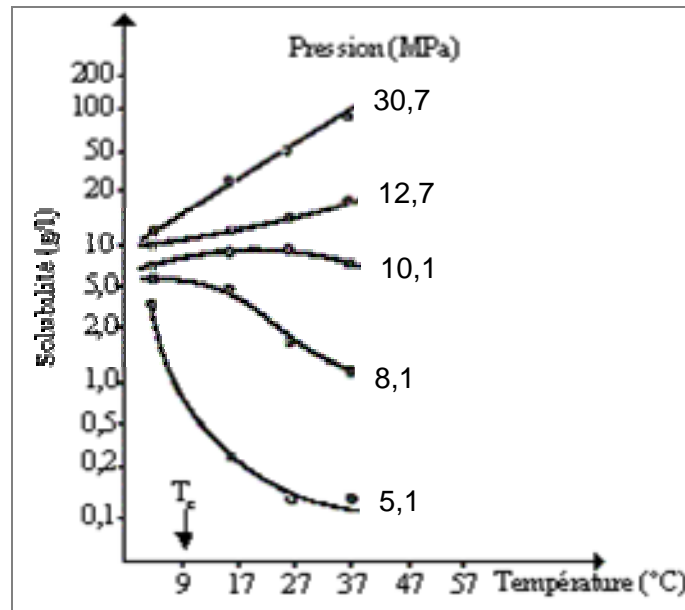


Figure 4 : Variation de la solubilité du naphthalène dans l'éthylène supercritique en fonction de la température pour différentes pressions [58].

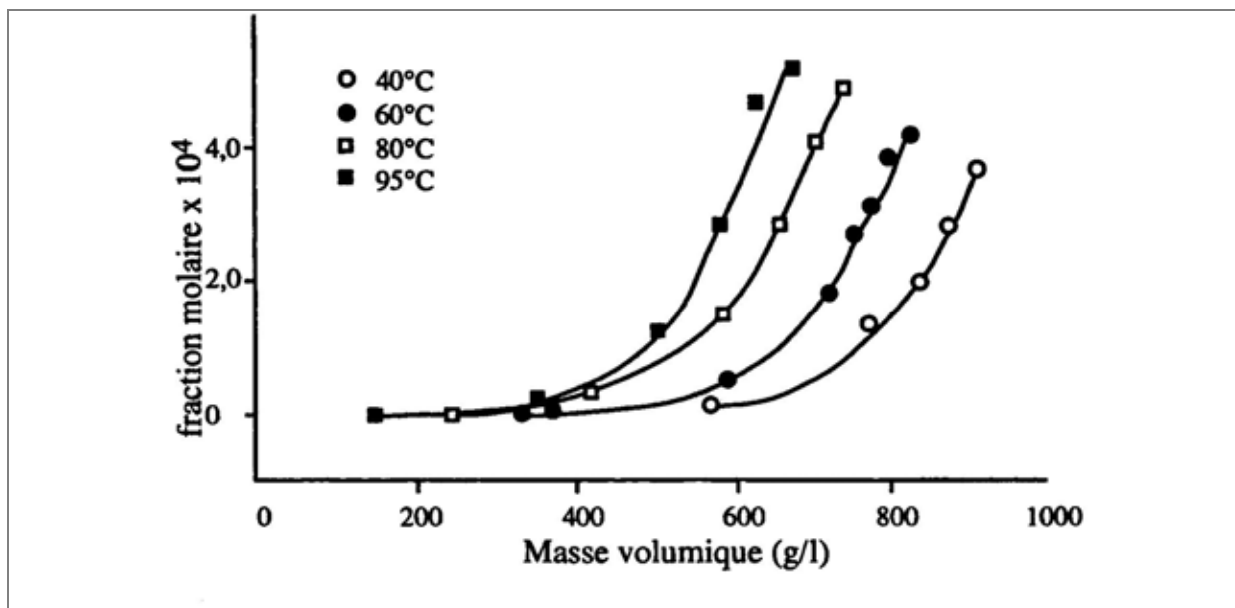


Figure 5 : Solubilité du système caféine / CO₂ en fonction de la masse volumique du milieu [59].

Aussi, comme en milieu fluide supercritique, la masse volumique peut varier continûment avec de faibles variations de pression, la solubilité d'un composé pourra être modifiée assez facilement avec de faibles variations de pression (Figure 5). Ce résultat est très intéressant pour la mise en œuvre de procédés de séparation sélective.

En revanche, il est plus difficile de déterminer un comportement général de la solubilité d'un soluté avec la température. Ceci est en particulier dû aux effets conjugués de la pression de vapeur saturante et de la masse volumique qui conduisent à des comportements singuliers. Ainsi, le chauffage d'une solution supercritique, à partir de T_c , à pression constante, conduit initialement à une chute de la solubilité. Ceci est lié à la baisse de la masse volumique du fluide.

De plus, une augmentation de température peut conduire à une augmentation de la solubilité car l'accroissement de la pression de vapeur du soluté est généralement plus rapide que la diminution de la masse volumique du fluide. Cette région (appelée région de solubilité rétrograde) a été très largement utilisée pour séparer des mélanges binaires. En comparaison, le chauffage d'une solution à volume constant ne conduit pas à une modification importante de la solubilité puisque la masse volumique reste constante.

Il est courant, dans les procédés utilisant des fluides supercritiques, d'employer un cosolvant pour modifier les propriétés du fluide pur, notamment sa capacité à solubiliser un soluté. Dans de tels cas, il est alors nécessaire de s'assurer que le mélange solvant / cosolvant génère un mélange supercritique homogène du point de vue macroscopique.

∞ Aspect microscopique

D'un point de vue microscopique, la description classique de la solvation prend en compte les interactions à courtes distances alors que celles à longues distances, dues au comportement critique du fluide, sont prises en compte dans l'évolution du volume molaire partiel du soluté qui est une grandeur macroscopique. Dans le cas de forces attractives entre le soluté et le solvant la contraction volumique importante observée est interprétée en terme de structure du solvant et de forces intermoléculaires. L'addition du soluté provoque une modification de l'organisation du solvant et entraîne autour du soluté des agrégations de molécules de solvant (Figure 6). Ce phénomène ne peut être déconnecté des fluctuations locales de masse volumique. Cette organisation du milieu correspond à des structures dynamiques (durée de vie ≈ 100 ps) qui interagissent avec le milieu.

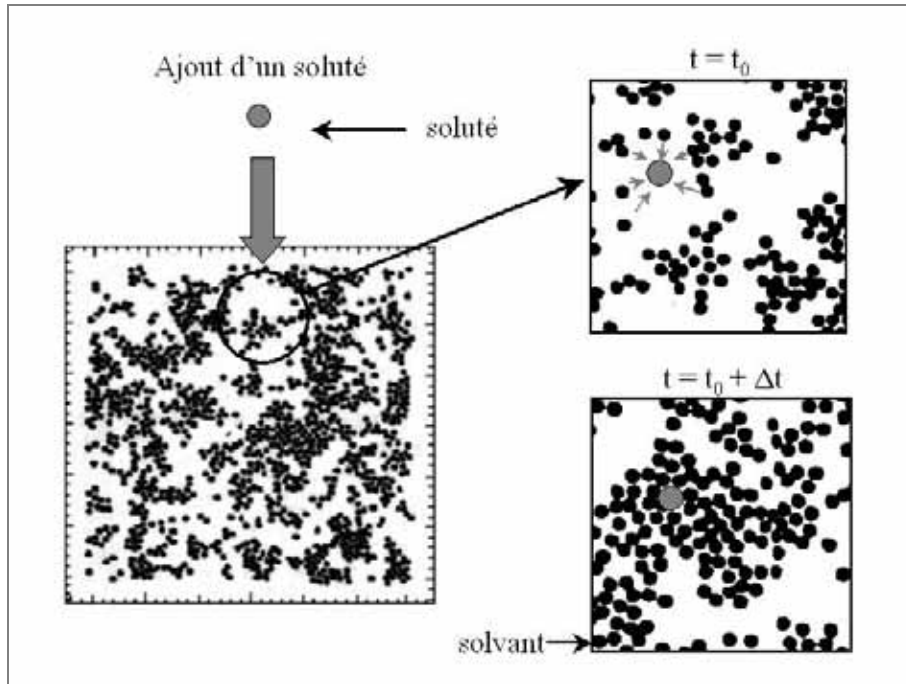


Figure 6 : Modification de l'organisation du solvant par addition d'un soluté. Agrégation de molécules de solvant autour des molécules de soluté.

3.2 Synthèses de matériaux finement divisés en milieu fluide supercritique

Depuis le début des années 80, les procédés d'élaboration de particules mettant en oeuvre un milieu fluide supercritique connaissent un développement sans précédent. Parmi ces procédés deux catégories se distinguent : ceux basés sur une transformation physique et ceux basés sur une transformation chimique (Figure 7).

3.2.1 Les transformations physiques

Pour la mise en forme de poudres et notamment de poudres organiques, plusieurs procédés basés sur une transformation physique ont été mis au point. Nous ne nous attarderons pas sur ces méthodes d'élaboration car celle que nous utiliserons par la suite appartient à l'autre catégorie. Toutefois nous pouvons citer brièvement :

- Le procédé **RESS** (**R**apid **E**xpansion of a **S**upercritical **S**olution) dont le concept de base est la mise en forme d'un matériau par précipitation au cours d'une dépressurisation ultra-rapide du milieu [60-62].

- Les procédés Anti-Solvants : **GAS (Gas Anti-Solvant)** [63] : un fluide supercritique (CO_2) est injecté dans un mélange liquide (soluté + solvant organique). Le CO_2 diminue la solubilité du soluté dans le nouveau mélange formé, ce qui favorise la germination et la croissance de particules ; **PCA (Precipitation with a Compressed Antisolvent)** [64] : vaporisation à travers un capillaire d'une solution liquide contenant un ou plusieurs solutés dans un récipient contenant un fluide supercritique.
- **PGSS (Particules from Gas Saturated Solutions)** : un fluide supercritique est dissout dans un liquide contenant le soluté ou dans un matériau préalablement fondu. Le mélange saturé ainsi obtenu est détendu au travers d'une buse [65].

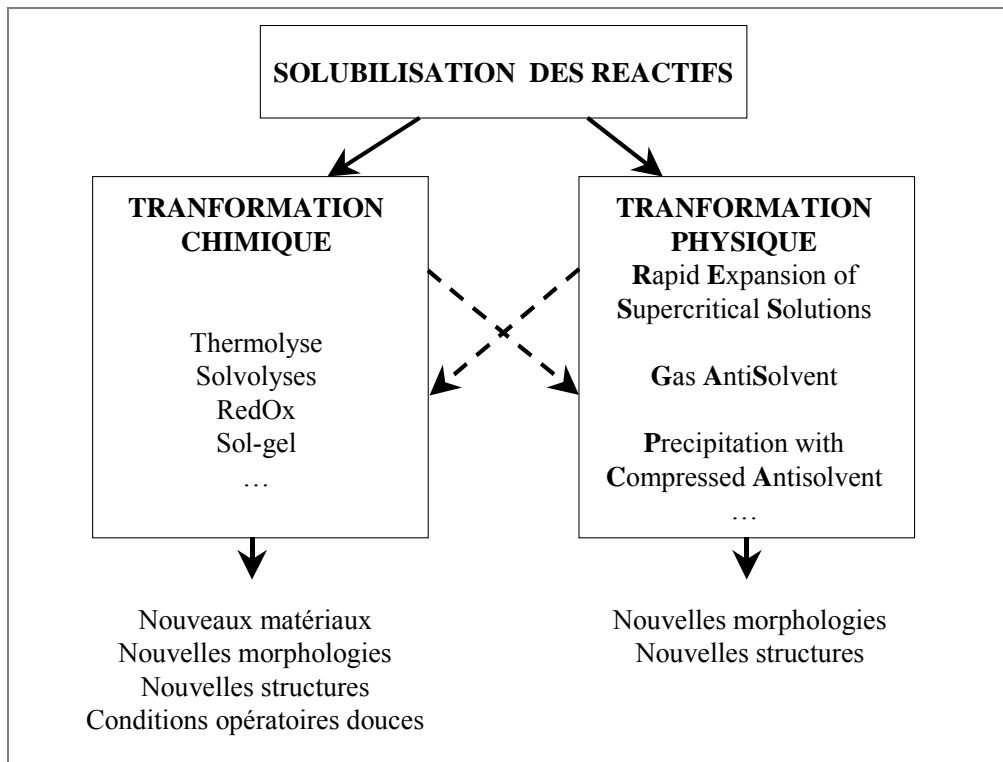


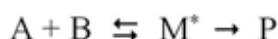
Figure 7 : Elaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques.

3.2.2 Les transformations chimiques

Le procédé que nous avons choisi d'adapter appartient à cette famille. L'objectif est d'exploiter les propriétés des fluides supercritiques : i) variations continues de la masse volumique ; ii) de la viscosité ; iii) de la diffusivité ; iv) contrôle de la solubilité et de la sélectivité des réactifs ; v) augmentation des vitesses de réaction ; vi) récupération par simple détente des produits.

œ Effet de la pression sur la cinétique d'une réaction

Afin de mettre en évidence l'intérêt des milieux fluides supercritiques, lors de réactions chimiques, nous présentons un bref rappel sur l'effet de la pression sur la cinétique d'une réaction chimique. Pour cela, nous nous appuyons sur la théorie de l'état de transition. En premier lieu, considérons la réaction entre les composés A et B donnant un produit P et nécessitant la formation d'un complexe intermédiaire noté M^* :



A partir de la concentration en M^* , la vitesse de production de P s'exprime par $k_2 [M^*]$, où k_2 est la constante de vitesse de la transformation de M^* en P. La concentration en M^* est, quant à elle, en équilibre thermodynamique avec celles des réactifs :

$$M^* = K^* \cdot [A] \cdot [B] \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{M^*}}$$

où K^* est en $l \cdot mol^{-1}$, $[A]$ et $[B]$ sont les concentrations en réactifs A et B respectivement, γ_A , γ_B et γ_{M^*} sont les coefficients d'activité respectifs des composés A, B et M^* (ces coefficients étant généralement considérés égaux à 1). La vitesse globale de la réaction s'exprime par la relation suivante :

$$V_t = k \cdot [A] \cdot [B]$$

avec k constante de vitesse globale de la réaction en $l^2 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

La dérivée du logarithme de cette constante k par rapport à la pression peut être exprimée par la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = \frac{-\Delta V^*}{RT} - \kappa_T$$

où ΔV^* est le volume d'activation de la réaction : $\Delta V^* = V_{M^*} - V_A - V_B$

V_{M^*} , V_A et V_B étant respectivement les volumes molaires de l'état de transition et du réactif A et du réactif B, et κ_T la compressibilité isotherme. Cette équation peut être généralisée par :

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = \frac{-\Delta V^*}{RT} - \beta \kappa_T$$

où β est la différence entre le nombre de produits et le nombre de réactifs.

L'évolution de ΔV^* apporte des informations sur l'état de transition, complémentaires à celles relatives à l'enthalpie et l'entropie d'activation. Pour les fluides incompressibles, le terme $\beta \kappa_T$ est négligé et les valeurs de ΔV^* sont comprises entre -50 et 30 cm^3 . Si le volume d'activation ΔV^* est négatif, la réaction sera favorisée par une augmentation de pression. Expérimentalement, des volumes d'activation fortement négatifs ($|\Delta V^*| > 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ont été observés dans le cas où le soluté est très dilué et dans des conditions proches du point critique du milieu réactionnel. Les valeurs élevées de ΔV^* ne sont pas uniquement dues aux variations de la compressibilité en fonction de la pression et de la température, mais aussi aux modifications des propriétés du milieu. ΔV^* peut être séparé en deux contributions, la première (ΔV_{intr}^*), liée aux effets mécaniques de la pression, reflète la modification des longueurs et des angles de liaison durant la formation de l'état de transition. La deuxième contribution, quant à elle, prend en compte les phénomènes de diffusion (ΔV_{diff}^*), les interactions électrostatiques (ΔV_{elec}^*), la compressibilité de la phase fluide ($\Delta V_{\text{comp}}^* = \beta \kappa_T$) et l'évolution des équilibres de phases (ΔV_p^*).

œ Synthèse de matériaux finement divisés en milieu fluide supercritique

A présent voici à titre indicatif quelques travaux relatifs à la synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques. Nous nous limiterons aux matériaux inorganiques et nanométriques de préférence.

La première grande famille de matériaux pouvant être synthétisés en milieux fluides supercritiques concerne les métaux :

- Des particules de cuivre nanostructurées ont été élaborées à partir de la décomposition thermique d'un précurseur métallique dans un mélange CO_2 / éthanol supercritique (19 MPa, 200°C) [66].

- Des nanoparticules de cuivre et d'argent ont été élaborées en CO₂ supercritique au sein de micelles inverses pouvant être assimilées à des nanoréacteurs [67-70].
- Des nanoparticules de cuivre et d'argent ont été synthétisées via des micelles inverses dans du propane comprimé et de l'éthane supercritique [71, 72].
- Des particules de cuivre et d'argent ont été obtenues par réduction d'ions Cu²⁺ et Ag⁺ au sein de microémulsions formées à partir d'eau et de CO₂ supercritique [73].
- Des nanoparticules d'argent, d'iridium, de platine et de plomb ont été synthétisées à partir de la réduction de précurseurs métalliques en CO₂ supercritique en présence de surfactants [74, 75]. De la même façon, des nanoparticules de cuivre ont été élaborées dans de l'eau supercritique [76].
- Des particules de nickel, de cobalt et de fer ont été élaborées par réduction de chlorures ou de bromures (NiCl₂, CoCl₂ et FeBr₃ respectivement) associée à un procédé RESS [62].
- Des nanoparticules d'argent ont été élaborées par pulvérisation réactive en milieu fluide supercritique [77].
- Des particules d'argent ont été synthétisées radiolytiquement dans de l'éthane supercritique [78].
- Des aérogels de cuivre ont été synthétisés à partir d'un précurseur métallique, (l'acétate de cuivre (Cu(OAc)₂.H₂O) solubilisé dans un solvant (eau+méthanol)) [79] puis décomposé dans les conditions supercritiques. Un post-traitement (275°C, 14,4 MPa, 1h30) permet d'obtenir un aérogel. Cette structure, ressemblant à un corail, est en fait constituée de cubes extrêmement poreux de cuivre métallique ayant des arêtes de 3 à 10 µm. Ces cubes sont eux-mêmes composés de particules sub-micrométriques.

Le second type de matériaux inorganiques pouvant être élaborés en milieux fluides supercritiques sont les oxydes et plus particulièrement les oxydes destinés à l'élaboration de céramiques (principalement TiO₂). En effet, l'étape d'élaboration est déterminante pour les procédés céramiques puisque la qualité finale de la céramique dépend directement des propriétés de la poudre initiale (pureté, homogénéité chimique, taille et répartition granulométrique). L'emploi de milieux fluides supercritiques permet l'élaboration de

particules sub-micrométriques voire nanométriques, tout en s'affranchissant des problèmes liés à la contamination par le milieu réactionnel :

- Des particules de TiO_2 (anatase) et de MgAl_2O_4 (spinelles) ont été obtenues par décomposition thermique d'alcoxydes métalliques dans l'éthanol supercritique (360°C , 8 MPa). D'un point de vue morphologique les particules se présentent sous forme d'agrégats mous de 1 à 2 μm composés de nanoparticules de 20 à 60 nm [80].
- Des particules de TiO_2 et de SiO_2 ont été obtenues par méthode sol-gel (hydrolyse et condensation de précurseurs de type alkoïdes) en CO_2 supercritique. La structure et la morphologie sont contrôlées par modulation des conditions opératoires [81].
- Des particules amorphes de TiO_2 ont été synthétisées à partir de l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}[(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4]$ mélangé à du CO_2 supercritique avec une solution aqueuse de surfactant (51°C , 9,9 MPa, 4 heures) [82].

D'autres oxydes peuvent être synthétisés en milieux fluides supercritiques :

- Des particules d'oxyde de zinc ou de ferrite ont été obtenues par synthèse hydrothermale à partir de nitrate métallique pour l'oxyde de zinc [83] et de précurseurs organométalliques pour la ferrite [84]. Toujours par synthèse hydrothermale, des particules de CeO_2 et LiCoO_2 ont été élaborées [85-88].
- Des particules de BaTiO_3 ont été synthétisées par hydrolyse de l'alcoxyde $\text{BaTi}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_6$ dans de l'isopropanol ($150-230^\circ\text{C}$, 10 MPa) suivie d'un séchage supercritique. Le traitement supercritique permet d'obtenir directement et pour des températures basses, une poudre de BaTiO_3 sèche et bien cristallisée. La taille des particules est de l'ordre de 10 nm [89].
- Des particules de CeO_2 et de LaGaO_3 ont été élaborées à partir de précurseurs métalliques en CO_2 supercritique dans une gamme de température de 500 à 700°C [90].

3.3 Conclusion : FSC et nanomatériaux

Grâce à ce récapitulatif concernant les diverses propriétés des fluides supercritiques et leurs applications pour l'élaboration de matériaux finement divisés, nous constatons que les procédés basés sur la mise en œuvre de fluides supercritiques sont particulièrement

intéressants. En effet, ils permettent l'obtention d'une grande variété de matériaux par l'utilisation d'un milieu dont les propriétés sont continûment ajustables par modulations de la pression et / ou de la température de travail. En ce qui concerne la synthèse de poudre, ces procédés sont particulièrement bien adaptés au contrôle de la taille et de la morphologie du matériau finement divisé.

4 Conclusion

En conclusion de ce premier chapitre, il apparaît intéressant d'associer les propriétés intrinsèques des nitrures de métaux (propriétés catalytiques, magnétiques, mécaniques, optiques, ...) à l'effet de taille des nanomatériaux. Les nitrures en tant que tels étant déjà exploités au sein d'applications technologiques variées, nous pouvons envisager de nouvelles applications dans le cadre de leur mise en œuvre dans le champ des nanotechnologies.

Comme nous avons pu le constater au cours de cet état de l'art bibliographique, les modes de synthèse ("classiques" ou "novateurs") de la plupart des nitrures impliquent des contraintes expérimentales drastiques. Le plus souvent les températures ou les pressions de synthèse sont très élevées, la réaction est difficilement contrôlable (réaction extrêmement exothermique), les nitrures sont produits en très faibles quantités et ne sont pas purs.

Le procédé de synthèse retenu pour cette étude est celui développé à l'ICMCB. Ce procédé, outre le fait qu'il permette l'obtention de nitrures à basse température, favorise l'élaboration de matériaux nanostructurés. Or nous avons pu constater que peu de méthodes permettent la synthèse de nitrures à l'échelle nanométrique.

Plus généralement, une étude approfondie des propriétés des fluides supercritiques, a révélé que ce type de fluides était particulièrement bien adapté à l'élaboration de matériaux finement divisés. C'est pourquoi, depuis le début des années 80, les procédés basés sur de tels fluides se sont développés. Plus précisément, l'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques est apparue comme une alternative à de nombreuses méthodes classiques. En effet, les modes de synthèse basés sur ces fluides permettent l'obtention d'une gamme très étendue de produits. De plus, le fait de pouvoir moduler continûment les propriétés du milieu réactionnel par simple ajustement de la température et / ou de la pression, permet d'adapter précisément les propriétés du fluide pour chaque type d'application. Dans la plupart des procédés d'élaboration de matériau, la solubilité particulière des solutés dans ces gammes de pression et de température est un paramètre déterminant. En outre, il a été montré dans le cas

de la synthèse de particules de cuivre que la modulation de certains paramètres expérimentaux (concentration, temps de séjour, viscosité, ...) permettait le contrôle de la taille, de la distribution en taille et de la morphologie des poudres finales.

Le chapitre suivant est consacré à l'adaptation du procédé développé à l'ICMCB pour la synthèse contrôlée de nitrures d'aluminium, de gallium, de fer, de titane, de cobalt, de chrome et de nickel.

5 Bibliographie

1. Oyama, S.T., in: *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*: Blackie academic and professional, New York 1996.
2. Gillan, E.G. and R.B. Kaner, *Rapid solid-state synthesis of refractory nitrides*. Inorg. Chem., 1994. **33**: p. 5693-5700.
3. Dwilinski, R., et al., *GaN synthesis by ammonothermal method*. Act. Phys. Polonica A, 1995. **88**(5): p. 833-836.
4. Dwilinski, R., et al., *Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystals grown by the ammono method*. Mater. Sci. Eng. B, 1997. **50**: p. 46-49.
5. Collado, C., et al., *Nouvelles voie d'élaboration de GaN: la synthèse solvothermale*, in *Chimie de l'état solide et cristalochimie / Solid state chemistry and cristallochemistry*, C.R.A.d.S. Paris, Editor. 1999: Paris. p. 483-485.
6. Hirao, K., Y. Miyamoto, and M. Koizumi, *Combustion synthesis of nitride powders under high nitrogen pressure*, in *Advances in ceramics*, T.a.c. society, Editor. 1987. p. 289-300.
7. Troadec, C., et al., *AlN dispersion reinforced aluminium matrix composite*. Mater. Sci. Forum, 1996. **217-222**: p. 1877-1882.
8. Graziani, T., C. Melandri, and A. Bellosi, *Fabrication of monolithic TiN and TiN - 20 vol.% TiB₂ composites*. J. Hard Mater., 1993. **4**: p. 29-36.
9. Aguas, M.D., et al., *Chromium nitrides (CrN, Cr₂N) from solid state metathesis reactions: effects of dilution and nitriding reagent*. J. Mater. Chem., 1998. **8**(8): p. 1875-1880.
10. Iwama, S., K. Hayakawa, and T. Arizumi, *Growth of ultrafine particles of transition metal nitrides by the reactive gas evaporation technique with electron beam heating*. J. Cryst. Growth, 1984. **66**: p. 189-194.
11. Fitzmaurice, J.C., A.L. Hector, and I.P. Parkin, *Low-temperature routes to early transition-metal nitrides*. Journal of chemistry society dalton trans., 1993: p. 2435-2438.
12. Wolfenden, A., C.M. Miller, and M.G. Hebsur, *Dynamic Young's modulus and vibration damping for cryomilled NiAl-AlN composites: 5-20% AlN concentrations*. J. Mater. Sci. Lett., 1998. **17**: p. 1861-1864.

13. Ribbing, C.G. and A. Roos, *Transition metal nitride films for optical applications*. SPIE, 1997. **3133**: p. 148-162.
14. Ettmayer, P. and W. Lengauer, *Nitrides: transition metal solid state chemistry*. p. 2498-2515.
15. Matsuoka, M., K.i. Ono, and T. Inukai, *Magnetic properties of cobalt nitride thin films*. Applied Phys. Lett., 1986. **49**(15): p. 977-979.
16. Mavromaras, A., et al., *Investigation of the magnetic structure of CrN*. J. Magnetism Mag. Mater., 1994. **134**: p. 34-40.
17. Suzuki, K., et al., *Crystal structure and magnetic properties of the compound CoN*. J. All. Comp., 1995. **224**(2): p. 232-6.
18. Shimizu, H., M. Shirai, and N. Suzuki, *Electronic, structural and magnetic properties of transition-metal mononitrides*. J. Phys. Soc. Jap., 1997. **66**(10): p. 3147-3152.
19. Eck, B., et al., *Theoretical calculations on the structures, electronic and magnetic properties of binary 3d transition metal nitrides*. J. Mater. Chem., 1999. **9**: p. 1527-1537.
20. Glaser, E.R., et al., *Characterization of nitrides by electron paramagnetic resonance (EPR) and optically detected magnetic resonance (ODMR)*. Mater. Sci. Eng. B, 2002. **93**: p. 39-48.
21. Leineweber, A., et al., *The manganese nitrides η -Mn₃N₂ and θ -Mn₆N_{5+x}: nuclear and magnetic structures*. J. Mater. Chem., 2000. **10**: p. 2827-2834.
22. Gajbhiye, N.S., R.S. Ningthoujam, and J. Weissmüller, *Synthesis and magnetic studies of nanocrystalline nickel nitride material*. Phys. Stat. Sol. A, 2002. **189**(3): p. 691-695.
23. Matar, S. and P. Mohn, *Electronic and magnetic properties of Fe₂N and FeN: Trends of the magnetism of the Fe-N system*. Act. Pass. Elec. Comp., 1993. **15**: p. 89-101.
24. Leineweber, A., et al., *ϵ -Fe₃N: Magnetic structure, magnetization and temperature dependent disorder of nitrogen*. J. All. Comp., 1999. **288**: p. 79-87.
25. Coey, J.M.D. and P.A.I. Smith, *Magnetic nitrides*. J. Magnetism Mag. Mater., 1999. **200**: p. 405-424.
26. Rousselle, D., et al., *Elaboration and magnetic characterization of iron nitride Fe₄N platelets*. Mater. Lett., 1992. **15**: p. 186-191.
27. Marchand, R., F. Tessier, and F.J. DiSalvo, *New routes to transition metal nitrides: preparation and characterization of new phases*. J. Mater. Chem., 1999. **9**: p. 297-304.

28. Vogelzang, E., A.A.M.T.V. Heereveld, and M. Sikkens, *Thin transition-metal nitride films with surface roughness for application as selective absorbers in evacuated solar collectors*. p. 368-374.
29. Maruyama, T. and T. Morishita, *Copper nitride and tin nitride thin films for write-once optical recording media*. Applied Phys. Lett., 1996. **69**(7): p. 890-891.
30. Bouwkamp-Wijnoltz, A.L., et al., *Electrochemical reduction of oxygen: an alternative method to prepare active CoN_4 catalysts*. Electrochim. Act., 1999. **45**: p. 379-386.
31. Claridge, J.B., et al., *Study of the Temperature-Programmed Reaction Synthesis of Early Transition Metal Carbide and Nitride Catalyst Materials from Oxide Precursors*. Chem. Mater., 2000. **12**(1): p. 132-142.
32. Ochoa, R., et al., *Synthesis and characterization of nanoscale transition metal nitrides and carbides from metalorganic and halogenated precursors*. p. 341-345.
33. Kojima, R. and K.i. Aika, *Rhenium containing binary catalysts for ammonia synthesis*. Appl. Catal. A: General, 2001. **209**(1,2): p. 317-325.
34. Attar, F. and T. Johannesson, *Adhesion and X-ray elastic constant evaluation of CrN coating*. Thin Solid Films, 1995. **258**: p. 205-212.
35. Wiemer, C., F. Levy, and F. Bussy, *Determination of chemical composition and its relationship with optical properties of Ti-N and Ti-V-N sputtered thin film*. Surf. Coat. Tech., 1994. **68-69**: p. 181-187.
36. Pascual, E., et al., *Surface reflectivity of TiN thin films measured by spectral ellipsometry*. Surf. Sci., 1991. **251-252**: p. 200-203.
37. Schalwig, J., et al., *Group III-nitride-based gas sensors for combustion monitoring*. Mater. Sci. Eng. B, 2002. **93**: p. 207-214.
38. Asano, M., K. Umeda, and A. Tasaki, *Cu_3N thin film for a new light recording media*. Jap. J. Appl. Phys., 1990. **29**(10): p. 1985-1986.
39. Maya, L., et al., *Localized heating of nickel nitride / aluminium nitride nanocomposite films for data storage*. Applied Phys. Lett., 1995. **67**(20): p. 3034-3036.
40. Marchand, R., et al., *Nitrides and oxynitrides: Preparation, crystal chemistry and properties*. J. Eur. Ceram. Soc., 1991. **8**: p. 197-213.
41. Terao, M.N., *Etude par diffraction électronique du nitrure de cuivre Cu_3N* . C. R. Académie des sciences Paris, 1973. **277**(20): p. 595-598.
42. Maya, L., *Deposition of crystalline binary nitride films of tin, copper, and nickel by reactive sputtering*. J. Vac. Sci. Tech. A, 1993. **11**(3): p. 604-608.

43. Asahara, H., et al., *Microstructure and electrical properties of CoN_x thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering*. Vacuum, 2001. **62**: p. 293-296.
44. Tanaka, T., K. Kawabata, and A. Kitabatake, *Preparation of Co and CoN_x thin films by unbalanced radio frequency magnetron sputtering*. J. Vac. Sci. Tech. A, 2000. **18**(4): p. 1649-1652.
45. Tessier, F., R. Marchand, and Y. Laurent, *Preparation of transition metal nitrides using unusual routes*. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**: p. 1825-1829.
46. DiLello, B.C., F.J. Moura, and I.G. Solorzano, *Synthesis and characterization of GaN using gas-solid reactions*. Mater. Sci. Eng. B, 2002. **93**: p. 219-223.
47. Amine, S., et al., *Ion beam synthesis of GaN precipitates in GaAs*. Mater. Sci. Eng. B, 2002. **93**: p. 10-14.
48. Wei, P., Y. Qing, and C. Juan, *Mechanism of carbothermal synthesis of aluminium nitride*. Thermochim. Act., 1999. **325**: p. 89-93.
49. Nakajima, K. and S. Shimada, *Electrochemical synthesis of TiN precursors and their conversion to fine particles*. J. Mater. Chem., 1998. **8**(4): p. 955-959.
50. Brezinsky, K., et al. *Supercritical combustion synthesis of titanium nitride*. in *Twenty-sixth symposium (International) on combustion*. 1996. The combustion institute.
51. Cansell, F., et al., *Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis*. J. Mater. Chem., 1999. **9**: p. 67-75.
52. Leineweber, A., H. Jacobs, and S. Hull, *Ordering of nitrogen in nickel nitride Ni₃N determination by neutron diffraction*. Inorg. Chem., 2001. **40**: p. 5818-5822.
53. Serani, A., et al. *Material synthesis using supercritical fluids as reactive media*. in *Summer School "Supercritical Fluids and Materials"*. 2003. Biarritz: Institut National Polytechnique de Lorraine.
54. Papon, P. and J. Leblond, *Thermodynamique des états de la matière*. Enseignement des sciences. 1990, Paris: Hermann, éditeurs des Sciences et des Arts.
55. Cansell, F., S. Rey, and P. Beslin, *Thermodynamic aspect of supercritical fluids processing: applications to polymers and waste treatment*. Rev. Inst. Fr. Pet., 1998. **53**: p. 71-98.
56. Eckert, C.A., et al., *Solute partial molar volumes in supercritical fluids*. J. Phys. Chem., 1986. **90**: p. 2738-2746.
57. Chrastil, J., *Solubility of solids and liquids in supercritical gases*. J. Phys. Chem., 1982. **86**: p. 3016-3021.

58. Rosset, R., M. P., and M. Claude, *La chromatographie en phase dioxyde de carbone supercritique : mécanisme de rétention et efficacité*. Actual. Chim., 1986. **9**: p. 17-34.
59. Castellini, S., *Etudes des transferts de matière dans les procédés d'extraction par fluide supercritique*, in *Physic*. 1996, Paris Nord: Paris.
60. Ye, X. and C.M. Wai, *Making nanomaterials in supercritical fluids: a review*. J. Chem. Educ., 2003. **80**(2): p. 198-204.
61. Sun, Y.-P. *Supercritical fluid processing of nanomaterials*. in *218th ACS national meeting*. 1999. New Orleans: American Chemical Society.
62. Sun, Y.-P., H.W. Rollins, and R. Guduru, *Preparations of Nickel, Cobalt, and Iron Nanoparticles through the Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions (RESS) and Chemical Reduction*. Chem. Mater., 1999. **11**(1): p. 7-9.
63. Yeo, S.D., J.H. Choi, and T.J. Lee, *Crystal formation of BaCl₂ and NH₄Cl using supercritical fluid antisolvent*. J. Supercrit. Fluids, 2000. **16**: p. 235-246.
64. Reverchon, E., et al., *Supercritical Antisolvent Precipitation of Nanoparticles of Superconductor Precursors*. Ind. Eng. Chem. Res., 1998. **37**(3): p. 952-958.
65. Gallagher, P.M., M.P. Coffey, and V.J. Krukonis, *Gas anti-solvent recrystallization of RDX: formation of ultra-fine particles of a difficult-to-comminute explosive*. J. Supercrit. Fluids, 1992. **5**: p. 130-142.
66. Pessey, V., et al., *Control of particle growth by chemical transformation in supercritical CO₂/ethanol mixtures*. J. Mater. Chem., 2002. **12**(4): p. 958-965.
67. Chandler McLeod, M., et al., *Synthesis and stabilization of silver metallic nanoparticles and premetallic intermediates in perfluoropolyether/CO₂ reverse micelle systems*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: p. 2693-2700.
68. Holmes, J.D., D.M. Lyons, and K.J. Ziegler, *Supercritical fluid synthesis of metal and semiconductor nanomaterials*. Chem. Eur. J., 2003. **9**: p. 2144-2150.
69. Zhang, J., et al., *Supercritical fluid synthesis of metal and semiconductor nanomaterials*. Chem. Commun., 2001: p. 2724-2725.
70. Taleb, A., et al. *3D crystal growth of silver nanocrystals using near critical fluid processing*. in *6th International symposium on supercritical fluids*. 2003. Versailles: Institut National Polytechnique de Lorraine.
71. Cason, J.P. and C.B. Roberts, *Metallic copper nanoparticle synthesis in AOT reverse micelles in compressed propane and supercritical ethane solutions*. J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(6): p. 1217-1221.

72. Cason, J.P., K. Khambaswadkar, and C.B. Roberts, *Supercritical fluid and compressed solvent effects on metallic nanoparticles synthesis in reverse micelles*. Ind. Eng. Chem. Res., 2000. **39**(12): p. 4749-4755.
73. Ohde, H., F. Hunt, and C.M. Wai, *Synthesis of silver and copper nanoparticles in a water-in-supercritical-carbon dioxide microemulsion*. Chem. Mater., 2001. **13**(11): p. 4130-4135.
74. Shah, P.S., et al., *Nanocrystal arrested precipitation in supercritical carbon dioxide*. J. Phys. Chem. B, 2001. **105**: p. 9433-9440.
75. Kameo, A., T. Yoshimura, and K. Esumi, *Preparation of noble metal nanoparticles in supercritical carbon dioxide*. Colloids Surf. A, 2003. **215**: p. 181-189.
76. Ziegler, K.J., et al., *Synthesis of organic monolayer-stabilized copper nanocrystals in supercritical water*. J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**: p. 7797-7803.
77. Rollins, H.W. *Reactive supercritical fluid preparation of metal and metal-sulfide nanoparticles from carbon dioxide solutions*. in *224th ACS national meeting*. 2002. Boston: American Chemical Society.
78. Dimitrijevic, N.M., et al. *Radiolytically induced synthesis of silver nanoparticles in supercritical ethane*. in *222nd ACS National Meeting*. 2001. Chicago: American Chemical Society.
79. Armor, J.N., E.J. Carlson, and G. Carrasquillo, *Metallic aerogels: a novel synthesis of very fine copper powder*. Mater. Lett., 1986. **4**(8-9): p. 373-376.
80. Pommier, C., K. Chhor, and J.-F. Bocquet, *The use of supercritical fluids as reaction medium for ceramic powder synthesis*. Silic. Ind., 1994. **3-4**: p. 141-143.
81. Guizard, C., et al. *Chemical reaction of metal-organic precursors in supercritical CO₂. Application to ceramic oxides preparation*. in *8th meeting on supercritical fluids: Chemical reactivity and material processing in supercritical fluids*. 2002. Bordeaux: Institut National Polytechnique de Lorraine.
82. Tadros, M.E., et al., *Synthesis of titanium dioxide particles in supercritical CO₂*. J. Supercrit. Fluids, 1996. **9**: p. 172-176.
83. Sue, K., et al., *Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in supercritical water*. Green Chem., 2003. **5**: p. 659-662.
84. Cabanas, A. and M. Poliakoff, *The continuous hydrothermal synthesis of nanoparticulate ferrites in near critical and supercritical water*. J. Mat. Chem., 2001. **11**: p. 1408-1416.

85. Hakuta, Y., et al., *Production of ultra-fine ceria particles by hydrothermal synthesis under supercritical conditions*. J. Mater. Sci. Lett., 1998. **17**: p. 1211-1213.
86. Adschiri, T., et al., *Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions*. J. Nano. Res., 2001. **3**(2-3): p. 227-235.
87. Adschiri, T., Y. Hakuta, and K. Arai, *Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions*. Ind. Eng. Chem. Res., 2000. **39**(12): p. 4901-4907.
88. Adschiri, T. *Continuous hydrothermal synthesis of metal oxides in sub- and supercritical water*. in *International conference on processing materials for properties*. 2000. San Francisco: Min., Met. Mater. Soc.
89. Lim, D.Y., et al., *Application of supercritical fluids for formation of ferroelectric fine powder*. Trans. Mater. Res. Soc. Jap., 1993. **14A**: p. 751-754.
90. Robbe, O., et al. *Characterization of oxygen ion-conducting materials prepared in supercritical CO₂*. in *8th meeting on supercritical fluids: Chemical reactivity and material processing in supercritical fluids*. 2002. Bordeaux: Institut National Polytechnique de Lorraine.

Chapitre II :
SYNTHESE DE NITRURES
METALLIQUES.
ESSAIS DE FAISABILITE.

SYNTHESE DE NITRURES METALLIQUES :

ESSAIS DE FAISABILITE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction | 70 |
| 2 | Principe et mode opératoire | 70 |
| 2.1 | Le principe de synthèse..... | 70 |
| 2.2 | Le mode opératoire | 70 |
| 2.2.1 | <i>Le montage expérimental – Mode continu</i> | 70 |
| 2.2.2 | <i>Description du procédé</i> | 71 |
| 2.2.3 | <i>Les paramètres expérimentaux</i> | 72 |
| 2.3 | Les intérêts du procédé | 73 |
| 3 | Les tests de faisabilité..... | 73 |
| 3.1 | Détails des expériences menées | 73 |
| 3.2 | Caractérisation des matériaux | 75 |
| 3.3 | Résultats | 75 |
| 4 | Discussion | 81 |
| 4.1 | Les diagrammes d'Ellingham | 81 |
| 4.2 | Discussion..... | 84 |
| 4.2.1 | <i>Approximations et extrapolations</i> | 84 |
| 4.2.2 | <i>Résultats</i> | 84 |
| 5 | Conclusion | 85 |
| 6 | Bibliographie..... | 87 |

1 Introduction

Dans l'étude qui suit, nous proposons d'étudier l'influence des conditions opératoires du procédé développé à l'ICMCB [1] en ammoniac supercritique sur la composition chimique des poudres synthétisées. Plus précisément, l'étude porte sur les conditions d'obtention (ou de non-obtention) de nitrures nanostructurés à partir de la décomposition de précurseurs métalliques dans de l'ammoniac supercritique.

2 Principe et mode opératoire

2.1 Le principe de synthèse

Le procédé utilisé a été développé à partir de 1997 [1, 2] pour la synthèse de nanoparticules de cuivre dans un premier temps, puis pour la synthèse de nanoparticules de nitrures de cuivre et de fer. Dans le cas du cuivre, la méthode de synthèse consiste en la décomposition thermique d'un précurseur métallique (l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre) dans un mélange CO₂ / éthanol supercritique (ammoniac supercritique pour la synthèse des nitrures). A partir de ces travaux, nous proposons d'élaborer une gamme plus étendue de nitrures métalliques à partir du même type de précurseur en employant de l'ammoniac supercritique comme milieu réactionnel. Ainsi, l'ammoniac permet à la fois de travailler en conditions supercritiques et d'alimenter le milieu en atomes d'azote nécessaires à la synthèse des nitrures.

2.2 Le mode opératoire

2.2.1 Le montage expérimental – Mode continu

Le montage expérimental fonctionne en mode continu (Figure 1). Il est composé de deux pompes : la première ❷ permet l'injection du solvant ❶ (l'ammoniac dans notre cas) dans le réacteur ❸, la seconde ❹ est dédiée à l'introduction du précurseur ❺ dans le réacteur. Notons que la plupart des précurseurs se présentent sous forme solide par conséquent un cosolvant (méthanol) est utilisé pour les diluer afin qu'ils puissent être pompés. La décomposition thermique se déroule dans le réacteur ❸ porté en conditions supercritiques

(contrôle et maintien rigoureux de la température et de la pression de travail dans cette zone du montage grâce à des régulateurs de température ⑥ et un régulateur de pression ⑦).

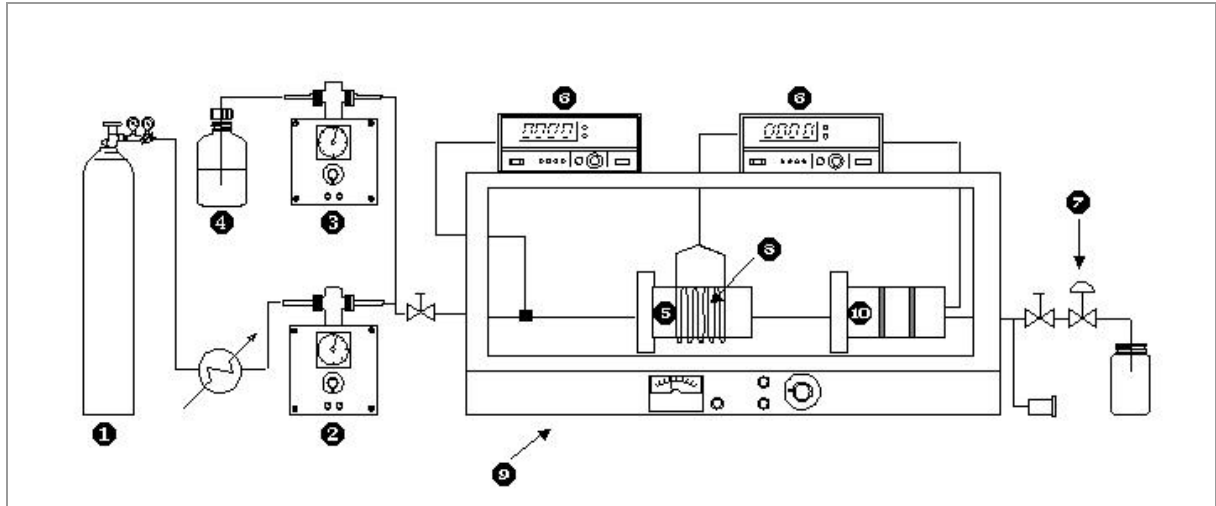


Figure 1 : Montage expérimental pour la synthèse de nanoparticules en milieu fluide supercritique.

Afin d'optimiser les échanges thermiques, le réacteur, gainé d'un enroulement chauffant ⑧, est placé dans une étuve ⑨. Les particules sont synthétisées dans le réacteur et une fois élaborées, elles sont drainées par le fluide jusqu'au collecteur ⑩ à l'intérieur duquel deux filtres Poral® (Pouvoir filtrant : liquide 99,9% d'arrêt de particules de 4,5 μm - gaz : 99,9% d'arrêt de particules de 0,5 μm) sont placés en série et perpendiculairement au fluide. La poudre finale (de quelques dizaines à quelques centaines de milligrammes) est collectée dans ce module.

2.2.2 Description du procédé

La Figure 2 permet de différencier les étapes du procédé d'élaboration de nitrures nanostructurés. Tout d'abord, lorsque le précurseur arrive au contact de l'ammoniac, un mélange biphasique est obtenu ①. En progressant dans l'installation la température et la pression de ce mélange augmentent et une phase homogène est obtenue.

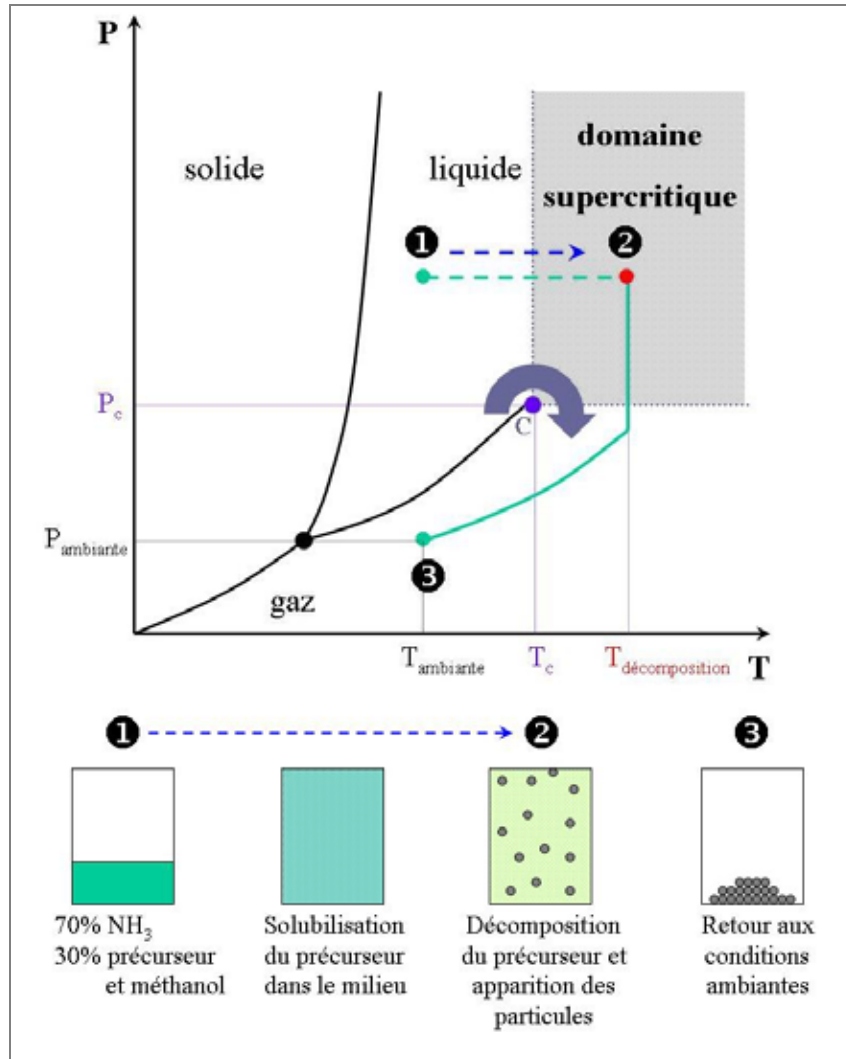


Figure 2 : Représentation schématique des différentes étapes du procédé d'élaboration de nitrures nanostructurés en ammoniac supercritique.

Dans le réacteur la température continue d'augmenter pour atteindre la température de décomposition du précurseur ②. Simultanément, les particules germent puis croissent jusqu'à leur taille d'équilibre ②. De retour aux conditions de température et de pression ambiantes, une poudre sèche est recueillie dans le collecteur de l'installation ③. Cette poudre est généralement composée d'agrégats de nanoparticules.

2.2.3 Les paramètres expérimentaux

Dans ce procédé les principaux paramètres expérimentaux sont : la nature du précurseur et par conséquent, la température de travail puisque chaque précurseur possède une température de décomposition propre, le temps de séjour, la concentration en précurseur et éventuellement la viscosité du milieu par ajout d'un polymère compatible avec les conditions

opératoires (obtention d'un composite à matrice polymère). Au cours de ces essais de faisabilité seule la nature du précurseur a été étudiée.

2.3 Les intérêts du procédé

Cette méthode de synthèse [3] validée pour l'élaboration de nanoparticules de cuivre permet le contrôle de la taille moyenne, de la distribution en taille et de la morphologie des particules par simple ajustage des paramètres expérimentaux. En outre, la poudre recueillie est sèche et exempte de solvant résiduel. Ainsi, tous traitements de séchage et de purification deviennent inutiles. Notons que nous proposons d'étudier l'influence de ces paramètres dans le Chapitre 3 consacré à la synthèse de Ni_3N .

3 Les tests de faisabilité

3.1 Détails des expériences menées

Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le Tableau 1.

L'ammoniac a été choisi comme milieu réactionnel pour trois raisons : il alimente le milieu réactionnel en atomes d'azote nécessaires à l'obtention de nitrures, ce solvant possède un pouvoir réducteur important et pour finir, sa température critique est inférieure aux températures de décomposition thermique de la plupart des précurseurs de type acétylacétonate métallique. Les coordonnées critiques de l'ammoniac sont : $T_C = 132,4^\circ C$ et $P_C = 11,29$ MPa. Le méthanol est utilisé comme cosolvant (rapport molaire : 70% NH_3 – 30% méthanol). Le débit total est de 1,02 l/h. Les conditions opératoires pour le mélange binaire NH_3 / méthanol ont été définies à partir de l'évolution du point critique de ce mélange en fonction de sa composition (Figure 3). Cette évolution est continue et présente un maximum à $167^\circ C$ et 12,2 MPa.

Trois types de précurseurs métalliques ont été testés : des acétylacétonates métalliques, des hexafluoroacétylacétonates métalliques et un diisopropoxide bis(acétyl-acétonate). La concentration en précurseur dans le milieu réactionnel est donnée en gramme par gramme de solvant (NH_3 + méthanol).

Remarque : Des précurseurs dépourvus d'oxygène tels que des chlorures métalliques ($AlCl_3$, $GaCl_3$, $TiCl_3$ et $TiCl_4$) ont été testés sans succès. En effet, les produits obtenus contenaient une grande quantité de NH_4Cl finement mélangé avec les produits. L'un des intérêts de la

mise en œuvre d'un milieu fluide supercritique étant d'obtenir un produit propre et exempt de solvant, nous n'avons pas poursuivi dans cette voie.

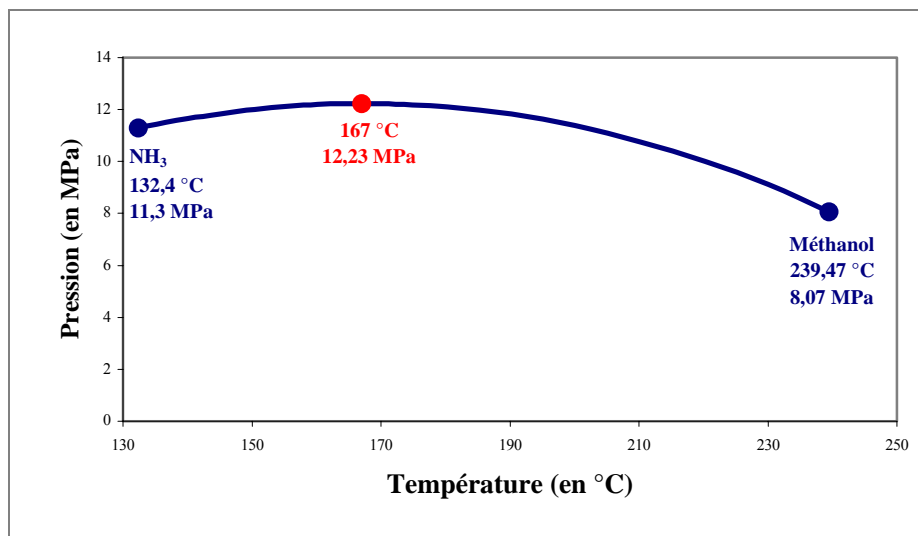


Figure 3 : Evolution des coordonnées critiques du mélange binaire NH₃ / méthanol [4]. Les coordonnées du point maximum sont notées en rouge.

La pression de travail est de 16 MPa et la température de synthèse est comprise entre 180 et 290°C en fonction de la température de décomposition du précurseur employé. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3, nous nous situons bien en conditions supercritiques [4-6].

Tableau 1 : Conditions expérimentales des essais de faisabilité.

| Test | Précurseur | Concentration en précurseur (g/g) | T (°C) |
|------|---|-----------------------------------|--------|
| 1 | Hexafluoroacétylacétonate de cuivre (II) | 4×10^{-3} | 200 |
| 2 | Hexafluoroacétylacétonate de nickel (II) | 4×10^{-3} | 290 |
| 3 | Hexafluoroacétylacétonate de cobalt (II) | 4×10^{-3} | 260 |
| 4 | Acétylacétonate de fer (III) | 4×10^{-3} | 180 |
| 5 | Hexafluoroacétylacétonate de chrome (III) | 2×10^{-3} | 260 |
| 6 | Acétylacétonate de chrome (III) | 4×10^{-3} | 230 |
| 7 | Acétylacétonate de gallium (III) | $1,7 \times 10^{-3}$ | 225 |
| 8 | Acétylacétonate d'aluminium (III) | 4×10^{-3} | 225 |
| 9 | Diisopropoxide bis(acétylacétonate) de titane | 6×10^{-3} | 230 |

3.2 Caractérisation des matériaux

La nature des matériaux synthétisés a été déterminée par diffraction des rayons X sur échantillons pulvérulents (XRD - raies $\text{CuK}\alpha_1$ et $\text{CuK}\alpha_2$). Lorsque dans certains cas les domaines cristallins étaient trop petits, la diffraction électronique a été utilisée. Pour cela, la poudre a été mise en suspension dans de l'éthanol puis quelques gouttes ont été déposées sur une grille de cuivre adaptée et recouverte d'une membrane de carbone. La morphologie des matériaux a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB : microscope JEOL 840) et par microscopie électronique à transmission (MET : microscope JEOL 2000FX) en employant la méthode en champ sombre. Cette méthode permet de distinguer les domaines monocristallins. La distribution en taille des particules a été déterminée par comptage manuel, généralement sur une centaine de mesures.

Certains matériaux obtenus étaient amorphes. Dans ce cas un traitement thermique dans un four tubulaire sous atmosphère inerte (argon) a été nécessaire. La montée en température de 20 à 1000°C (10°C/min) des échantillons amorphes a permis une cristallisation des matériaux. Ainsi une fois cristallisés, toutes les méthodes précédemment citées ont pu être appliquées à ces matériaux afin de les caractériser.

3.3 Résultats

Les caractéristiques des poudres obtenues : composition chimique, cristallinité, morphologie et taille moyenne des nanoparticules sont récapitulées dans le Tableau 2.

La première expérience a permis, à partir de l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre, de synthétiser du nitrure de cuivre (Cu_3N) pur, caractérisé par diffraction des rayons X (Figure 4). Une observation par MEB nous révèle que la poudre est constituée de cristaux cubiques enchevêtrés et d'une taille comprise entre 10 et 20 μm (Figure 4). Notons que dans ce cas nous n'obtenons pas de nanoparticules mais des microcristaux. Ceci provient certainement du fait que lors de la synthèse la concentration en précurseur dans le milieu était trop importante [3]. De même, les précurseurs de nickel et de cobalt ont permis la synthèse de nitrures, respectivement Ni_3N et Co_2N (avec des traces de la phase CoN en ce qui concerne Co_2N) (Figure 5 et Figure 6). Mais contrairement au nitrure de cuivre, les matériaux ainsi obtenus sont nanostructurés.

Tableau 2 : Composition chimique, cristallinité, morphologie et taille des domaines cristallins des matériaux synthétisés.

| Test | Composition chimique | Structure | Morphologie | Taille des domaines cristallins |
|------|--|-------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 1 | Cu ₃ N | Cubique | Monocristaux cubiques | 10 - 20 μm |
| 2 | Ni ₃ N | Hexagonale | Agrégats | 10 nm |
| 3 | Co ₂ N | Orthorhombique | Agrégats sphériques | 60 - 120 nm |
| 4 | Fe ₂ O ₃ / Fe ₄ N | Cubique / cubique | Agrégats | 5 - 40 nm |
| 5 | Cr ₂ O ₃ / Cr ₂ N | Amorphe | Agrégats | - |
| 6 | Cr ₂ O ₃ / Cr ₂ N | Amorphe | Agrégats | - |
| 7 | Ga ₂ O ₃ | Monoclinique | Agrégats | 5 - 25 nm |
| 8 | Al ₂ O ₃ | Amorphe | Particules sphériques | - |
| 9 | TiO ₂ | Quadratique | Agrégats | 10 - 60 nm |

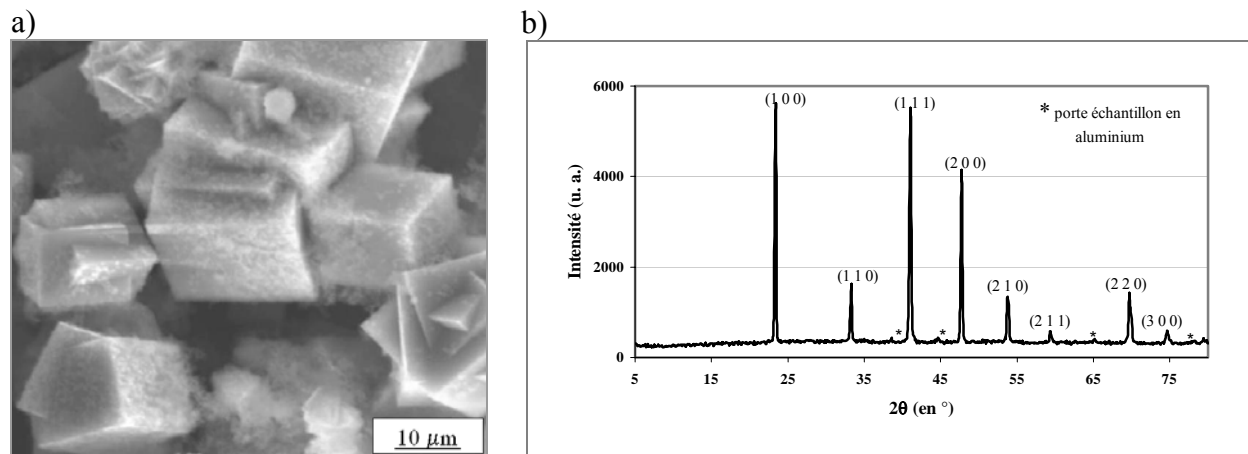


Figure 4 : Cristaux de nitrures de cuivre : a) cliché MEB : cristaux cubiques de Cu₃N, b) diffractogramme des rayons X (raie CuKα) de Cu₃N (10 à 20 μm).

En effet, nous parlons de matériaux nanostructurés car il s'agit d'agrégats de nanodomains cristallins. Ce sont ces nanodomains cristallins que nous nommerons par la suite nanoparticules. Les agrégats de Ni₃N n'ont pas de forme particulière (Figure 6) tandis que ceux de Co₂N sont sphériques (Figure 5) (taille moyenne : 5 μm). Les nanoparticules de nitrure de nickel ont une taille moyenne de 10 nm et celles de nitrure de cobalt ont une taille comprise entre 60 et 120 nm.

Les expériences 1, 2 et 3 concernant respectivement les précurseurs de cuivre, de nickel et de cobalt, ont permis l'obtention de nitrures nanostructurés dans le cas du nickel et du cobalt.

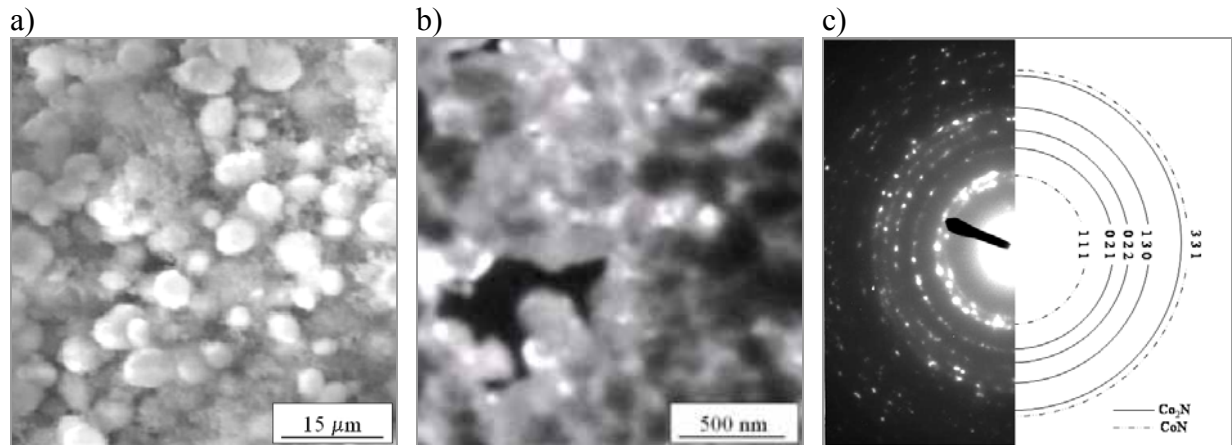


Figure 5 : Caractérisation des agrégats de nanoparticules de Co_2N : a) cliché MEB : agrégats sphériques, b) cliché MET en champ sombre : nanodomains cristallins (en blanc) constituant les agrégats, c) cliché de diffraction des électrons de Co_2N (traces de la phase CoN).

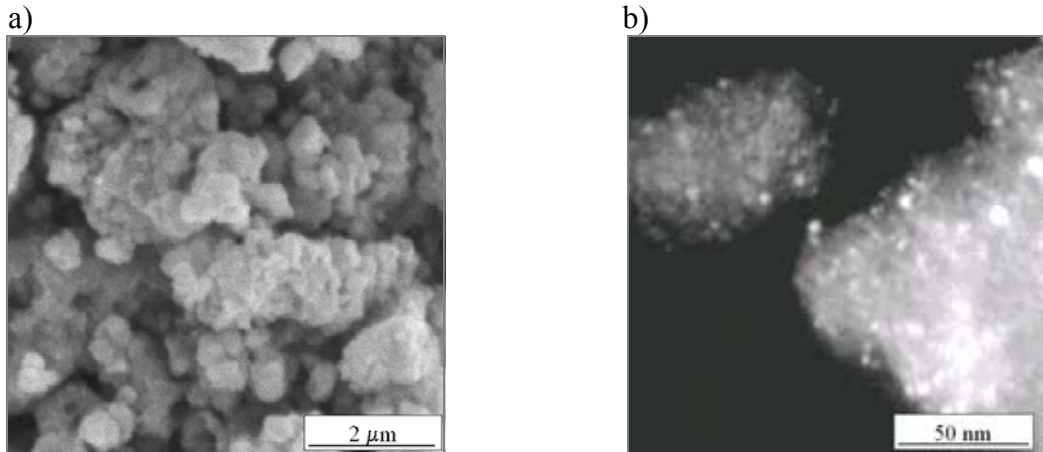


Figure 6 : Caractérisation des agrégats de nanoparticules de Ni_3N : a) cliché MEB : agrégats de nanoparticules, b) cliché MET en champ sombre : nanodomains cristallins (en blanc) de Ni_3N constituant les agrégats.

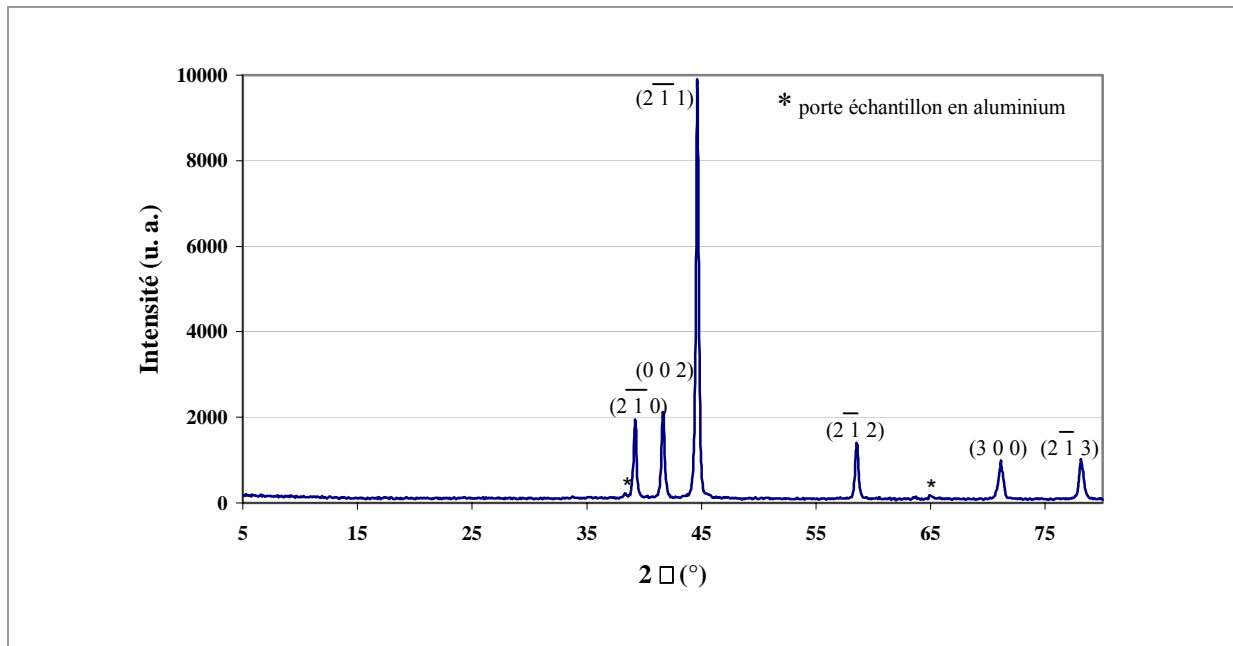


Figure 7 : Caractérisation des agrégats de nanoparticules de Ni_3N : diffractogramme des rayons X (raie $CuK\alpha$) de Ni_3N (10 nm).

Considérons maintenant les expériences 4, 5 et 6 dont les précurseurs employés sont respectivement des acétylacétonates de fer et de chrome et un hexafluoroacétylacétonate de chrome. Le point commun entre ces précurseurs, utilisés dans nos conditions opératoires, est qu'ils permettent l'obtention de mélanges : oxyde / nitrure (Figure 8 et Figure 9). Par exemple, le mélange Fe_4N / Fe_2O_3 a été caractérisé par diffraction électronique. Il est constitué d'agrégats, sans forme particulière, composés de nanodomains cristallins d'une taille comprise entre 5 et 40 nm (Figure 8).

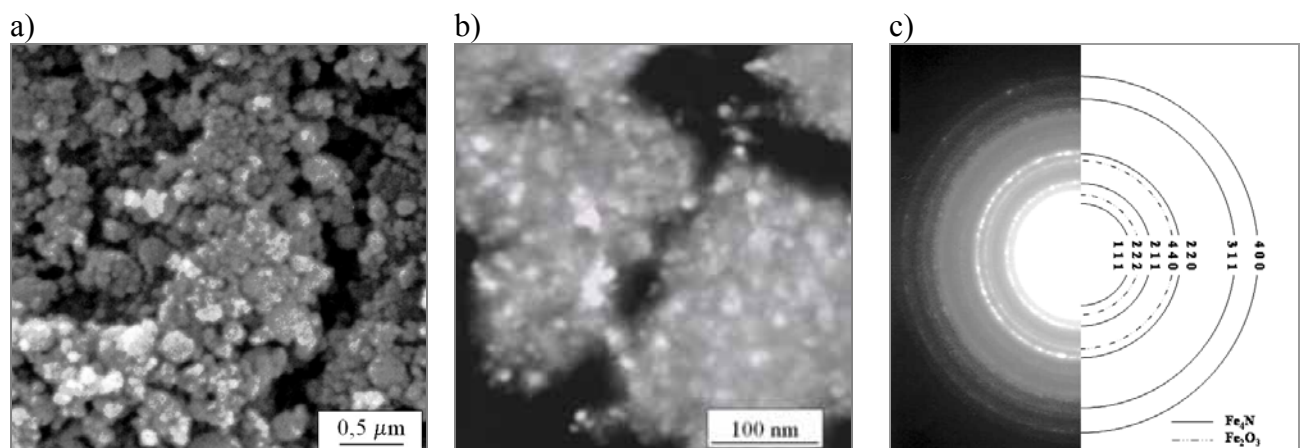


Figure 8 : Caractérisation des agrégats de nanoparticules de Fe_4N et de Fe_2O_3 : a) cliché MEB : agrégats, b) cliché MET en champ sombre : nanodomains cristallins (en blanc) constituant les agrégats, c) cliché de diffraction des électrons du mélange Fe_4N / Fe_2O_3 .

En ce qui concerne la décomposition des précurseurs à base de chrome, elle aboutit dans les deux cas à des mélanges $\text{Cr}_2\text{N} / \text{Cr}_2\text{O}_3$ amorphes (Figure 9). Un traitement thermique (jusqu'à 1000°C sous argon) a donc été appliqué à ces matériaux afin de les cristalliser pour qu'ils puissent être caractérisés par diffraction des rayons X ou diffraction des électrons. Le traitement thermique s'est déroulé sous atmosphère inerte afin de ne pas altérer le matériau. Notons que dans ce cas, la taille des domaines cristallins après cristallisation n'est pas représentative car elle est directement liée au procédé de cristallisation et non à la synthèse.

En résumé, les précurseurs à base de fer et de chrome ne permettent pas dans nos conditions opératoires d'obtenir des nitrures purs. Effectivement, l'oxyde correspondant se forme simultanément car le procédé n'est pas totalement exempt d'oxygène.

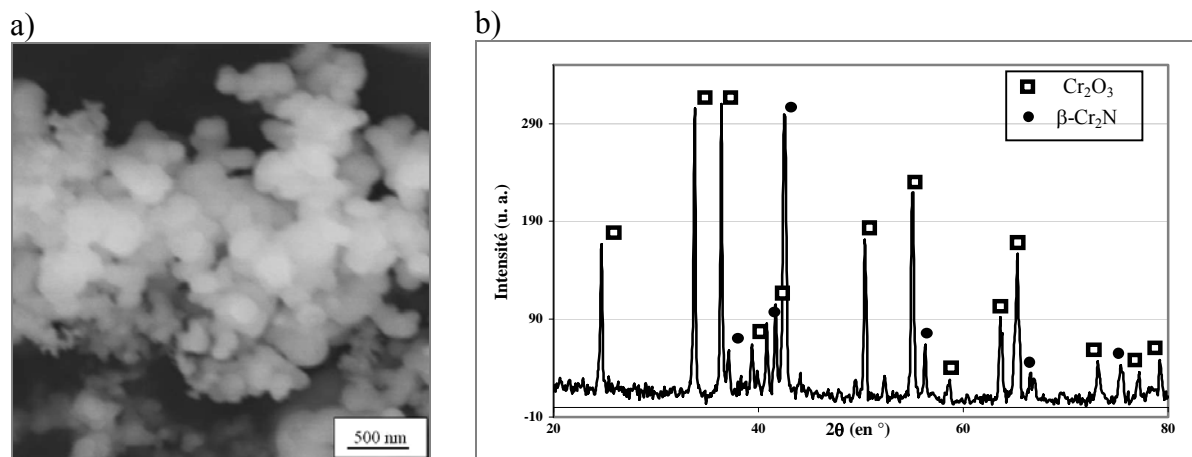


Figure 9 : Caractérisation des agrégats amorphes de Cr_2N et de Cr_2O_3 : a) cliché MEB : agrégats micrométriques, c) diffractogramme des rayons X (raie $\text{CuK}\alpha$) du mélange $\text{Cr}_2\text{N} / \text{Cr}_2\text{O}_3$ après cristallisation.

Les sources potentielles d'oxygène sont : les précurseurs qui contiennent de l'oxygène et le méthanol.

Pour finir abordons le cas des expériences 7, 8 et 9. Concernant les deux premières, des oxydes nanostructurés sont obtenus : respectivement Ga_2O_3 (Figure 10) et TiO_2 (Figure 11).

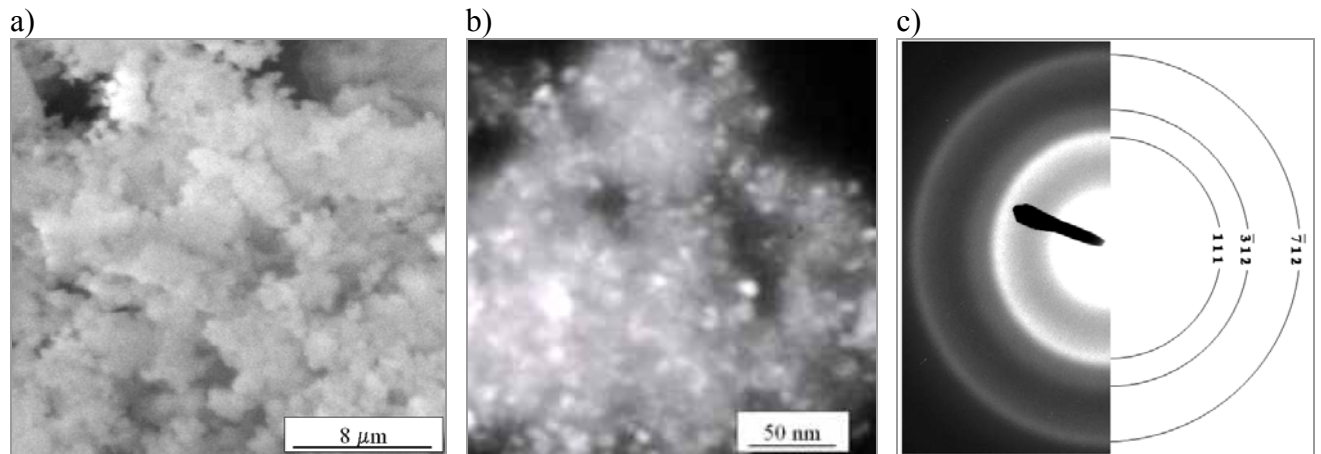


Figure 10 : Caractérisation des agrégats de nanoparticules de Ga_2O_3 : a) cliché MEB : agrégats, b) cliché MET en champ sombre : nanodomains cristallins (en blanc) constituant les agrégats, c) cliché de diffraction des électrons de Ga_2O_3 .

Ils se présentent sous forme d'agrégats constitués de nanoparticules cristallines de taille comprise entre 5 et 25 nm pour Ga_2O_3 et de 10 à 60 nm pour TiO_2 . L'indexation des diagrammes de diffraction des électrons montre qu'il s'agit de Ga_2O_3 et TiO_2 .

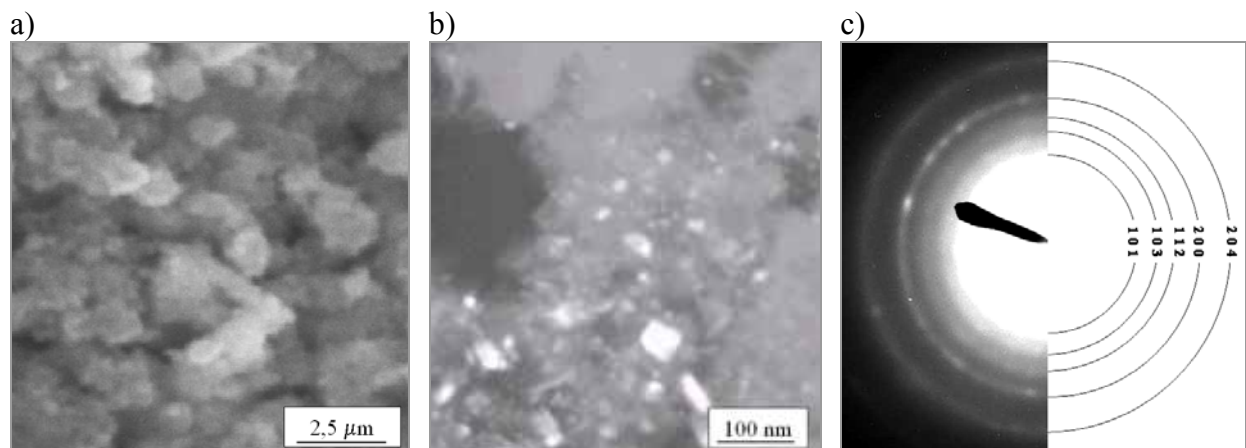


Figure 11 : Caractérisation des agrégats de nanoparticules de TiO_2 : a) cliché MEB : agrégats, b) cliché MET en champ sombre : nanodomains cristallins (en blanc) constituant les agrégats, c) cliché de diffraction des électrons de TiO_2 .

Enfin, en ce qui concerne l'expérience 9, une poudre amorphe d'oxyde d'aluminium a été obtenue (Figure 12) : Al_2O_3 . Par conséquent comme dans le cas de Cr_2N / Cr_2O_3 un traitement thermique a été nécessaire afin de caractériser l'échantillon. Les agrégats originaux sont sphériques et leur taille est voisine de 1,5 μm.

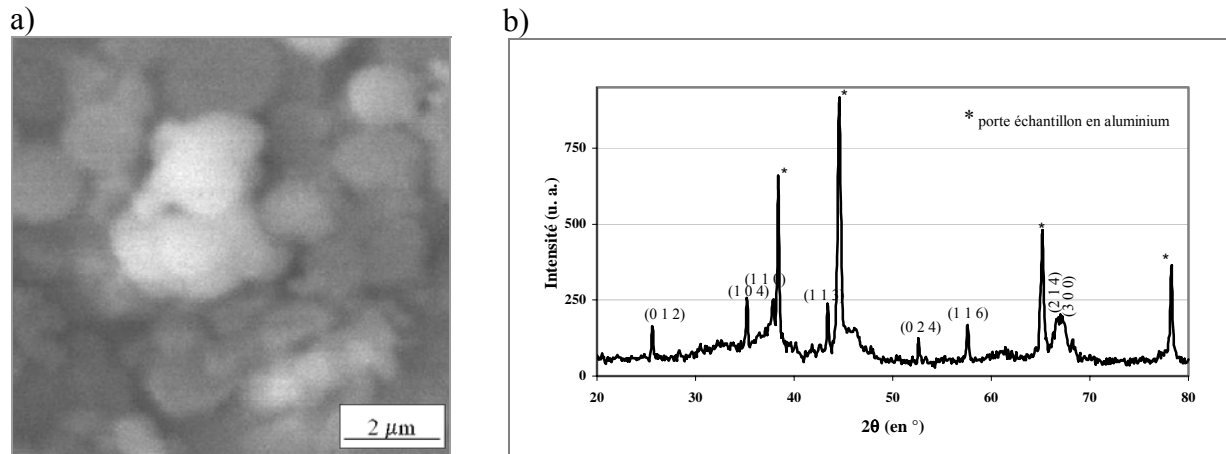


Figure 12 : Caractérisation des agrégats amorphes de Al_2O_3 : a) cliché MEB : agrégats sphériques micrométriques, b) diffractogramme des rayons X (raie $CuK\alpha$) de Al_2O_3 après cristallisation.

Dans le cas des précurseurs à base de gallium, de titane et d'aluminium, l'oxydation est prépondérante, de ce fait, aucune trace de nitrures n'est détectée dans ces matériaux. Comme précédemment, les sources potentielles d'oxygène sont les précurseurs et le méthanol.

4 Discussion

Nous proposons de discuter nos résultats en comparant, sur la base des diagrammes d'Ellingham, les stabilités relatives des oxydes et des nitrures des métaux ciblés dans cette étude. Pour préciser les limites de cette approche, il est nécessaire de rappeler le principe de construction de ce type de diagramme [7, 8].

4.1 Les diagrammes d'Ellingham

Les diagrammes d'Ellingham de formation des oxydes et des nitrures (Figure 13), représentent la variation de l'énergie de Gibbs standard de formation (ΔG°) d'un oxyde et d'un nitrure, solide ou liquide, à partir de son métal (solide ou liquide), en fonction de la température suivant l'équation :

$$(1) \quad \Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Où ΔH° est l'enthalpie standard de réaction, ΔS° l'entropie standard de réaction et T la température.

Les variations de l'enthalpie et de l'entropie avec la température, à pression constante, sont données par les équations (2) et (3) :

$$(2) \quad \Delta H_{(T)} = \Delta H^\circ_{(T_0)} + \int_{T_0}^T \Delta C_{p(T)}^\circ \cdot dT$$

$$(3) \quad \Delta S_{(T)} = \Delta S^\circ_{(T_0)} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{p(T)}^\circ}{T} dT$$

Où $\Delta C_p(T)$ est la différence de capacité calorifique entre les produits et les réactifs.

Dans les gammes de température considérées les seconds termes des équations (2) et (3) sont négligeables, et les enthalpies et entropies de réaction peuvent être traitées comme indépendantes de la température. Avec cette approximation, la représentation de $\Delta G^\circ(T)$ est linéaire en fonction de la température avec une pente égale à $(-\Delta S^\circ)$ et une ordonnée à l'origine égale à ΔH° . Pour chaque oxyde et pour chaque nitrure nous obtenons une ligne brisée où chaque segment correspond à un état physique du métal ou de l'oxyde ou du nitrure. Le changement de pente de chaque segment est dû à une variation de l'entropie du système.

Pour comparer la stabilité des oxydes et des nitrures, toutes les réactions d'oxydation et de nitruration représentées dans les diagrammes d'Ellingham sont calculées sur la base respective d'une mole d'oxygène et d'azote consommée. Les oxydes et les nitrures les plus stables, et donc les métaux les moins résistants respectivement à l'oxydation et à la nitruration, se situent dans la partie basse du diagramme correspondant à des énergies de Gibbs standard de réaction très négatives.

Ce type de diagramme permet également de calculer, via l'équation 4 ci-dessous, la pression partielle d'oxygène ou d'azote en équilibre avec un métal pur et son oxyde ou son nitrure respectif (pression de dissociation). Si la valeur de la pression partielle d'oxygène ou d'azote pour une atmosphère donnée est inférieure à la pression d'équilibre, l'oxyde ou le nitrure se dissociera, et inversement si elle est supérieure le métal s'oxydera ou se nitrurera.

$$(4) \quad P_{o_2} = 1/\exp\left(\frac{-\Delta G^\circ(T)}{R.T}\right)$$

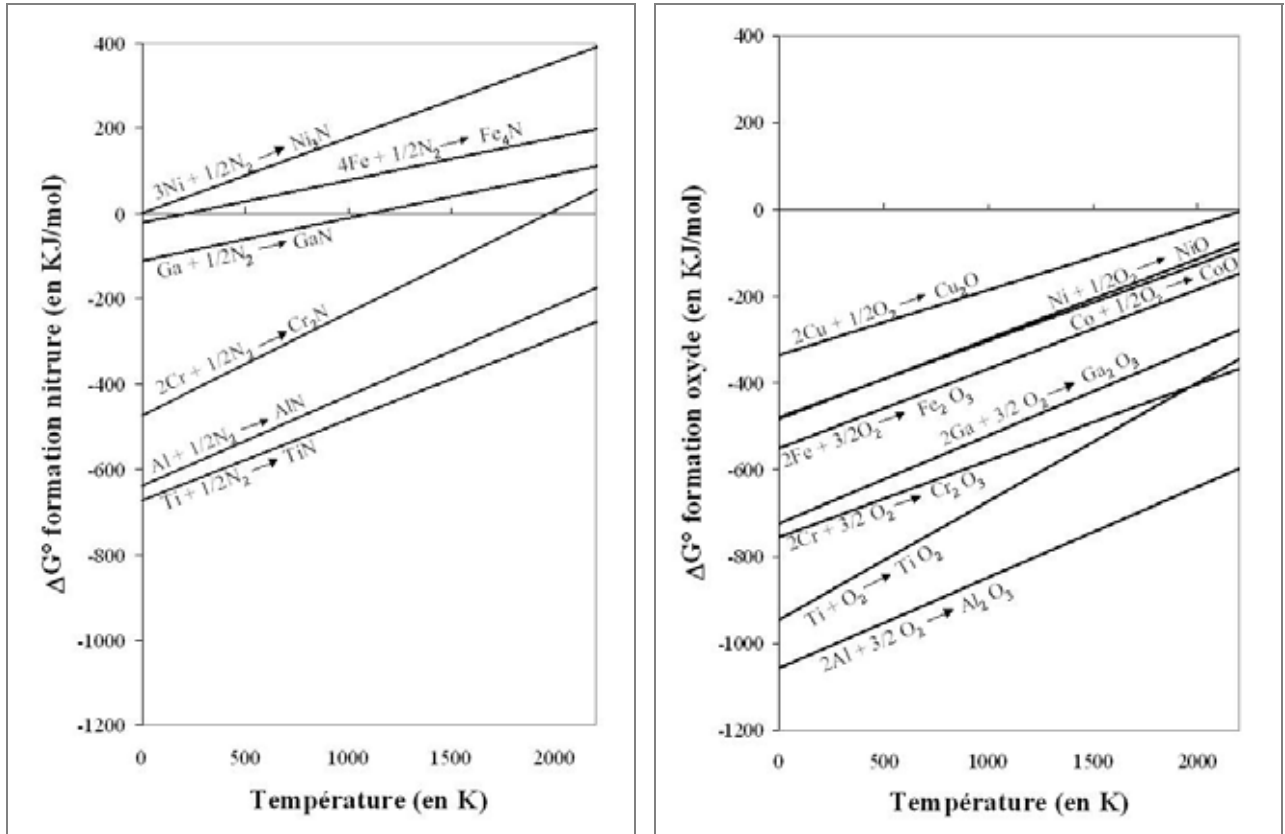


Figure 13 : A gauche : diagramme d'Ellingham de formation des nitrures de nickel, de fer, de gallium, de chrome, de titane et d'aluminium. A droite : diagramme d'Ellingham de formation des oxydes de cuivre, de nickel, de cobalt, de fer, de gallium, de chrome, de titane et d'aluminium.

Le diagramme d'Ellingham de formation des nitrures (Figure 13) a été construit à partir de données bibliographiques [9-15]. La littérature décrivant le plus souvent les systèmes métal – N₂ et non les systèmes métal – NH₃, nous avons donc construit le diagramme d'Ellingham de formation des nitrures par rapport à une mole de N₂ et non par rapport à NH₃ dont le pouvoir niturant est plus grand.

4.2 Discussion

4.2.1 Approximations et extrapolations

Il est important de signaler les différentes approximations et extrapolations faites concernant l'utilisation de ces diagrammes dans nos conditions opératoires :

- La formation des oxydes et des nitrures n'est pas réalisée à partir des métaux purs mais à partir d'un précurseur.
- Les synthèses ont été réalisées sous une pression de 16 MPa de NH_3 et avec une pression partielle en oxygène inconnue, or les diagrammes d'Ellingham sont établis pour une pression de 1 atmosphère. Néanmoins, l'effet de pression peut être négligé car :
 - Les valeurs des énergies de Gibbs de réaction sont très grandes : typiquement plusieurs centaines de kilojoules ($> 10^5$ J/mole).
 - Le volume molaire d'une phase condensée est classiquement de l'ordre de 10^{-5} m^3/mole .

Par conséquent, puisque les synthèses sont réalisées à une pression voisine de 10^7 Pa, la variation de l'énergie de Gibbs des phases condensées, associée à l'augmentation de pression, est de l'ordre de 10^2 J/mole, et peut donc raisonnablement être négligée dans la discussion.

4.2.2 Résultats

Pour l'interprétation des résultats nous allons nous appuyer sur le diagramme d'Ellingham de formation des nitrures (Figure 13). Sur ce diagramme nous constatons que le titane et l'aluminium, sont des métaux possédant une forte affinité avec le diazote. Par conséquent, d'un point de vue thermodynamique, ces métaux forment plus facilement un nitrure que le nickel par exemple. Or expérimentalement c'est exactement le contraire qui est observé. Il semble donc que le diagramme d'Ellingham de formation des nitrures ne soit pas représentatif du mécanisme prépondérant présent au cours de nos synthèses.

Si nous étudions le diagramme d'Ellingham de formation des oxydes, nous constatons que, pour les métaux dont l'affinité de la réaction de formation de l'oxyde à partir de son métal est très forte (aluminium et titane), nous obtenons par notre procédé des poudres d'oxydes. Des oxydes sont formés et non des nitrures bien que l'oxygène ne soit pas

l'atmosphère prépondérante dans notre système. Il faut noter que pour ces métaux, les pressions d'équilibre en oxygène sont très faibles et peuvent être atteinte durant la synthèse. En effet, différentes sources potentielles d'oxygène (précurseur, méthanol) peuvent contaminer en oxygène l'atmosphère réactionnelle.

En revanche, en ce qui concerne les métaux dont l'énergie de Gibbs standard est élevée (affinité faible) : cuivre, nickel et cobalt, nous obtenons par notre procédé des poudres de nitrures : Cu_3N , Ni_3N et Co_2N , et ce malgré les traces d'oxygène présentes dans le système.

Toutefois en ce qui concerne les métaux en position intermédiaire dans le diagramme d'Ellingham, il est difficile de conclure. Effectivement, pour le fer et le chrome nous obtenons par notre procédé des mélanges d'oxyde et de nitrure tandis que pour le gallium, pourtant placé en position intermédiaire entre le fer et le chrome dans le diagramme, nous n'obtenons que de l'oxyde. Ceci pourrait être expliqué par des aspects cinétiques.

En conclusion, nos synthèses sont réalisées hors équilibre thermodynamique et le système produit l'espèce la plus stable thermodynamiquement si les conditions cinétiques le permettent. La comparaison de la stabilité relative des oxydes donne la tendance suivante : si l'affinité d'un métal avec l'oxygène est très forte, la formation de l'oxyde sera prépondérante au regard de la formation du nitrure. Pour aller plus avant, il faudrait que nous puissions tracer sur le diagramme d'Ellingham les énergies de formation (ΔG°) pour les oxydes et les nitrures en fonction de la température et pour leurs pressions partielles en dioxygène et en diazote respectivement.

5 Conclusion

Cette série de tests de faisabilité nous a permis d'étudier l'influence du précurseur sur la nature chimique des poudres nanostructurées élaborées en ammoniac supercritique. Tous les précurseurs dérivés de métaux dont l'affinité avec l'oxygène est faible (cuivre, nickel, cobalt) permettent l'obtention de nitrures. Au contraire, la décomposition des précurseurs dérivés de métaux dont les oxydes sont très stables (aluminium, titane) aboutie à la synthèse d'oxydes nanostructurés. En ce qui concerne les métaux intermédiaires, il est difficile de prévoir la réaction prépondérante entre l'oxydation et la nitruration tant que les mécanismes réactionnels et les lois cinétiques ne seront pas connus.

A l'issue de cette étude de faisabilité il apparaît que notre procédé permettrait d'élaborer des nitrures de métaux tels que AlN, TiN et GaN, en supprimant toutes sources d'oxygène (travail en boîte à gants, séchage des solvants, précurseurs dépourvus d'oxygène, caractérisation sous atmosphère inerte, ...). Ceci implique néanmoins une importante modification de notre dispositif expérimental et une réorganisation complète du procédé en fonction de cette contrainte.

Ainsi pour la suite de ce travail deux voies se sont présentées :

- Faire évoluer notre procédé pour accéder à la synthèse de AlN et TiN par exemple.
- Etudier l'évolution de la taille et de la morphologie des particules en fonction du temps de séjour et de la concentration en précurseur pour la synthèse du nitrure de nickel en milieu fluide supercritique ainsi que l'évolution de ses propriétés magnétiques en fonction de la taille des nanoparticules formées.

Nous avons choisi la seconde alternative dont les résultats sont présentés dans le Chapitre 3.

6 Bibliographie

1. Cansell, F., Chevalier, B., Demourgues, A., Etourneau, J., Even, C., Garrabos, Y., Pessey, V., Petit, S., Tressaud, A., and Weill, F., *Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis*. J. Mater. Chem., **1999**. 9: p. 67-75.
2. Pessey, V., *Elaboration de poudres inorganiques nanostructurées en milieux fluides supercritiques*. Thesis in Physico-chemistry. **2000**, Bordeaux: Bordeaux I.
3. Pessey, V., Garriga, R., Weill, F., Chevalier, B., Etourneau, J., and Cansell, F., *Control of particle growth by chemical transformation in supercritical CO₂ / ethanol mixtures*. J. Mater. Chem., **2002**. 12(4): p. 958-965.
4. Brunner, E., *Fluid mixtures at high pressures VII. Phase separations and critical phenomena in 12 binary mixtures containing ammonia*. J. Chem. Thermodynamics, **1988**. 20: p. 1397-1409.
5. Feng, Y., Xie, R., Wu, Z., and Marsh, K. N., *Vapor-liquid equilibria for ammonia + methanol*. J. Chem. Eng. Data, **1999**. 44: p. 401-404.
6. Lüdemann, H.-D. and Chen, L., *Transport properties of supercritical fluids and their binary mixtures*. J. Phys.: Condens. Matter, **2002**. 14: p. 11453-11462.
7. Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y., and Combrade, P., *Métallurgie du minerai au matériau*. **1998**, Paris: Masson.
8. Stan, M., Armstrong, T. J., Butt, D. P., Wallace, T. C., Sr., Park, Y. S., Haertling, C. L., Hartmann, T., and Hanrahan, R. J., Jr., *Stability of the perovskite compounds in the Ce-Ga-O and Pu-Ga-O systems*. J. Am. Ceram. Soc., **2002**. 85(11): p. 2811-2816.
9. Jarl, M., *A thermodynamic analysis of the chromium-nitrogen system*. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, **1977**. 1(1): p. 91-95.
10. Wriedt, H. A., *The N-Ni (nitrogen-nickel) system*. Bull. All. Phas. Diagr., **1985**. 6(6): p. 558-563.
11. Frisk, K., *A new assessment of the Fe-N phase diagram*. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, **1987**. 11(2): p. 127-134.
12. Ko, C. and McLellan, R. B., *Thermodynamics of austenitic iron-copper-nitrogen solid solutions*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **1988**. 49(10): p. 1219-23.

13. Ohtani, H. and Hillert, M., *A thermodynamic assessment of the titanium-nitrogen system*. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, **1990**. 14(3): p. 289-306.
14. Fernandez Guillermet, A. and Jonsson, S., *Predictive approach to thermodynamic properties of cobalt nitrides and phase stability in the cobalt-nitrogen system*. Zeitschrift fuer Metallkunde, **1992**. 83(1): p. 21-31.
15. Davydov, A. V., Boettinger, W. J., Kattner, U. R., and Anderson, T. J., *Thermodynamic assessment of the gallium-nitrogen system*. Physica Status Solidi A: Applied Research, **2001**. 188(1): p. 407-410.

Chapitre III :
SYNTHESE DE
NANOPARTICULES DE NITRURE
DE NICKEL

SYNTHESE DE NANOPARTICULES D'OXYNITRURE DE NICKEL

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introduction | 93 |
| 2 | Cinétique de décomposition du précurseur | 93 |
| 2.1 | Mode opératoire | 93 |
| 2.2 | Résultats | 95 |
| 2.2.1 | <i>Observations expérimentales</i> | 95 |
| 2.2.2 | <i>Analyse par spectroscopie UV.....</i> | 95 |
| 3 | Synthèse de nanoparticules de nitrure de nickel..... | 96 |
| 3.1 | Mode opératoire | 96 |
| 3.1.1 | <i>Montage expérimental.....</i> | 96 |
| 3.1.2 | <i>Conditions opératoires</i> | 98 |
| 3.2 | Méthodes de caractérisation..... | 98 |
| 3.3 | Détails des expériences menées | 98 |
| 3.3.1 | <i>Influence du temps de séjour</i> | 98 |
| 3.3.2 | <i>Influence de la concentration</i> | 100 |
| 3.4 | Résultats | 100 |
| 3.4.1 | <i>Composition chimique et structure.....</i> | 100 |
| 3.4.2 | <i>Morphologie.....</i> | 110 |
| 3.4.3 | <i>Distribution en taille des particules</i> | 115 |
| 3.5 | Discussion..... | 118 |
| 3.5.1 | <i>Influence du temps de séjour et de la géométrie du réacteur</i> | 118 |
| 3.5.2 | <i>Influence de la concentration</i> | 119 |
| 3.6 | Conclusion : Influence des paramètres expérimentaux..... | 120 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | Etude préliminaire des propriétés magnétiques des nanoparticules d'oxynitrure de nickel | 121 |
| 4.1 | Données bibliographiques..... | 121 |
| 4.2 | Mesures magnétiques..... | 121 |
| 4.3 | Conclusion : Etude préliminaire des propriétés magnétiques | 124 |
| 5 | Conclusion | 125 |
| 6 | Bibliographie..... | 126 |

1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse du nitrure de nickel, à partir de l'hexafluoroacétylacétonate de nickel. Après avoir déterminé la température de décomposition du précurseur dans nos conditions opératoires, nous étudierons l'effet des paramètres expérimentaux sur la taille et la morphologie des particules formées. Enfin nous terminerons ce chapitre par une étude préliminaire des propriétés magnétiques du matériau synthétisé par notre procédé en fonction de sa taille, de sa structure et de sa morphologie.

2 Cinétique de décomposition du précurseur

2.1 Mode opératoire

Le précurseur sélectionné suite aux essais de faisabilité (Chapitre 2) pour la synthèse du nitrure de nickel, est l'hexafluoroacétylacétonate de nickel hydraté (Figure 1). Afin de déterminer sa température de décomposition dans nos conditions opératoires, une solution de précurseur à 10^{-2} mol/l et un réacteur tubulaire en inox ($\phi_{\text{int}} = 1,6$ mm – L = 4310 mm) correspondant à un temps de séjour d'environ 10 secondes, ont été utilisés. La température du milieu a été modulée de 170 à 300°C, ce qui induit une variation de la masse volumique du milieu réactionnel ($\rho \approx 300$ à 100 Kg/m³) et donc du temps de séjour de 13 à 6,5 secondes (Tableau 1).

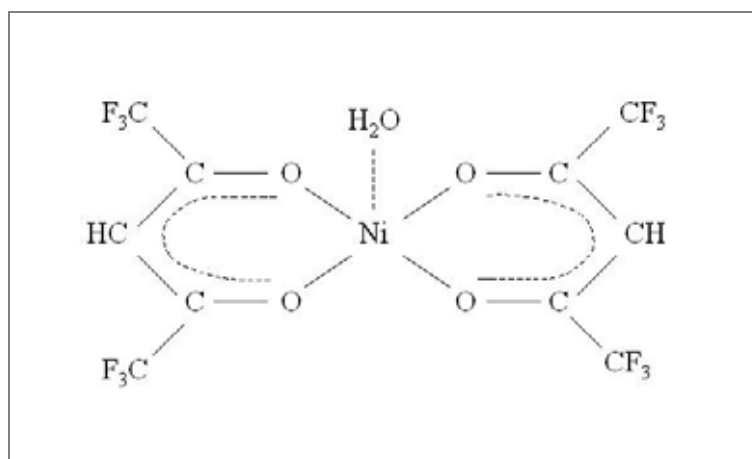


Figure 1 : Formule développée de l'hexafluoroacétylacétonate de nickel.

Lorsque le réacteur est stabilisé dans les conditions souhaitées, la solution en sortie de réacteur est recueillie dans une fiole jaugée de 50 ml et ce, durant un intervalle de temps de 4 minutes.

Tableau 1 : Evolution du temps de séjour dans un réacteur tubulaire en fonction de la température du fluide.

| Pression : 18 MPa / Réacteur tubulaire inox 1/8" ($\phi_{\text{int}} = 1,6 \text{ mm} - L = 4310 \text{ mm}$) | | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| T (en °C) | 200 | 208 | 215 | 218 | 220 | 230 | 240 | 250 | 255 | 300 |
| Temps de séjour (en s) | 13,3 | 11,6 | 10,9 | 10,3 | 10,3 | 9,5 | 8,8 | 8,2 | 8,0 | 6,5 |

Remarque : Pour le calcul du temps de séjour, la masse volumique du mélange NH_3 /méthanol dans les conditions expérimentales de pression et de température a été déterminée grâce au logiciel ProPhy Plus de PROSIM® (Modèle thermodynamique : Lee-Kesler-Plöcker, règles de mélange standards).

La solution en sortie de réacteur contient : du méthanol, de l'ammoniac, des sous-produits (issus de la décomposition du précurseur) et éventuellement, du précurseur non décomposé. La solution recueillie est complétée avec du méthanol à 50 ml. Cette opération est renouvelée pour chaque température étudiée. Entre chaque prélèvement, l'installation est nettoyée. Pour cela, nous faisons circuler du méthanol à la place de la solution de précurseur.

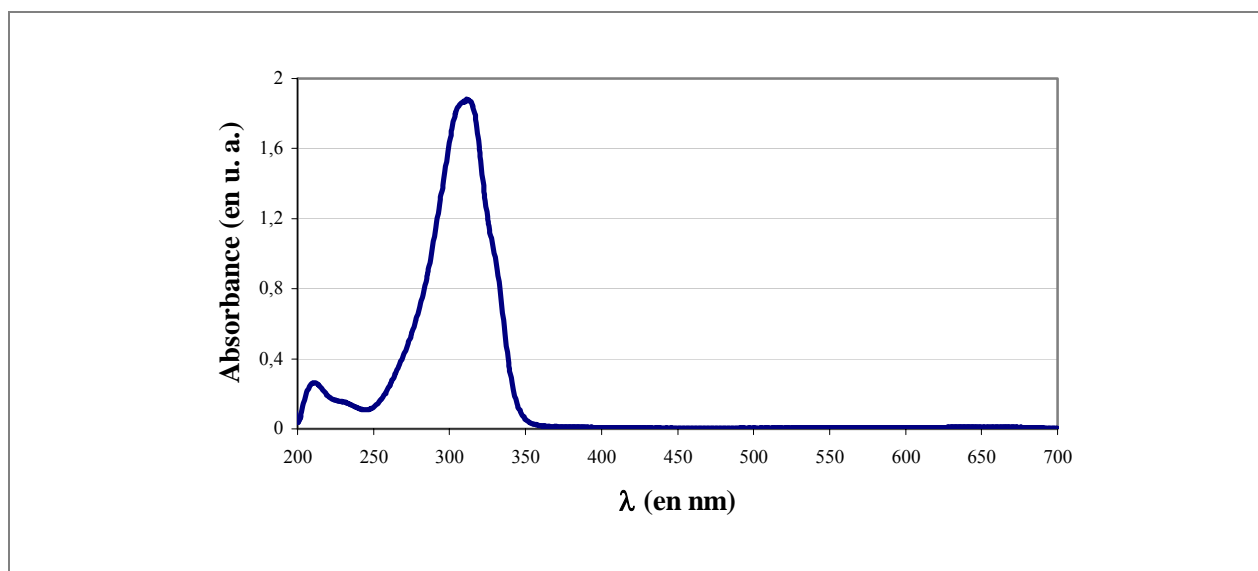


Figure 2 : Spectrogramme UV du précurseur de nickel : l'hexafluoroacétylacétonate de nickel.

Une fois tous les prélèvements effectués, chaque solution après dilution est analysée par spectrométrie UV. Grâce à cette analyse nous pouvons suivre l'évolution de la

concentration en précurseur. Plus précisément, nous choisissons de suivre la bande à 315 nm qui correspond à une liaison nickel / ligand [1] (Figure 2).

2.2 Résultats

2.2.1 Observations expérimentales

Comme nous pouvons le remarquer sur les Figure 3 et Figure 4, une nette décoloration des solutions recueillies est observée aux alentours de 215°C.

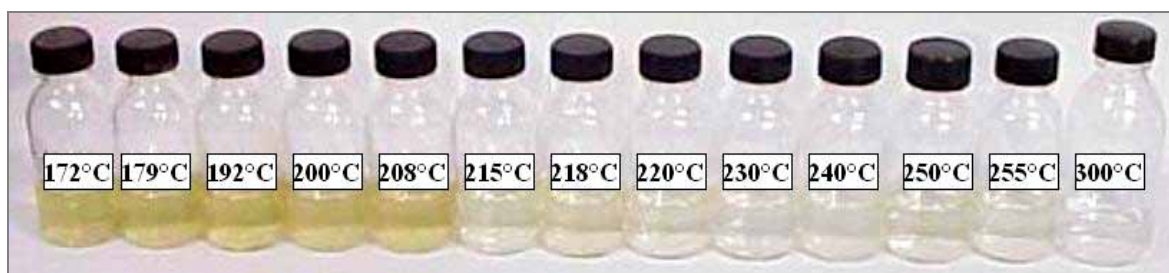


Figure 3 : Solutions prélevées au cours de l'expérience. A partir de 215°C une nette décoloration est observée.

Nous pouvons supposer que la température de décomposition de l'hexafluoroacétylacétonate de nickel se situe donc aux alentours 215°C.

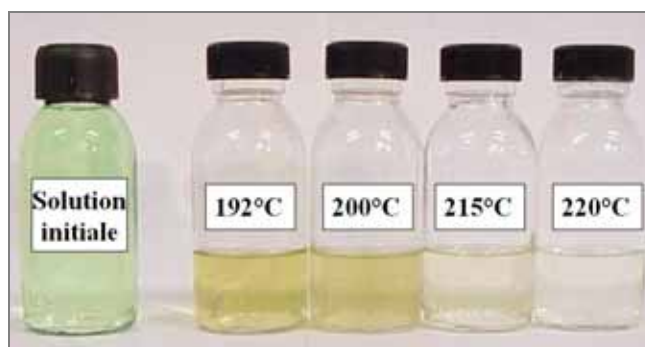


Figure 4 : Solutions prélevées au cours de l'expérience. Transition de couleur observée à partir de 215°C. A gauche solution initiale de précurseur (à $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l).

2.2.2 Analyse par spectroscopie UV

L'analyse par spectroscopie UV a permis de constater la décroissance de l'absorbance du composé ce qui correspond par conséquent à une diminution de la concentration en

précurseur dans les solutions recueillies en sortie de réacteur (Figure 5). Plus précisément, pour des températures inférieures à 208°C la concentration est quasiment constante ce qui signifie que dans cette gamme de température et nos conditions opératoires (temps de séjour, concentration initiale, pression, ...) le précurseur n'est pas décomposé. En revanche, à partir de 210°C et ce jusqu'à 220°C, la concentration diminue fortement. A 220°C, la liaison Ni - Ligand du précurseur n'est plus détectée, le précurseur est donc totalement décomposé.

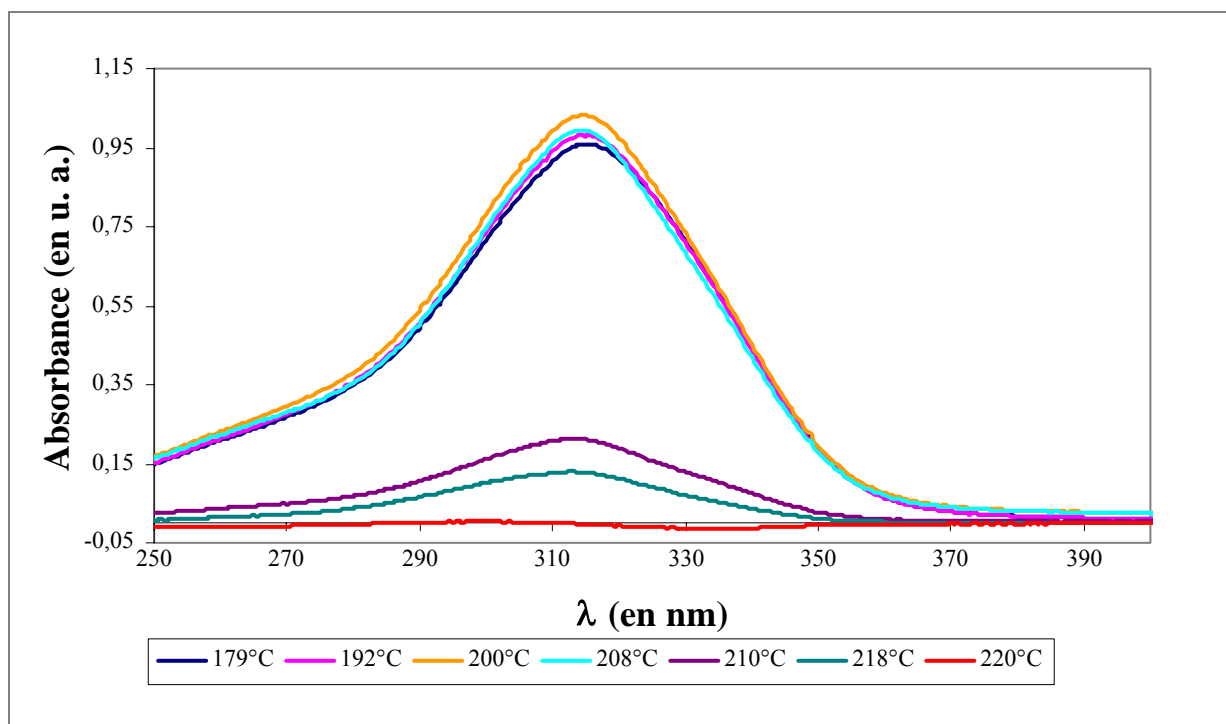


Figure 5 : Evolution de l'absorbance en hexafluoroacétylacétonate de nickel hydraté au sein des solutions prélevées en fonction de la température réactionnelle.

3 Synthèse de nanoparticules de nitrure de nickel

3.1 Mode opératoire

3.1.1 Montage expérimental

Le montage expérimental (Figure 6) fonctionne en mode continu ce qui implique un apport continu de précurseur dans le réacteur. Il est composé de deux lignes : la première ❶ permet l'injection de l'ammoniac dans le réacteur ❸ (tubulaire ou réservoir) tandis que la seconde ❷ permet l'injection de l'hexafluoroacétylacétonate préalablement dissout dans du méthanol. Sa décomposition thermique se déroule dans le réacteur ❸ porté en conditions supercritiques (280°C, 18 MPa). Pour contrôler et maintenir rigoureusement la température et

la pression dans cette zone du montage, des régulateurs de température ⑤⑥⑦ et un régulateur de pression ⑩ sont utilisés. Afin d'optimiser les échanges thermiques, le réacteur, gainé d'un enroulement chauffant ④, est placé dans une étuve ⑨.

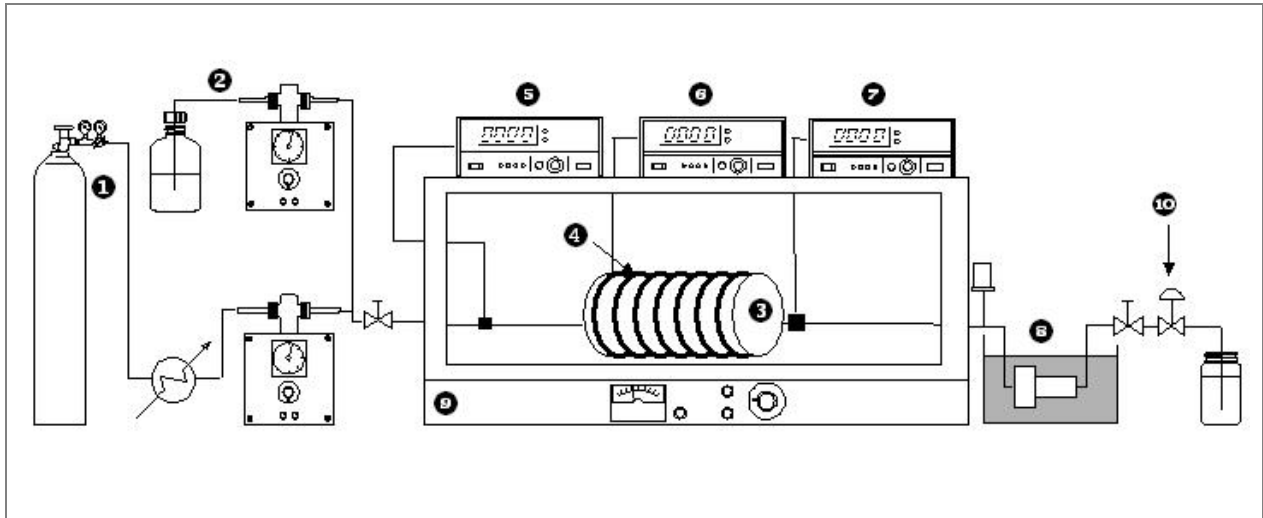


Figure 6 : Montage expérimental permettant la synthèse de nitrure de nickel nanostructuré en ammoniac supercritique.

Les particules sont synthétisées dans le réacteur et sont drainées par l'hydrodynamique du fluide jusqu'au collecteur ③ (Figure 7) à l'intérieur duquel 3 filtres Poral® (Pouvoir filtrant : liquide 99,9% d'arrêt de particules de 4,5 μm - gaz : 99,9% d'arrêt de particules de 0,5 μm) sont placés en série et perpendiculairement au fluide. Son rôle est d'intercepter un maximum de particules généralement organisées en agrégats.

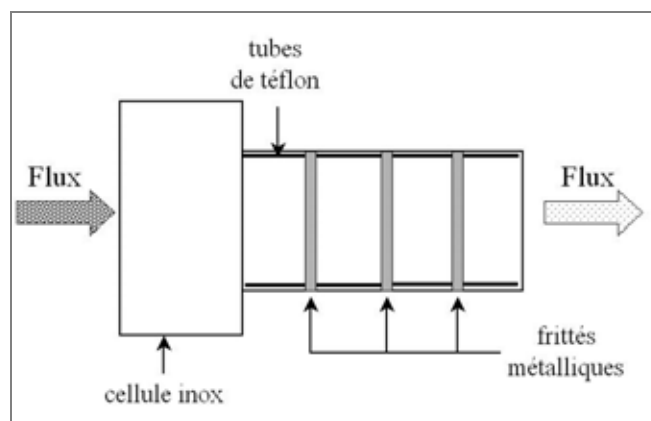


Figure 7 : Représentation schématique du collecteur.

Contrairement au montage présenté dans le Chapitre 2, le collecteur est placé à l'extérieur de l'étuve et maintenu à une température inférieure à 40°C pour limiter la

croissance des particules après la synthèse. C'est donc dans ce module qu'est collectée la poudre de nitrure de nickel gris-noire (quelques dizaines à quelques centaines de milligrammes).

3.1.2 Conditions opératoires

Le solvant utilisé pour ce type de synthèse est un mélange d'ammoniac anhydre ($T_C = 132,4^\circ\text{C}$ et $P_C = 11,29 \text{ MPa}$) et de méthanol (rapport molaire : 70% NH_3 – 30% méthanol). Le débit total du fluide (ammoniac + méthanol) est de 1,02 l/h. La pression de travail est de 18 MPa et la température de synthèse est de 280°C soit environ 50°C au-dessus de la température de décomposition déterminée précédemment (§ 2) afin d'avoir une décomposition optimale du précurseur.

3.2 Méthodes de caractérisation

La nature des matériaux synthétisés a été contrôlée par diffraction des rayons X sur échantillons pulvérulents (**XRD** - raies $\text{CuK}\alpha_1$ et $\text{CuK}\alpha_2$). La morphologie des matériaux a été observée par microscopie électronique à balayage (**MEB** : microscope JEOL 840) et par microscopie électronique en transmission (**MET** : microscope JEOL 2000FX) en employant la méthode en champ sombre. La distribution en taille des particules a été déterminée par comptage manuel, généralement sur une centaine de mesures.

3.3 Détails des expériences menées

D'après les travaux de Pessey et al. [2] dans ce type de procédé, trois paramètres expérimentaux influencent directement la taille des particules synthétisées : le temps de séjour, la concentration en précurseur et la viscosité du milieu réactionnel. Nous étudierons dans ce travail l'impact des deux premiers paramètres.

3.3.1 Influence du temps de séjour

Le temps de séjour est calculé à partir des dimensions du réacteur (longueur et rayon interne) et du débit du fluide grâce à la relation suivante :

$$t_s = \frac{L \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \rho_{\text{mélange SC}}}{D}$$

Avec : t_s temps de séjour (en s), L longueur du réacteur (en cm), R rayon du réacteur tubulaire (en cm), D le débit massique du solvant (ammoniac + méthanol) (en g/s) et $\rho_{\text{mélange sc}}$ la masse volumique du fluide (70% ammoniac + 30% méthanol) aux conditions opératoires (280°C et 18 MPa) (en g/ml). Par conséquent, pour modifier le temps de séjour des particules dans le réacteur, deux alternatives sont possibles : soit des réacteurs de longueurs et / ou de diamètres différents sont utilisés, soit le débit du fluide est modifié.

Dans cette étude, afin de moduler le temps de séjour des particules dans le réacteur, trois réacteurs différents (un tubulaire ($\phi = 1/8''$) et deux réservoirs) ont été nécessaires. Pour un débit fixé, chaque réacteur correspond à un temps de séjour, c'est pourquoi, pour chacun des réacteurs deux débits (ammoniac + méthanol) ont été choisis : 1,02 l/h et 0,50 l/h. Ainsi au total, six temps de séjour ont été obtenus.

Notons que pour obtenir des temps de séjour longs (plusieurs dizaines de secondes) des réacteurs réservoirs, bien qu'imparfaits en terme d'hydrodynamique, ont été choisis, car l'encombrement des réacteurs tubulaires ($\phi = 1/8''$, $1/4''$ ou $3/8''$) correspondant à de tels temps de séjour n'était pas compatible avec notre installation.

Les six expériences permettant l'étude de l'influence du temps de séjour sur la synthèse du nitrure de nickel, en ammoniac supercritique sont détaillées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Détails des expériences menées pour la synthèse de nanoparticules de nitrure de nickel. Etude de l'influence du temps de séjour.

| Concentration : 0,02 g/g – 280°C – 18 MPa | | |
|--|-----------------------------------|-------------------------------|
| Echantillon | Réacteur | Temps de séjour (en s) |
| 1 | Tubulaire (4,31 m) | 7,5 |
| 2 | Tubulaire (4,31 m) | 15 |
| 3 | Réservoir (26,5 cm ³) | 19 |
| 4 | Réservoir (26,5 cm ³) | 38 |
| 5 | Réservoir (50 cm ³) | 43 |
| 6 | Réservoir (50 cm ³) | 90 |

3.3.2 Influence de la concentration

Pour étudier l'influence de la concentration en précurseur dans le milieu réactionnel sur la synthèse du nitrure de nickel, trois concentrations ont été choisies et ce, pour trois temps de séjour différents : 7,5, 15 et 90 secondes. La concentration en précurseur dans le milieu réactionnel est donnée en gramme par gramme de solvant (ammoniac + méthanol) [2, 3].

La description précise des expériences menées est consignée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Détails des expériences menées pour la synthèse de nanoparticules de nitrure de nickel. Etude de l'influence de la concentration en précurseur.

| 7,5 s / 280°C / 18 MPa | | 15 s / 280°C / 18 MPa | | 90 s / 280°C / 18 MPa | |
|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Echantillon | Concentration (en g/g) | Echantillon | Concentration (en g/g) | Echantillon | Concentration (en g/g) |
| 1 | 0,02 | 2 | 0,02 | 6 | 0,02 |
| 7 | 0,002 | 9 | 0,002 | 11 | 0,002 |
| 8 | 0,0002 | 10 | 0,0002 | 12 | 0,0002 |

3.4 Résultats

Afin de déterminer la nature, la structure et la morphologie de nos matériaux, ceux-ci ont été caractérisés par les méthodes d'analyse suivantes : diffraction des rayons X et microscopies électroniques. Un des échantillons (Echantillon 9) a été caractérisé de façon plus approfondie (analyse élémentaire, spectrométrie de masse) afin de déterminer précisément sa stoechiométrie et sa structure. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans les paragraphes suivants.

3.4.1 Composition chimique et structure

∞ Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a permis la détermination de la composition chimique de l'échantillon n°9 constitué d'agrégats de nanoparticules (Tableau 4). Différentes techniques d'analyse ont été mises en œuvre :

- La quantité de nickel a été déterminée par Spectrométrie d'Emission Atomique par Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES) après minéralisation par H₂SO₄/HNO₃.
- Les quantités de carbone et d'hydrogène ont été déterminées par combustion totale du matériau à 1050°C sous courant d'oxygène. Le carbone et l'hydrogène des échantillons sont respectivement transformés en CO₂ et en H₂O. Le dioxyde de carbone et l'eau ont alors été quantifiés par coulométrie et par des détecteurs spécifiques infrarouge.
- La quantité d'azote a été déterminée par combustion totale du matériau à 1050°C sous courant d'hélium et d'oxygène. L'azote de l'échantillon a donc été transformé en divers oxydes d'azote eux-mêmes réduits en azote moléculaire avant être quantifié par catharométrie (conductivité thermique).
- La quantité d'oxygène a été déterminée par pyrolyse totale du matériau à 3000°C sous courant d'hélium dans un godet de graphite. L'oxygène de l'échantillon a donc été transformé en monoxyde de carbone avant être quantifié par catharométrie.
- Le dosage du fluor a été effectué par électrode spécifique (ionométrie).

Cette analyse nous montre que si nous nous référons à la stœchiométrie Ni₃N, il y a alors un fort déficit, de plus de 50%, en azote par rapport à la quantité de nickel présente. En outre, une quantité importante d'éléments organiques a été identifiée ainsi que des traces de fluor.

Tableau 4 : Analyse élémentaire effectuée sur un échantillon (Echantillon 9) constitué d'agrégats de nanoparticules.

| | Nickel | Azote | Oxygène | Carbone | Hydrogène | Fluor | Total |
|-----------|--------|--------|---------|---------|-----------|--------|--------|
| %Massique | 62,80 | 2,37 | 14,82 | 14,30 | 1,45 | 0,23 | 95,97 |
| | ± 1% | ± 0,3% | ± 0,5% | ± 0,3% | ± 0,3% | ± 0,1% | ± 2,5% |
| %Atomique | 22,26 | 3,52 | 19,27 | 24,78 | 29,92 | 0,25 | 100 |

Dans ce type de matériau, le dosage de l'oxygène est donné sous réserve.

Plusieurs hypothèses concernant l'agencement possible de ces espèces sont proposées ci-dessous :

- 1) Nous considérons que le précurseur s'est entièrement décomposé et que tous les atomes de nickel ont réagi, nous pouvons supposer que le déficit en azote est compensé par de l'oxygène au sein du matériau dérivé de la structure Ni₃N

(diffractogrammes des rayons X expérimentaux proches de celui de Ni_3N). Nous obtenons alors un matériau du type oxynitrure : $\text{Ni}_3\text{N}_{0,47}\text{O}_{0,53}$ où les atomes d'oxygène viendraient en substitution de certains atomes d'azote. Il reste alors un résidu organique composé de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et de traces de fluor dont la formule moyenne brute serait : $\text{C}_{3,4}\text{O}_{2,1}\text{H}_4\text{F}_{0,03}$.

- 2) Nous nous basons sur la quantité d'azote, nous pouvons supposer que le matériau obtenu est Ni_3N et que par conséquent plus de 56% du nickel pourrait être sous forme de : i) précurseur qui aurait été partiellement décomposé, ce qui en soit est possible puisque les temps de séjour employés pour les synthèses sont très courts pour favoriser l'élaboration de matériaux nanostructurés ; ii) d'oxyde amorphe (NiO).
- 3) Nous considérons que nous avons synthétisé un matériau du type oxynitrure de composition : Ni_3NO_x où les atomes d'oxygène viendraient en insertion dans la maille initiale de Ni_3N . Ceci implique, selon l'analyse élémentaire et comme dans l'hypothèse 2, qu'environ 50% du précurseur s'est partiellement décomposé.

Afin d'évaluer la pertinence des hypothèses précédentes nous avons réalisé une décomposition thermique de notre échantillon couplée à une analyse par spectrométrie de masse.

☞ Décomposition thermique couplée à une analyse par Spectrométrie de Masse

La décomposition thermique qui a été réalisée a été couplée à une analyse par spectrométrie de masse afin d'analyser les éléments libérés au cours de la dégradation du matériau (spectromètre quadripolaire de masse : Balzer Quadstar QME300). Une masse de 7,36 mg de matériau a été soumise à une rampe de température (de 20 jusqu'à 900°C à 5°C/min) sous argon. Dans le Tableau 5 sont reportées les espèces détectées par le spectromètre de masse en fonction de la température. Il s'agit principalement de : H_2O , CO_2 , CO , N_2 , H_2 et diverses espèces du type C_xH_y en très faibles quantités. Les principaux signaux détectés par le spectromètre de masse sont représentés sur la Figure 8. Aucun signal lié à O_2 ou O n'est détecté.

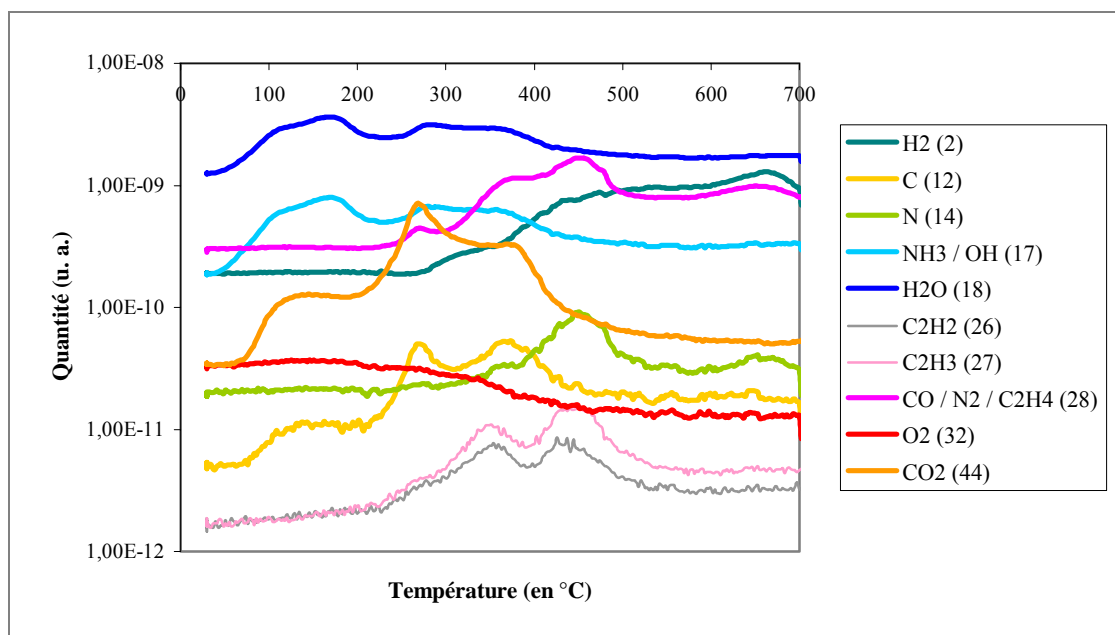


Figure 8 : Analyse par spectrométrie de masse des espèces libérées au cours de la décomposition thermique sous argon d'un échantillon constitué d'agrégats de nanoparticules.

Le matériau recueilli à la fin de l'analyse est du nickel métallique cubique (Fm3m avec $a = 3,352 \text{ \AA}$) et aucune trace d'oxyde ou de carbure n'est détectée (Figure 9). Ce résultat indique donc que l'hypothèse 2 est peu probable. Effectivement, si nous avons formé NiO, nous aurions recueilli un oxyde de nickel après l'analyse thermique car cet oxyde de nickel est stable à plus de 2000°C.

Tableau 5 : Analyse qualitative des espèces libérées au cours de la décomposition thermique d'un échantillon constitué d'agrégats de nanoparticules.

| Gamme de température | Espèces détectées par le spectromètre de masse | Espèce majoritaire (approximation) |
|----------------------|---|------------------------------------|
| 20 - 231°C | H ₂ O - CO ₂ | H ₂ O |
| 231 - 406°C | H ₂ O - CO ₂ - CO - C _x H _y | Indéterminée |
| 406 - 485°C | H ₂ O - CO ₂ - CO - C _x H _y - N ₂ - H ₂ | N ₂ |
| 485 - 602°C | C _x H _y - N ₂ - H ₂ | N ₂ |
| 602 - 708°C | N ₂ - H ₂ | N ₂ |

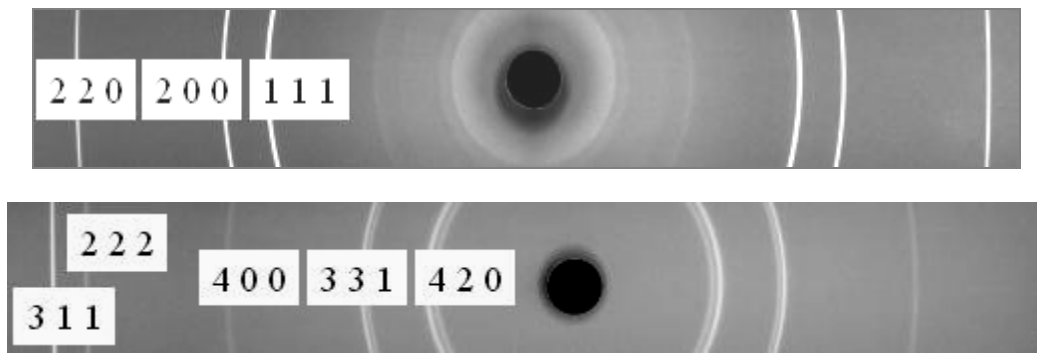


Figure 9 : Diffractogramme des rayons X (méthode Debye-Scherrer) d'un échantillon constitué d'agrégats de nanoparticules après décomposition thermique, à 900°C et sous argon, du matériau initial. En haut, diffractogramme direct. En bas, diffractogramme en retour.

De plus, la décomposition thermique de la poudre n'a pas mis en évidence une libération de O₂ ou de O au cours de la dégradation du matériau. Or, si le matériau synthétisé possédait la formule Ni₃N_{0,47}O_{0,53} nous pouvions légitimement nous attendre à observer un départ de O₂ comme ceci est le cas pour N₂ puisque dans cette configuration la quantité d'oxygène présente dans le matériau est du même ordre de grandeur que celle de l'azote. Or le départ d'oxygène est systématiquement lié à la libération de groupements organiques (sous forme de CO et CO₂ principalement).

Enfin, si nous envisageons, toujours dans la configuration Ni₃N_{0,47}O_{0,53}, que la liaison entre le nickel et l'oxygène est très forte et que par conséquent le départ d'oxygène au cours de la dégradation est impossible, le matériau recueilli après l'analyse thermique serait un oxyde de nickel (NiO par exemple qui se dégrade à haute température > 2000°C) or il n'en est rien. Le matériau recueilli après la décomposition est du nickel métallique (Figure 9).

∞ Diffraction des rayons X et affinement de la structure

Les diffractogrammes des rayons X des matériaux synthétisés sont très proches du diffractogramme théorique de Ni₃N. Dans la littérature et dans les bases de données internationales, le nitrure de nickel, Ni₃N, est référencé en tant que matériau cristallisant selon une maille hexagonale et appartenant au groupe d'espace P6₃22 [4-7]. Les divergences constatées entre les données bibliographiques et nos diffractogrammes des rayons X expérimentaux consistent principalement en de légers décalages, d'un échantillon à l'autre, au niveau du positionnement des raies ce qui laisse supposer une modification des paramètres de maille par rapport au matériau de référence : Ni₃N ($a = 4,622(4)$ Å, $c = 4,305(9)$ Å [7] et

$a = 4,624(4) \text{ \AA}$, $c = 4,316(4) \text{ \AA}$ [9]). En outre, ces distorsions seraient liées au mode de préparation (Figure 10).

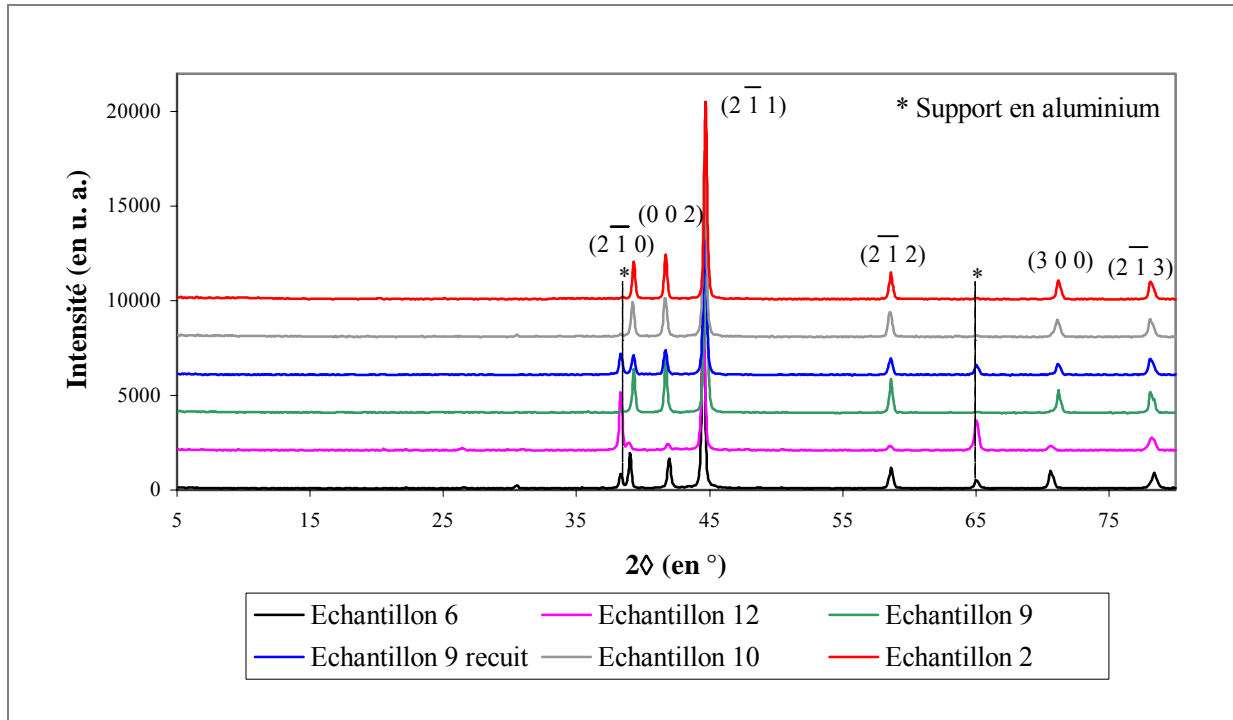


Figure 10 : Diffractogrammes des rayons X de 6 échantillons aux modes de préparation différents (§ 3.3). D'un diffractogramme à l'autre, de légers décalages au niveau de la position des raies sont observés.

Pour commencer, un affinement structural a été réalisé en supposant que le matériau synthétisé correspondait à du nitrure de nickel de formule Ni_3N . Cet affinement a été réalisé avec un logiciel de détermination structurale nommé JANA2000 (V. Petricek et M. Dusek – Institut de Physique, Prague, République Tchèque).

Tous les résultats liés à ce premier affinement structural sont reportés dans le Tableau . Notons que celui-ci converge rapidement et que les coefficients d'affinement sont bons. Seul le coefficient R_{wp} , représentatif du profil du diffractogramme, est un peu élevé. Ceci provient du fait que quelques irrégularités non identifiées du profil sont présentes vers 35° et aux bas angles sur le diffractogramme expérimental. Ces irrégularités sont probablement dues à la présence d'impuretés amorphes (certainement du résidu organique).

Tableau 6 : Résultats du premier affinement structural. Hypothèse : le matériau correspond à la formule Ni_3N .

| Elément | Position de Wyckoff | x | y | z | $B_{iso} (\text{Å}^2)$ | Occupation des sites |
|-------------------|---------------------|----------------|-----|-----|------------------------|----------------------|
| Ni | 6g | 0,3297(7) | 0 | 0 | 0,9159(6) | 1 |
| N | 2c | 1/3 | 2/3 | 1/4 | 1,737(4) | 1 |
| $R_{wp} = 0,0921$ | | $R_f = 0,0221$ | | | $\chi^2 = 2,79$ | |

A partir de cet affinement une Fourier différence relève la présence d'une densité électronique résiduelle sur la position (2/3 ; 1/3 ; 1/4), position de Wyckoff : 2d (Figure 11).

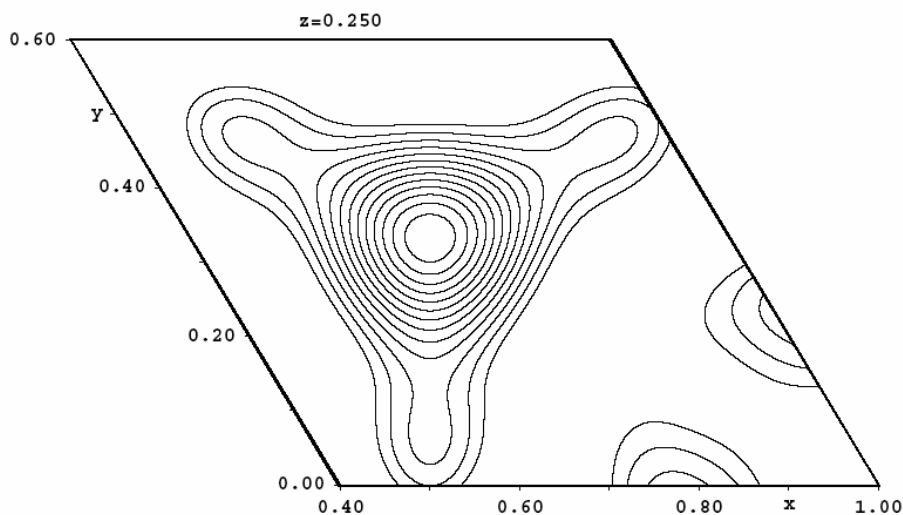


Figure 11 : Représentation de la densité électronique résiduelle déterminée par une Fourier différence à l'issue du premier affinement structural.

Suite à cette constatation, nous avons introduit un atome, de l'oxygène, sur la position 2d sur laquelle la densité électronique a été localisée. A partir de cette hypothèse, un nouvel affinement dont les principaux résultats sont reportés dans le Tableau 7 a été effectué.

Tableau 7 : Résultats du deuxième affinement structural. Hypothèse : le matériau correspond à la formule Ni_3NO_x avec x à déterminer.

| Elément | Position de Wyckoff | x | y | z | B_{iso} (\AA^2) | Occupation des sites |
|--|---------------------|----------------|-----|----------------------------|------------------------------|----------------------|
| Ni | 6g | 0,3297(7) | 0 | 0 | 0,9554(6) | 1 |
| N | 2c | 1/3 | 2/3 | 1/4 | 2,684(4) | 1 |
| O | 2d | 2/3 | 1/3 | 1/4 | 3,0000 | 0,18(3) |
| $a = 4,6233(1) \text{\AA}$ | | | | $c = 4,3084(1) \text{\AA}$ | | |
| $V_{\text{maille}} = 79,755(5) \text{\AA}^3$ | | | | | | |
| $R_{wp} = 0,0916$ | | $R_f = 0,0194$ | | | $\chi^2 = 2,76$ | |

La formule du matériau correspondant à cet affinement est : $Ni_3NO_{0,18}$ (Figure 12).

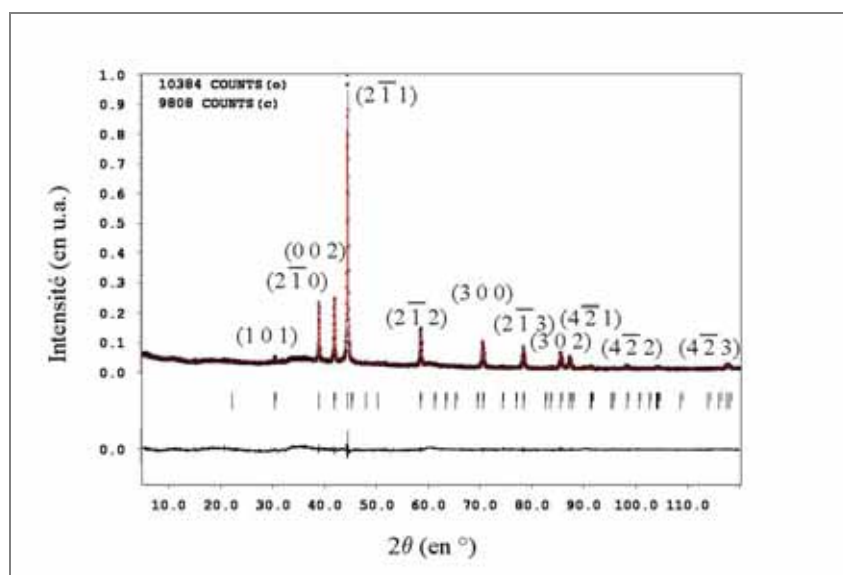


Figure 12 : Superposition du diffractogramme expérimental (en noir) et du diffractogramme calculé (en rouge). En dessous est représentée la différence entre les deux.

En somme, d'après l'affinement de structure réalisé à partir du diffractogramme des rayons X expérimental, il semble que le matériau synthétisé soit un oxynitrure de formule $Ni_3NO_{0,18}$ dont la maille de base correspond à celle de Ni_3N à l'intérieur de laquelle un certain nombre d'atomes d'oxygène se serait introduit en positions 2d (environ 18% des sites occupés).

La présence d'oxygène au sein de la maille implique une variation des paramètres de maille de référence (Ni_3N) et par conséquent une modification de l'emplacement des raies sur le diffractogramme. En outre, la quantité d'atomes d'oxygène introduite serait variable en fonction des conditions expérimentales c'est pourquoi nous observons une variation des

paramètres de maille d'un échantillon à l'autre et par conséquent un décalage des pics qu'un diffractogramme à l'autre (Figure 10).

La représentation schématique de la structure est présentée Figure 13 et Figure 14.

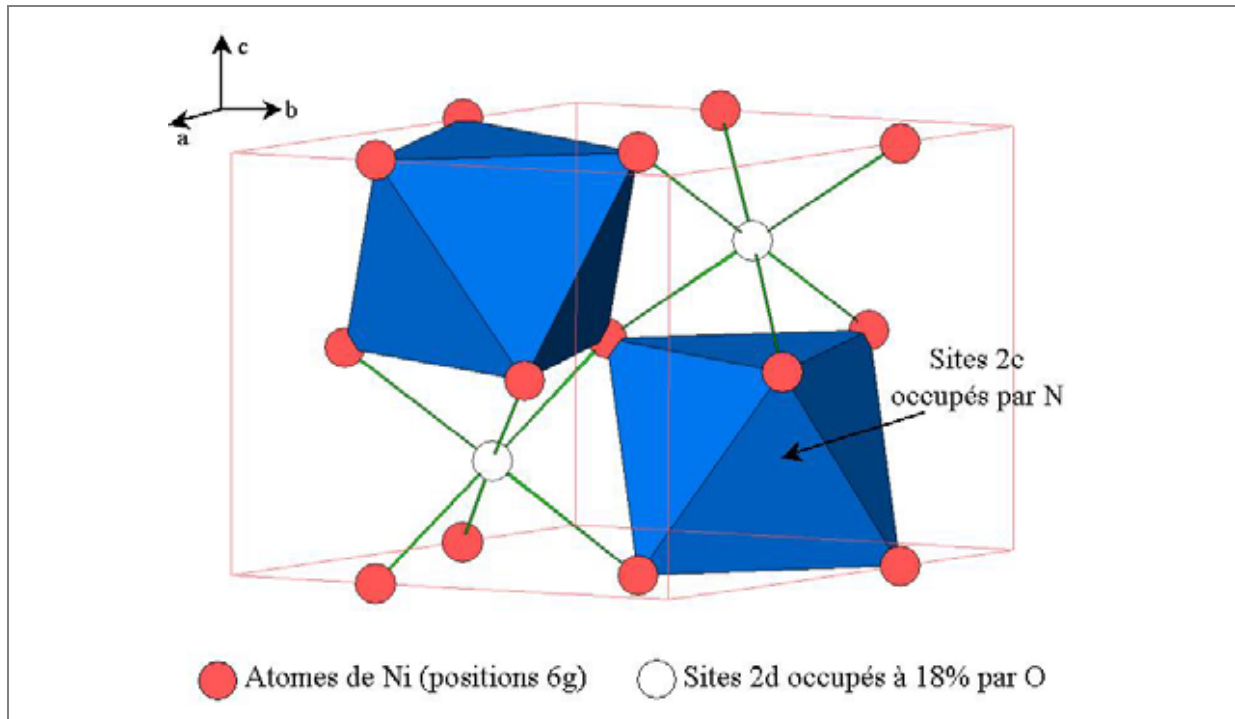


Figure 13 : Représentation schématique de la maille cristallographique de l'oxynitrure $Ni_3NO_{0,18}$ déterminée à partir de l'affinement de structure.

Toutefois, il est important de signaler qu'il est impossible de distinguer N et O par diffraction des rayons X (coefficients de diffusion extrêmement proches). De ce fait, toutes les solutions préconisant un désordre N/O pourraient être à priori retenues et seule la diffraction des neutrons pourrait trancher.

Néanmoins, notons que les distances Ni-(N/O) présentent dans la structure obtenue par affinement sont de 1,89 Å, c'est-à-dire conformes à des distances Ni-N et non pas à des distances Ni-O (2,08 Å). Ceci conforte donc l'hypothèse selon laquelle l'azote est majoritaire dans le matériau par rapport à l'oxygène.

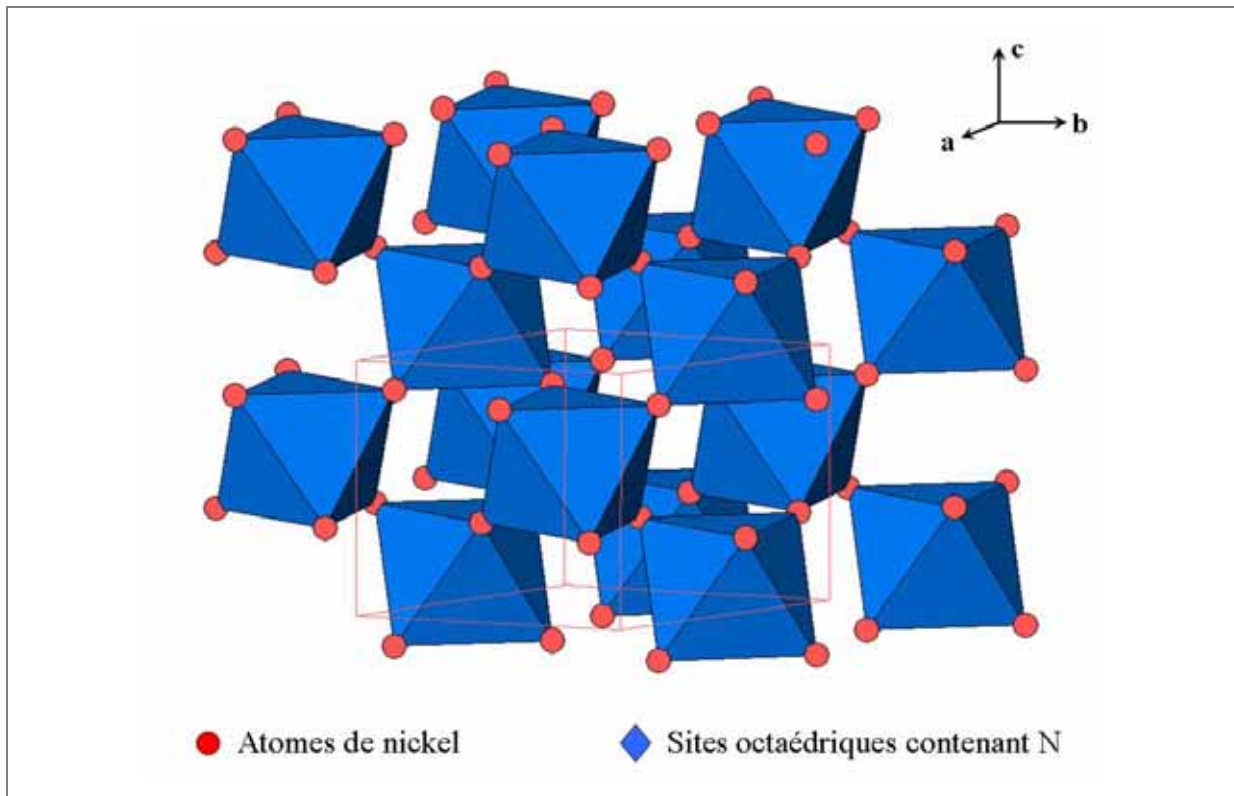


Figure 14 : Représentation schématique de l'enchaînement des sites octaédriques contenant les atomes d'azote dans la maille cristallographique de l'oxynitrure $Ni_3NO_{0,18}$.

☞ Conclusions : Caractéristiques du matériau synthétisé

Au regard de l'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse chimique et physique mises en œuvre, l'hypothèse selon laquelle le matériau synthétisé est un nitrure au sein duquel une faible quantité d'atomes d'oxygène (environ 18%) s'est insérée pour former un oxynitrure, possédant la formule suivante : $Ni_3NO_{0,18}$ est la plus probable.

En outre, nous pouvons envisager une légère variation de la quantité d'oxygène dans la maille d'un échantillon à l'autre en fonction des paramètres opératoires. Ceci expliquerait les variations concernant la position des pics sur les diffractogrammes des matériaux synthétisés en fonction des paramètres expérimentaux (Figure 10).

3.4.2 Morphologie

Après avoir caractérisé chimiquement et physiquement nos échantillons, nous avons étudié la morphologie des poudres synthétisées grâce à la microscopie électronique. Deux types très différents d'échantillon se distinguent.

☞ Particules de Type I : Agrégats sans forme définie de nanoparticules d'oxynitrure de nickel

La première grande famille de particules concerne les poudres synthétisées avec des temps de séjour courts, échantillons : 1, 2, 7, 8, 9 et 10. Ces poudres sont constituées d'agrégats sans forme particulière, eux-mêmes composés de domaines cristallins nanométriques. Les agrégats ont pu être observés par MEB (Figure 15) tandis que les nanodomains cristallins (les nanoparticules) ont pu être détectés par MET (Figure 16).

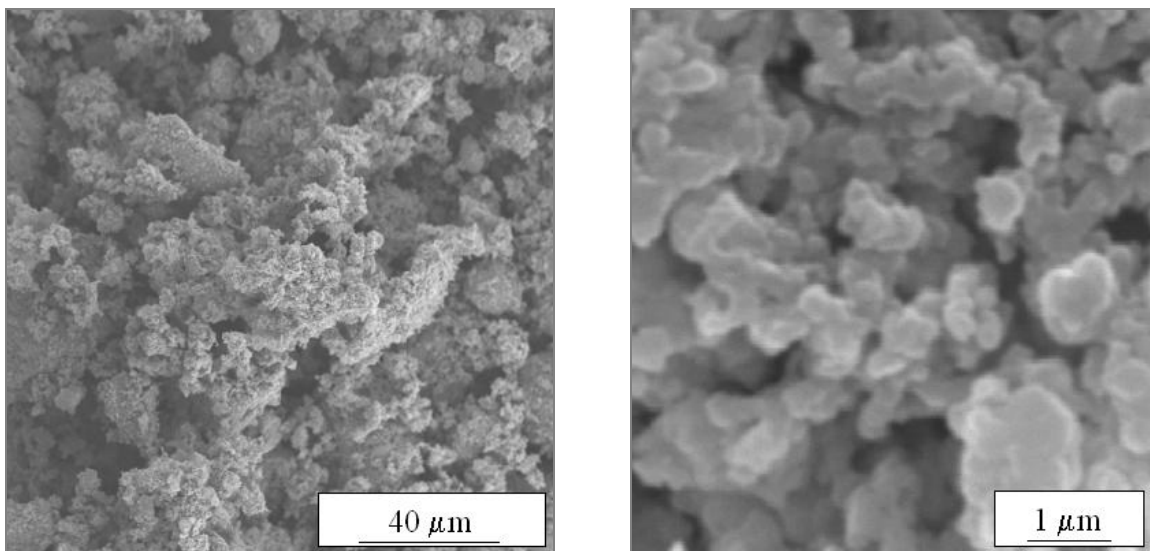


Figure 15 : Clichés MEB d'agrégats de nanoparticules d'oxynitrure de nickel. Echantillon n°10 (hexafluoroacétylacétonate de nickel / 0,0002 g/g / 280°C / 18 MPa / $t_s = 15$ s).

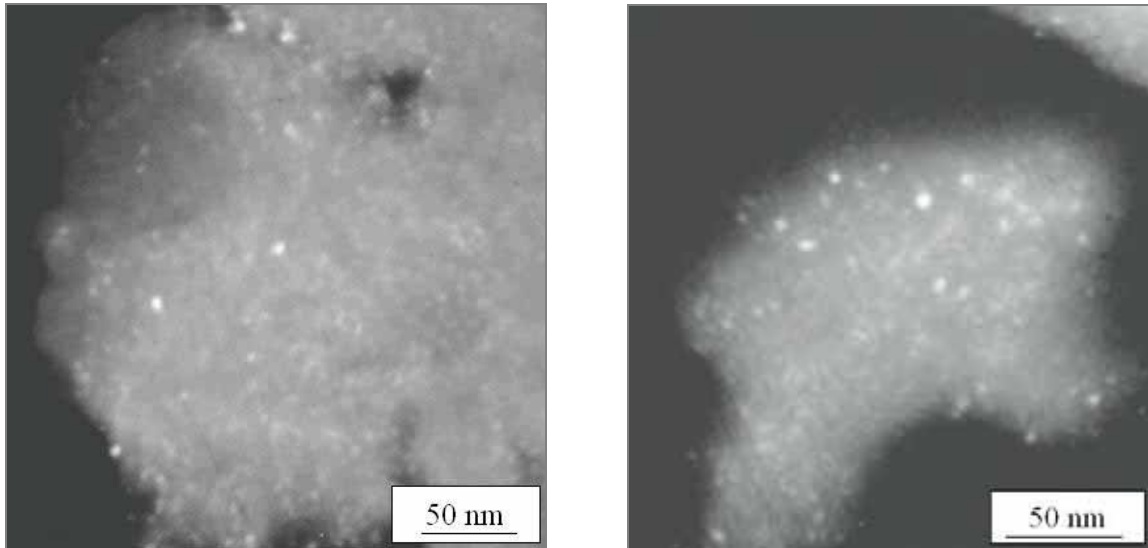


Figure 16 : Clichés MET en champ sombre d'agrégats de nanoparticules. En blanc apparaissent des domaines cristallins qui diffractent. Echantillons n°10 à droite et n°2 à gauche (hexafluoroacétylacétonate de nickel / 0,0002 g/g pour éch. 10 et 0,02 g/g pour éch. 2 / 280°C / 18 MPa / $t_s = 15$ s).

☞ Particules de Type II : Cristaux micrométriques d'oxynitrure de nickel

Le second type de morphologie a été observé pour les échantillons synthétisés grâce à un réacteur réservoir et donc des temps de séjour plus longs, échantillons : 3, 4, 5, 6, 11 et 12.

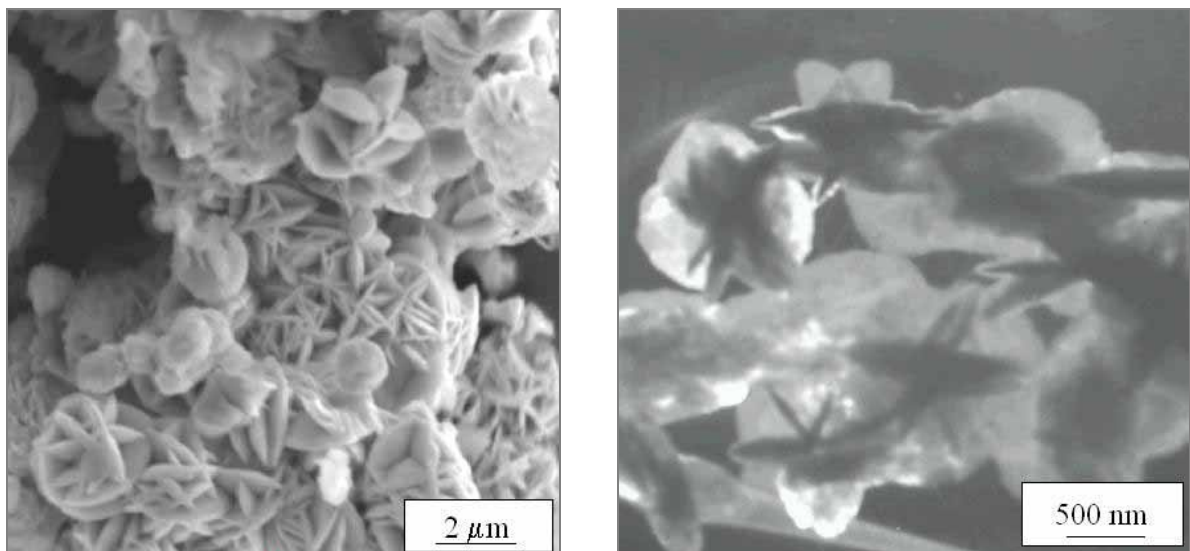


Figure 17 : A gauche : cliché MEB de cristaux type “Roses des sables” sphériques d'oxynitrure de nickel agrégés (Echantillon n°6). A droite : cliché MET en champ sombre de ces mêmes monocristaux (hexafluoroacétylacétonate de nickel / 0,02 g/g / 280°C / 18 MPa / $t_s = 90$ s).

Ces poudres sont constituées de cristaux type “Roses des sables” de quelques micromètres, agencés de différentes façons, et / ou d'agrégats sphériques de nanoparticules, et / ou d'agrégats sans forme spécifique (identiques au Type I). En ce qui concerne les cristaux type “Roses des sables”, le plus souvent ils sont “sphériques” (c'est-à-dire qu'ils s'inscrivent dans une sphère) et agrégés (Figure 17). Dans certains cas ils peuvent être organisés en plaques fines (Figure 18) ou plus rarement quasiment isolés (Figure 19).

D'autres types d'ensemble ont été observés : des agrégats sphériques de nanoparticules (Figure 20 et Figure 21) et des agrégats sans forme définie comme les échantillons de Type I décrits plus haut (Figure 22).

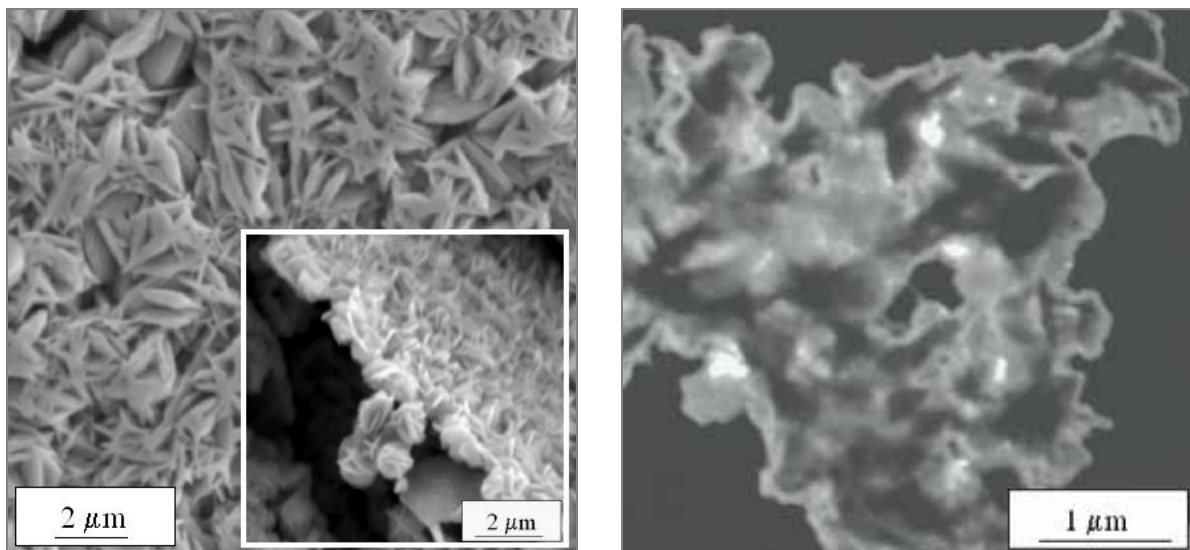


Figure 18 : A gauche : cliché MEB de cristaux type “Roses des sables” d'oxynitrure de nickel organisés en plaque fine (Echantillon n°11). Dans cet échantillon, nous observons une organisation à deux échelles : i) des cristaux de 1 μm , ii) des feuillets de cristaux d'épaisseur de 1 à 2 μm . A droite : cliché MET en champ sombre de ce même type de monocristaux (Echantillon n°6) (hexafluoroacétylacétonate de nickel / 0,002 g/g pour éch. 11 et 0,02 g/g pour éch. 6 / 280°C / 18 MPa / $t_s = 90$ s).

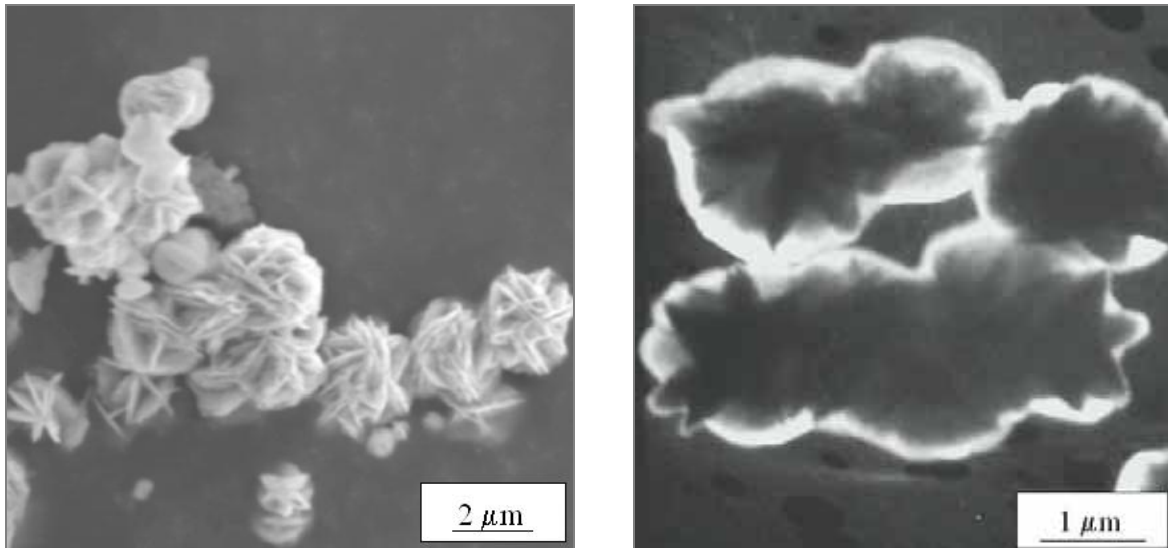


Figure 19 : A gauche : cliché MEB de cristaux type “Roses des sables” sphériques d'oxynitride de nickel isolés ou peu agrégés (Echantillon n°6). A droite : cliché MET en champ sombre de ce même type de monocristaux (Echantillon n°4) (hexafluoroacétylacétonate de nickel / 0,02 g/g / 280°C / 18 MPa / $t_s = 15$ s pour éch. 6 et 38 s pour éch. 4).

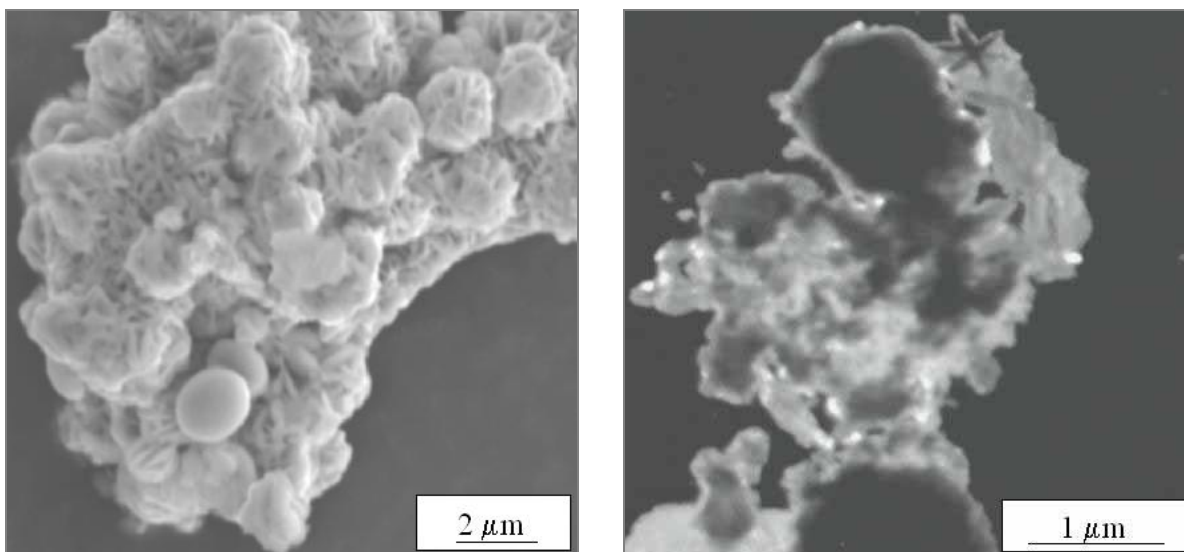


Figure 20 : A gauche : cliché MEB de cristaux type “Roses des sables” d'oxynitride de nickel fortement agrégés et associés à des agrégats sphériques et non sphériques de nanoparticules d'oxynitride de nickel (Echantillon n°4). A droite : cliché MET en champ sombre de ce même type d'ensemble (Echantillon n°12) (hexafluoroacétylacétonate de nickel / 0,02 g/g pour éch. 4 0,0002 g/g pour éch. 12 / 280°C / 18 MPa / $t_s = 38$ s pour éch. 4 et 90 s pour éch. 12).

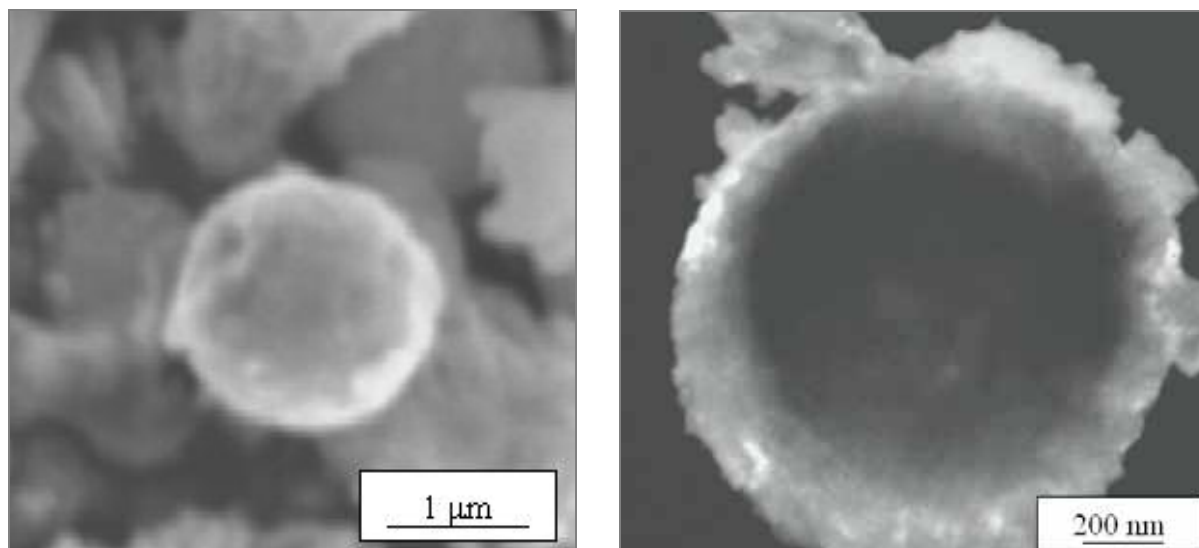


Figure 21 : A gauche : cliché MEB d'agrégats sphériques de nanoparticules d'oxynitrure de nickel (Echantillon n°4). A droite : cliché MET en champ sombre de ce même type d'ensemble (en blanc apparaissent des nanodomains cristallins, les nanoparticules - Echantillon n°12) (hexafluoroacétylacétonate de nickel / 0,02 g/g pour éch. 4 0,0002 g/g pour éch. 12 / 280°C / 18 MPa / $t_s = 38$ s pour éch. 4 et 90 s pour éch. 12).

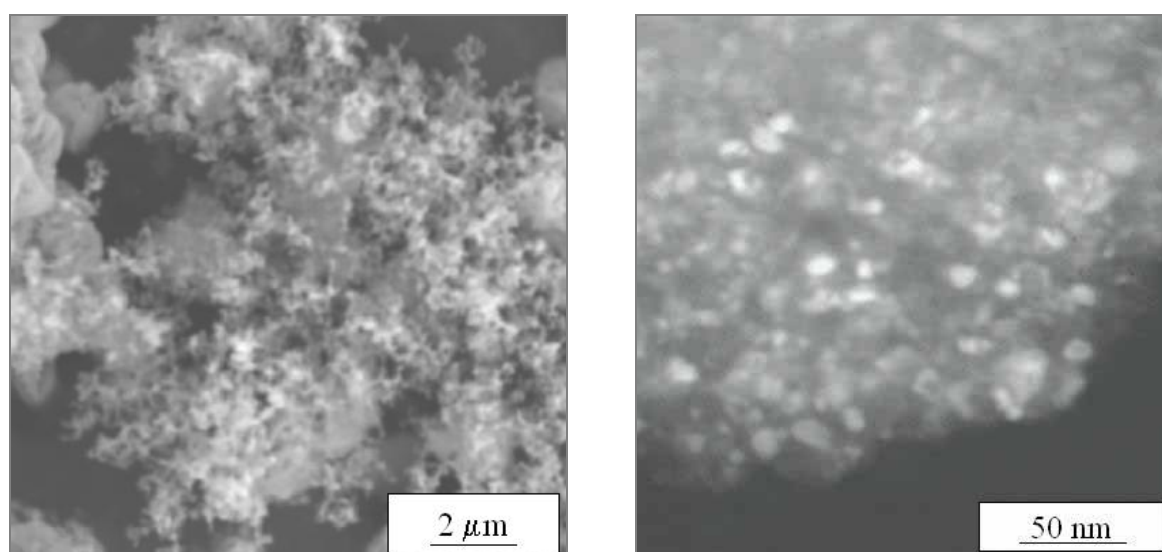


Figure 22 : A gauche : cliché MEB d'agrégats de nanoparticules d'oxynitrure de nickel (Echantillon n°4). A droite : cliché MET en champ sombre de ce même type d'ensemble en blanc apparaissent les nanoparticules (Echantillon n°5) (hexafluoroacétylacétonate de nickel / 0,02 g/g / 280°C / 18 MPa / $t_s = 38$ s pour éch. 4 et 43 s pour éch. 5).

Afin de pouvoir comparer les échantillons, nous avons rassemblé dans le Tableau 8 les grandes tendances morphologiques pour chaque échantillon.

Tableau 8 : Evaluation qualitative des différentes populations de particules composant les échantillons de Type II c'est-à-dire de type "Roses des sables".

| Hexafluoroacétylacétonate de nickel - 280°C - 18 MPa Ammoniac / méthanol (70% / 30%) - Réacteur réservoir | | | | | | | |
|--|-----------------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Ech. | Concentration (en g/g) | Temps de séjour (en s) | Cristaux agrégés | Cristaux en plaque | Cristaux isolés | Agrégats sphériques | Autres agrégats |
| 3 | 0,02 | 19 | ++++ | ~ | + | ~ | ~ |
| 4 | 0,02 | 38 | +++ | ~ | + | ++ | ++ |
| 5 | 0,02 | 43 | +++ | ~ | + | +++ | +++ |
| 6 | 0,02 | 90 | +++ | ++++ | + | + | + |
| 11 | 0,002 | 90 | ~ | +++ | ~ | ~ | ++ |
| 12 | 0,0002 | 90 | + | ~ | + | +++ | +++ |
| ~ absent | | + très peu | ++ peu | +++ moyen | ++++ majoritaire | | |

Remarque : Il n'est pas possible de déterminer quantitativement pour chaque échantillon la proportion de chaque population car certains objets, comme les agrégats de cristaux par exemple, n'ont pas de forme géométrique définie ce qui rend tout comptage impossible.

3.4.3 Distribution en taille des particules

La morphologie des échantillons de Type II étant complexe, la distribution en taille des particules a uniquement été déterminée pour les échantillons présentant des agrégats de nanoparticules (soit essentiellement les poudres de Type I). Les résultats sont consignés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Distribution en taille des nanoparticules d'oxynitrure de nickel. Etude généralement effectuée sur une centaine de mesures.

| Hexafluoroacétylacétonate de nickel - 280°C - 18 MPa Ammoniac / méthanol (70% / 30%) - Réacteur tubulaire | | | |
|--|--|--------------------------------------|---|
| Ech. | Concentration Temps de séjour | Moyenne (écart- type) | Histogramme de répartition |
| 1 | 0,02 g/g 7,5 s | 10,8 nm (5,7 nm) | <p style="text-align: center;">Diamètre des particules (en nm)</p> |
| 2 | 0,02 g/g 15 s | 3,9 nm (2,0 nm) | <p style="text-align: center;">Diamètre des particules (en nm)</p> |
| 7 | 0,002 g/g 7,5 s | 10,6 nm (2,4 nm) | <p style="text-align: center;">Diamètre des particules (en nm)</p> |

| <i>Hexafluoroacétylacétonate de nickel - 280°C - 18 MPa Ammoniac / méthanol (70% / 30%) - Réacteur tubulaire</i> | | | |
|--|----------------------------------|-----------------------------|--|
| Ech. | Concentration Temps de séjour | Moyenne (écart- type) | Histogramme de répartition |
| 8 | 0,0002 g/g 7,5 s | 10,0 nm (2,9 nm) | <p style="text-align: center;">Diamètre des particules (en nm)</p> |
| 9 | 0,002 g/g 15 s | 4,4 nm (2,5 nm) | <p style="text-align: center;">Diamètre des particules (en nm)</p> |
| 10 | 0,0002 g/g 15 s | 7,1 nm (2,7 nm) | <p style="text-align: center;">Diamètre des particules (en nm)</p> |

La Figure 23 présente l'évolution de la taille moyenne des nanoparticules en fonction de la concentration en précurseur pour les temps de séjour pour lesquels des agrégats de nanoparticules ont été obtenus, c'est-à-dire : 7,5, 15 et 90 secondes.

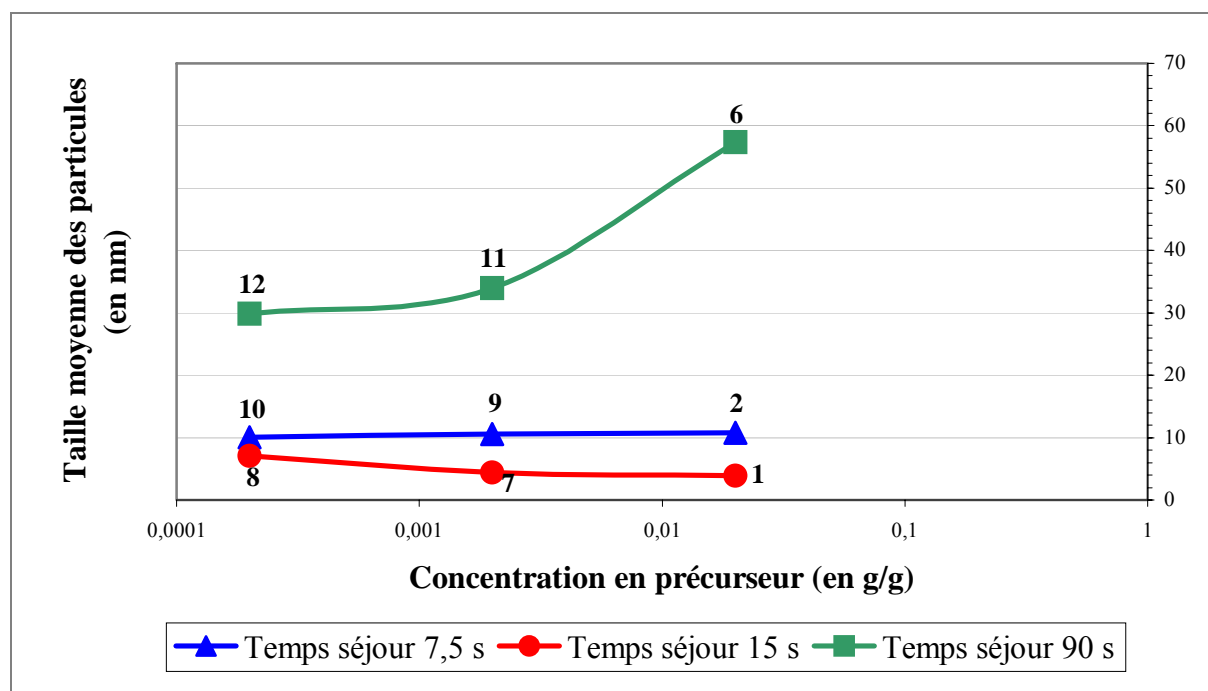


Figure 23 : Evolution de la taille moyenne des nanoparticules en fonction de la concentration en précurseur dans le milieu réactionnel et du temps de séjour. Le numéro de l'échantillon est reporté pour chaque point expérimental.

3.5 Discussion

3.5.1 Influence du temps de séjour et de la géométrie du réacteur

Au regard de l'étude morphologique des échantillons, il est clair que le temps de séjour et la géométrie du réacteur influencent fortement la morphologie globale des poudres.

En premier lieu, pour les synthèses réalisées avec des temps de séjour de 15 secondes et un réacteur tubulaire, des poudres très homogènes ont été élaborées, constituées d'agrégats de nanoparticules cristallisées (Type I). Dans ces conditions, l'influence du temps de séjour des particules dans le réacteur n'est pas significative sur la taille moyenne des nanoparticules constituant les agrégats. Par contre, pour des temps de séjour supérieurs à 15 secondes, l'effet est plus marqué : la taille moyenne des nanoparticules augmente avec le temps de séjour (Figure 23). Notons qu'aucune tendance concernant la distribution en taille n'apparaît clairement au cours de nos expériences.

Nous constatons que les synthèses réalisées avec des temps de séjour supérieurs à 15 secondes, avec des réacteurs réservoirs, conduisent à la synthèse d'agencements variés de cristaux micrométriques, agrégats sphériques de nanoparticules, et agrégats de Type I. De plus, la synthèse réalisée avec un temps de séjour de 19 secondes conduit à l'obtention de poudre homogène cristallisée de type "Roses des sables". En outre, pour le temps de séjour de 90 secondes les cristaux type "Roses des sables" sont mieux organisés. Ils constituent des plaques fines avec lesquelles quelques agrégats moins bien organisés coexistent. Enfin, pour des temps de séjour intermédiaires (38 et 43 secondes) les poudres les plus hétérogènes ont été synthétisées avec l'apparition d'agrégats de nanoparticules sphériques et non sphériques en plus des cristaux agrégés. Les deux échantillons sont quasiment semblables. Notons que la croissance de cristaux type "Roses des sables" est typique des matériaux cristallisant selon une maille hexagonale. Cette morphologie lamellaire provient d'une forte anisotropie de croissance entre les directions a et b d'une part et c d'autre part. Les plans les plus développés sont ceux qui présentent la cinétique de croissance la plus faible. Les différentes évolutions morphologiques concernant ces cristaux ("plaques" ou "sphères") sont généralement liées à la sursaturation du milieu au cours de la formation des cristaux.

Par conséquent, il semble que les synthèses réalisées avec des temps de séjour courts et des réacteurs tubulaires favorisent la production de matériaux nanostructurés homogènes, tandis que les synthèses employant des temps de séjour beaucoup plus longs et des réacteurs réservoirs favorisent l'élaboration de matériaux micrométriques ordonnés. L'utilisation de réacteurs tubulaires favorise la production de poudres monodispersées car l'écoulement du fluide dans ce type de réacteur est un écoulement de type piston [8] ce qui signifie que toutes les particules générées au même instant possèdent exactement le même temps de séjour et progressent en même temps dans le réacteur. En revanche, dans le cas des réacteurs réservoirs, les volumes morts et les court-circuits provoquent une agitation partielle ce qui induit une distribution en temps de séjour.

3.5.2 Influence de la concentration

Nous constatons sur la Figure 23 que la taille moyenne des nanoparticules augmente avec la concentration en précurseur pour la synthèse à 90 secondes en utilisant un réacteur réservoir. Par contre, l'influence de ce paramètre n'est pas significative pour les synthèses utilisant un réacteur tubulaire et possédant donc, un temps de séjour court (7,5 et 15

secondes). Notons que la concentration en précurseur n'a aucun effet sur la taille des cristaux type "Roses des sables" (Type II) et dont la taille moyenne est comprise entre 1 et 2 μm .

En ce qui concerne l'organisation macroscopique du matériau, nous avons constaté que cette caractéristique évolue en fonction de la concentration en précurseur. Pour les poudres de Type I, quelque soit la concentration en précurseur, le matériau est "ordonné" à l'échelle microscopique (nanoparticules cristallisées) mais reste "désordonné" à l'échelle macroscopique (agrégats quelconques). Pour les poudres de Type II, nous constatons (Tableau 8), que plus la concentration en précurseur est importante, plus les matériaux sont "ordonnés" à l'échelle macroscopique (organisation à deux niveaux : cristaux de 1 μm et feuillets de cristaux d'épaisseur de 1 à 2 μm). Le matériau le moins "ordonné" constitué principalement d'agrégats nanostructurés sphériques ou non (Echantillon n°12) est obtenu pour une concentration de 0,0002 g/g tandis que les matériaux les plus "ordonnés" constitués de cristaux en plaque ou agrégés sont obtenus pour des concentrations de 0,002 (Echantillon n°11) et 0,02 (Echantillon n°6) grammes de précurseur par gramme de solvant.

3.6 Conclusion : Influence des paramètres expérimentaux

Tout d'abord, un ensemble de caractérisations chimique et physique a montré que le matériau synthétisé par notre procédé est un oxynitrure dont la formule semble correspondre à : $\text{Ni}_3\text{NO}_{0,18}$.

Par la suite, nous avons observé que la taille des particules croît avec le temps de séjour et que la géométrie du réacteur mis en œuvre est déterminante sur la taille et la morphologie des particules obtenues. Le réacteur tubulaire confère à chaque particule un temps de séjour identique, il est donc adapté à la production de nanoparticules monodispersées. Pour les temps de séjour inférieurs à 15 secondes, qui permettent l'obtention de nanoparticules, la concentration en précurseur dans la gamme : 0,0002 – 0,02 g/g, n'est pas un paramètre pertinent pour le contrôle final de la taille des nanoparticules.

Sur la base de ces travaux, nous modéliserons, dans le Chapitre 4, la croissance des particules en fonction des paramètres opératoires : temps de séjour et concentration. L'objet est de pouvoir prédire la taille des nanomatériaux finaux pour des paramètres opératoires fixés ou bien, d'ajuster les paramètres opératoires pour atteindre une taille souhaitée.

Nous allons présenter ci-après une étude préliminaire des propriétés magnétiques de l'oxynitrure de nickel synthétisé par notre procédé en fonction de la taille des particules.

4 Etude préliminaire des propriétés magnétiques des nanoparticules d'oxynitrure de nickel

Nous proposons étudier dans ce paragraphe, l'influence de la taille et de la morphologie des particules sur le comportement magnétique d'oxynitrure de nickel $\text{Ni}_3\text{NO}_{0,18}$, proche de la phase Ni_3N ferromagnétique.

4.1 Données bibliographiques

Le nitrure de nickel Ni_3N est ferromagnétique [9]. Les principaux résultats, les paramètres de maille (a et c), l'aimantation à saturation (σ_s), l'aimantation rémanente (σ_r), le champ coercitif (H_c) et la température de Curie (T_c), sont consignés dans le Tableau 10 et nous servirons de références pour l'interprétation de nos résultats.

Tableau 10 : Données bibliographiques concernant le nitrure de nickel, Ni_3N .

| Référence bibliographique | Morphologie | Paramètres de maille (hexagonale) | | Caractéristiques magnétiques | | | |
|---------------------------|---|-----------------------------------|------------|------------------------------|--------------------|------------------|------------|
| | | a (en Å) | c (en Å) | σ_s (emu/g) | σ_r (emu/g) | $\mu_0 H_c$ (Oe) | T_c (°C) |
| Gajbhiye [9] | Agrégats de nanoparticules de 16 nm en moyenne. | 4,624(4) | 4,316(4) | 1,678 | 0,500 | 220 | 361 |

4.2 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques correspondant à l'évolution de l'aimantation des matériaux en fonction du champ magnétique imposé (mesurée à 0 et 107°C) ont été effectuées avec un magnétomètre SQUID sur échantillon pulvérulent fixé dans de la résine. Deux échantillons, de Type I dont les caractéristiques structurale et morphologique sont reportées dans Tableau 11, ont été étudiés : l'échantillon n°9 et l'échantillon n°9 Recuit. Au cours de ces mesures nous avons pris en compte le fait que l'oxynitrure de nickel synthétisé représente environ 30% en masse de la poudre étudiée (§ 3.4.1).

Il s'agit plus précisément de deux produits issus de la même synthèse : l'échantillon n°9 correspond au matériau brut après synthèse, et l'échantillon n°9 Recuit correspond au même matériau mais après un traitement thermique sous ammoniac. Le but de ce traitement thermique était de mettre en évidence une éventuelle corrélation *taille/propriétés magnétiques*

en faisant croître les particules constituant le matériau et ce, sans altérer la structure cristallographique du matériau. Pour cela, nous avons réalisé un traitement thermique sous atmosphère d'ammoniac (1 MPa - pendant 3 heures - à 250°C) sur l'échantillon n°9 constitué de très petites particules (4,4 nm en moyenne). Comme nous pouvons le remarquer sur la Figure 24, le traitement thermique a profondément modifié la morphologie du matériau : les agrégats de nanoparticules sont devenus de petits cristaux isolés de quelques centaines de nanomètres. De plus, comme le montre la valeur des paramètres de maille, avant et après traitement thermique (Tableau 11), le matériau n'a pas subi de modification structurale. Toutefois, notons que ces deux échantillons n'ont pas la même "histoire", par conséquent nous ne pouvons quantifier l'impact du traitement thermique sur les propriétés du matériau.

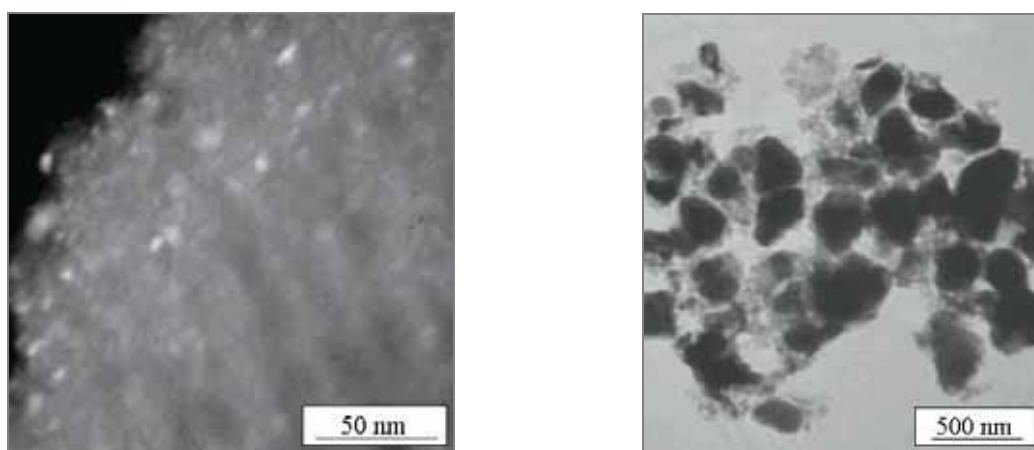


Figure 24 : Clichés MET de l'échantillon n°9. A gauche : morphologie avant traitement thermique pendant 3h à 250°C sous 1 MPa d'ammoniac (en blanc apparaissent les nanoparticules de 4,4 nm en moyenne constituant l'agrégat - méthode champ sombre). A droite : morphologie après traitement thermique (cristaux de quelques centaines de nanomètres - méthode champ clair).

Tableau 11: Caractéristiques morphologique et structurale des échantillons étudiés.

| Echantillon | Morphologie | Paramètres de maille (hexagonale) | |
|-------------|--|-----------------------------------|----------|
| | | a (en Å) | c (en Å) |
| 9 | Agrégats de nanoparticules de 4,4 nm en moyenne. | 4,587 | 4,334 |
| 9 Recuit | Cristaux isolés, monodispersés de 200 à 300 nm en moyenne. | 4,586 | 4,331 |

Tableau 12 : Caractéristiques morphologique, structurale et magnétiques (à 0 et 107°C) de l'échantillon n°9 avant et après traitement thermique.

| Echantillon | Taille des particules | Paramètres de maille (hexagonale) | Comportement magnétique | | | | | |
|-------------|-----------------------|--|-------------------------|-------|--------------------|-------|------------|-------|
| | | | σ_s (emu/g) | | σ_r (emu/g) | | H_c (Oe) | |
| | | | 0°C | 107°C | 0°C | 107°C | 0°C | 107°C |
| 9 | 4,4 nm | $a = 4,587 \text{ \AA}$ $c = 4,334 \text{ \AA}$ | 0,29 | 0,17 | 0,0035 | 0,001 | 18 | 11,5 |
| 9 Recuit | 200 – 300 nm | $a = 4,586 \text{ \AA}$ $c = 4,331 \text{ \AA}$ | 0,85 | 0,71 | 0,068 | 0,05 | 87 | 74 |

Les Figure 25 et Figure 26 révèlent que l'oxy-nitrure synthétisé via notre procédé présente un comportement ferromagnétique. Toutefois les grandeurs magnétiques caractéristiques sont moins élevées que celles de Ni₃N à qui notre matériau s'apparente (Tableau 10 et Tableau 12).

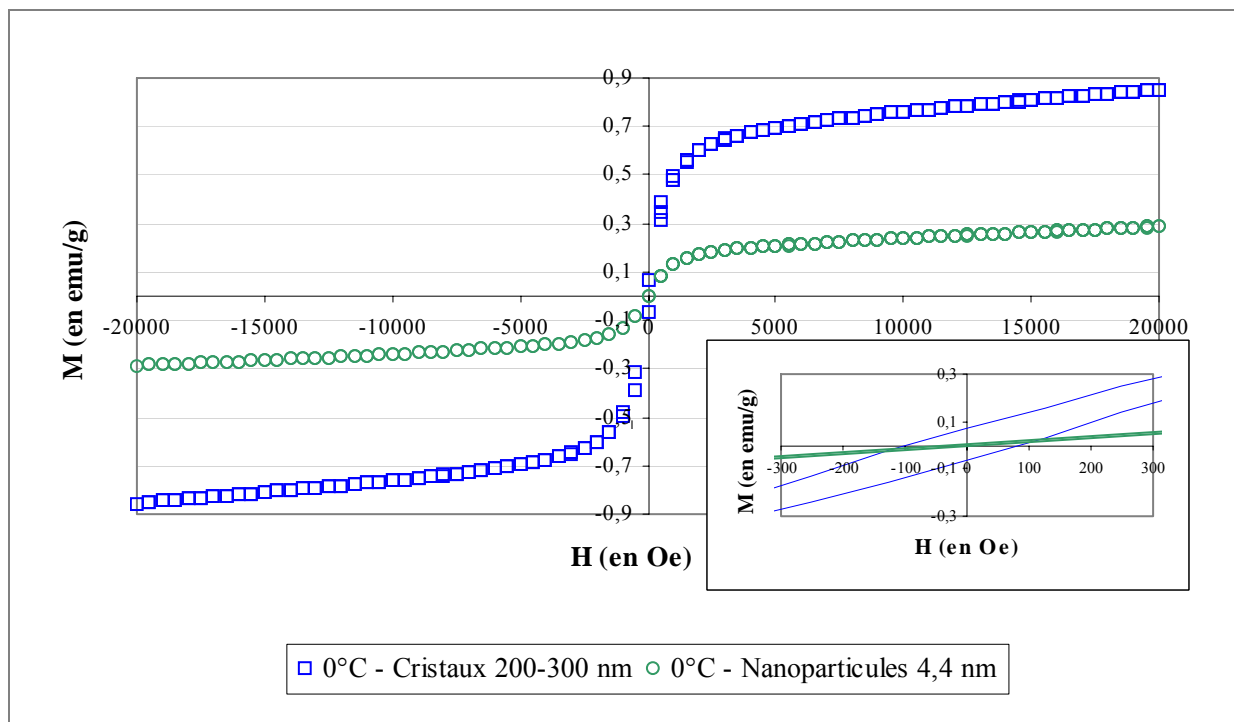


Figure 25 : Evolution de l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique imposé (à 0°C). Influence de l'augmentation de la taille des particules sur les propriétés magnétiques.

En ce qui concerne l'évolution des caractéristiques ferromagnétiques en fonction de la taille des particules, nous pouvons noter une augmentation globale des grandeurs caractéristiques entre l'échantillon brut (n°9) et l'échantillon après recuit (n°9 Recuit) (Tableau 12), c'est-à-dire pour le matériau présentant une taille de particules plus importante. Ceci confirmerait donc la corrélation entre la taille des particules et les caractéristiques

magnétiques ainsi que l'apparition du phénomène de superparamagnétisme en dessous d'une taille critique puisque pour l'échantillon n°9, présentant la taille de particules la plus petite, le ferromagnétisme tend à disparaître [10].

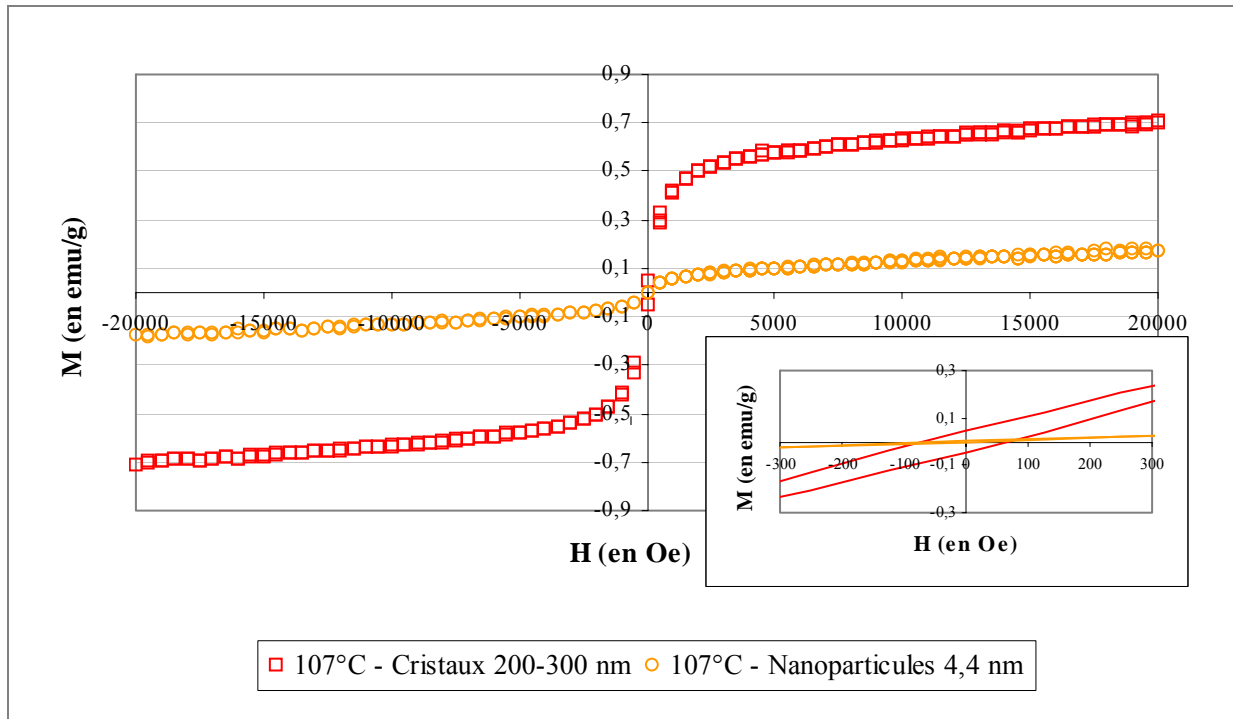


Figure 26 : Evolution de l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique imposé (à 107°C). Influence de l'augmentation de la taille des particules sur les propriétés magnétiques.

4.3 Conclusion : Etude préliminaire des propriétés magnétiques

Dans ce paragraphe nous avons confirmé, pour l'oxynitrure de nickel, une corrélation entre la taille des nanoparticules et ses propriétés ferromagnétiques. L'augmentation de 4 à 300 nm de la taille des particules conduit à une augmentation de l'aimantation à saturation, de l'aimantation rémanente et du champ coercitif.

Toutefois notons que ce travail constitue une étude préliminaire qui doit être poursuivie afin d'étudier de façon plus approfondie les propriétés magnétiques de ce type de matériau. Pour cela, l'étude devra être effectuée sur des poudres présentant peu, voire aucune pollution organique.

5 Conclusion

L'étude que nous avons effectuée concernant la décomposition d'un précurseur à base de nickel en milieu fluide supercritique (70% ammoniac – 30% méthanol) nous a montré que nous obtenions un oxynitrure de nickel de formule $Ni_3NO_{0,18}$. Nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires sur la taille et la morphologie des particules obtenues. Ainsi, nous avons montré qu'un réacteur tubulaire conférant à chaque particule un temps de séjour identique, permet la production de nanoparticules monodisperses tandis qu'un réacteur réservoir favorise la croissance de cristaux micrométriques de type "Roses des sables". En ce qui concerne le paramètre concentration en précurseur, nous avons constaté que pour les temps de séjour inférieurs à 15 secondes celui-ci n'avait pas d'influence significative. En revanche, pour les synthèses réalisées avec des temps de séjour plus longs et dans des réacteurs réservoirs, la concentration en précurseur modifie l'organisation des cristaux type "Roses des sables". De plus, notons que dans le cas des synthèses de poudres nanométriques de Type I, l'utilisation de temps de séjour courts (7,5 – 15 secondes) conduit à des rendements de réaction faibles (rendement molaire d'environ 50% et rendement massique de l'ordre de 33%). Par conséquent, le matériau final est mélangé aux sous-produits de décomposition du précurseur.

Notre étude préliminaire sur les propriétés magnétiques confirme une corrélation entre la taille des nanoparticules et les performances ferromagnétiques de l'oxynitrure de nickel. Effectivement, plus la taille des particules est grande, plus l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif sont élevés.

Sur la base de ces résultats, nous allons dans le Chapitre 4, développer un modèle permettant de prédire la taille des particules pour des paramètres opératoires fixés ou bien, permettant d'ajuster les paramètres opératoires pour atteindre une taille souhaitée.

6 Bibliographie

1. Lussier, L. S., Sandorfy, C., Goursot, A., Penigault, E., and Weber, J., *Search for the Rydberg states of transition-metal complexes hexafluoroacetylacetonates*. J. Phys. Chem., **1984**. 88(23): p. 5492-5503.
2. Pessey, V., Garriga, R., Weill, F., Chevalier, B., Etourneau, J., and Cansell, F., *Control of particle growth by chemical transformation in supercritical CO₂/ethanol mixtures*. J. Mater. Chem., **2002**. 12(4): p. 958-965.
3. Pessey, V., *Elaboration de poudres inorganiques nanostructurées en milieux fluides supercritiques*. Thesis in Physico-chemistry. **2000**, Bordeaux I.
4. Terao, N., *The structure of Ni₃N*. Naturwissenschaften, **1958**. 45: p. 620-621.
5. Terao, N., *Transformation of metallic lattices by insertion of nitrogen atoms. I. Structure of nickel nitrides*. J. Phys. Soc. Jpn., **1962**. 17(BII): p. 238-241.
6. Trillat, J.-J., Tertian, L., Terao, N., and Lecomte, C., *The action of nitrogen on nickel*. Bull. Soc. Chim. France, **1957**: p. 804-809.
7. Leineweber, A., Jacobs, H., and Hull, S., *Ordering of nitrogen in nickel nitride Ni₃N determination by neutron diffraction*. Inorg. Chem., **2001**. 40: p. 5818-5822.
8. Carlès, P. *Thermodynamic approach of supercritical fluids*. in *Summer school : Supercritical fluids and materials*. **2003**. Biarritz: Institut National Polytechnique de Lorraine.
9. Gajbhiye, N. S., Ningthoujam, R. S., and Weissmüller, J., *Synthesis and magnetic studies of nanocrystalline nickel nitride material*. Phys. Stat. Sol. A, **2002**. 189(3): p. 691-695.
10. Néel, L., *Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites*. Ann. Géophys., **1949**. 5: p. 99-136.

Chapitre IV :

MODELISATION DE LA

CROISSANCE DE PARTICULES

EN MILIEUX FLUIDES

SUPERCRITIQUES

MODELISATION DE LA CROISSANCE DE PARTICULES EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Introduction | 131 |
| 2 | Formalisme de croissance des particules développé à l'ICMCB | 132 |
| 2.1 | Principe | 132 |
| 2.2 | Les grandeurs caractéristiques | 133 |
| 2.3 | Formules et calculs | 134 |
| 2.4 | Résultats | 136 |
| 2.5 | Conclusion..... | 138 |
| 3 | Optimisation du formalisme de croissance des particules par coalescence | 139 |
| 3.1 | Principe | 139 |
| 3.2 | Les grandeurs caractéristiques | 140 |
| 3.3 | Formules et calculs | 141 |
| 3.4 | Résultats intermédiaires : validation concernant les particules de cuivre..... | 142 |
| 4 | Introduction du formalisme de croissance des particules par coalescence et agrégation | 144 |
| 4.1 | Principe | 144 |
| 4.2 | Grandeurs caractéristiques | 145 |
| 4.3 | Formules et calculs | 146 |
| 4.4 | Résultats | 147 |
| 4.4.1 | <i>Simulation de la croissance de particules de cuivre</i> | <i>147</i> |
| 4.4.2 | <i>Simulation de la croissance de particules d'oxynitrate de nickel.....</i> | <i>148</i> |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.4.3 | <i>Simulation de la croissance de particules de nitrure de cobalt</i> | 150 |
| 5 | Conclusion | 152 |
| 6 | Bibliographie | 154 |

1 Introduction

Nous étudions dans ce chapitre les mécanismes de croissance des particules par coalescence et agrégation. L'objectif est de pouvoir prédire la taille finale des particules sphériques obtenues en fonction des paramètres expérimentaux tels que le temps de séjour et la concentration en précurseur. De plus, nous souhaitons que cette modélisation soit étroitement liée à la nature chimique du matériau ainsi qu'au milieu réactionnel utilisé.

Nous nous limiterons aux agrégats de type sphérique tels que ceux obtenus dans le cas de la synthèse de particules de cuivre (Figure 1) en réacteur fermé par exemple [1]. Effectivement, comme nous avons pu le constater dans le Chapitre 2, tous les matériaux ne s'organisent pas en sphères nanostructurées. La construction d'objets agrégés sans forme particulière, est décrite par des équations de type fractal [2-4] ce qui est difficile de valider expérimentalement dans nos conditions.

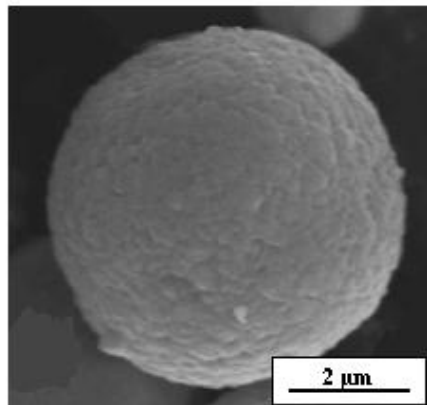


Figure 1 : Agrégat sphérique de nanoparticules de cuivre obtenu dans les conditions expérimentales suivantes : Hexafluoroacétylacétonate de cuivre / $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ / mélange (80 / 20) CO_2 – éthanol supercritique / 200°C / 19,1 MPa [1].

La première partie de ce chapitre concerne un rappel du formalisme de croissance des particules en milieux fluides supercritiques développé par Pessey et al. [1]. Ce formalisme est basé sur la coalescence des particules quelque soit leur taille. Nous reprendrons en partie ce modèle que nous optimiserons en introduisant des paramètres propres au matériau synthétisé et au milieu réactionnel utilisé et auquel nous rajouterons une partie concernant l'agrégation des nanoparticules.

2 Formalisme de croissance des particules développé à l'ICMCB

Ce formalisme a été développé et validé dans le cas de la synthèse de particules de cuivre. Le code est donné en Annexe 1.

2.1 Principe

œ Les hypothèses

Le modèle a été développé à partir des hypothèses suivantes :

- Le milieu réactionnel est du CO₂ supercritique. Nous considérons, en première approximation, que la viscosité du CO₂ supercritique n'est pas modifiée par l'ajout d'une faible quantité d'éthanol (mélange CO₂/éthanol : 80/20).
- La décomposition du précurseur est instantanée. Il n'y a donc pas d'apport de matière au cours du temps. Les atomes de cuivre libérés se répartissent de manière homogène dans toute la cellule.
- Un seul type de croissance est considéré : la coalescence totale entre deux particules. (Le phénomène de croissance par agrégation n'est pas pris en compte.)
- Les particules se déplacent par mouvement brownien dans le fluide.

Ces hypothèses ont été validées dans le cas de la synthèse de particules nanostructurées de cuivre.

œ Le mécanisme

L'objet élémentaire, correspondant à l'atome de cuivre, est représenté par une sphère de rayon 0,128 nm (rayon atomique du cuivre). Au cours de leur croissance les particules conservent une forme sphérique. Chaque choc entre deux particules sphériques est efficace et donne naissance à une nouvelle particule sphérique. Les volumes des deux objets s'additionnent (Figure 2). Notons que plus les particules sont grosses, plus elles se déplacent lentement dans le milieu : c'est le facteur limitant de leur croissance.

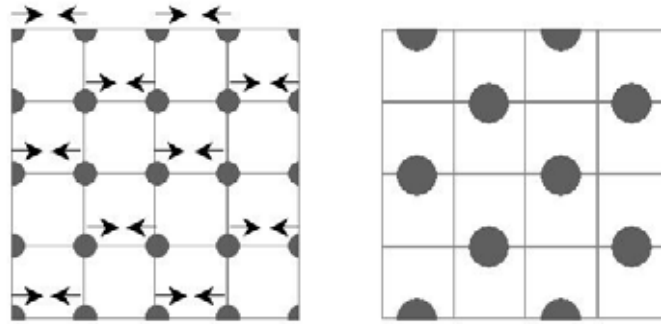


Figure 2 : Schéma de principe du mécanisme de coalescence avec répartition homogène des particules dans le volume réactionnel.

2.2 Les grandeurs caractéristiques

Le mécanisme de coalescence est itératif et se décompose en i étapes.

La liste des principales variables utilisées au cours de la modélisation numérique concernant la coalescence des particules sphériques de cuivre est reportée ci-après :

- N_{at} : Nombre d'atomes de cuivre disponibles après la décomposition (instantanée) du précurseur.
- $N_{maille[i]}$: Nombre d'atomes constituant les particules formées au pas i .
- $N_{part[i]}$: Nombre de particules formées au pas i .
- $Diam_{part[i]}$: Diamètre (en nm) des particules formées au pas i .
- $D_{part[i]}$: Coefficient de diffusion des particules qui coalescent au pas i .
- $V_{medpar[i]}$: Volume moyen disponible pour chaque particule présente au pas i dans le volume réactionnel.
- $t_1[i]$: Temps (en s) pour que deux particules de diamètre $Diam_{part[i]}$ possédant le même coefficient de diffusion $D_{part[i]}$ se rencontrent et coalescent.
- $t_{total1[i]}$: Temps total (en s) nécessaire pour obtenir une particule de diamètre $Diam_{part[i]}$.

2.3 Formules et calculs

Le mécanisme choisi est un mécanisme itératif où nous devons connaître à chaque étape (notée i) la taille des particules formées et le temps nécessaire pour les former.

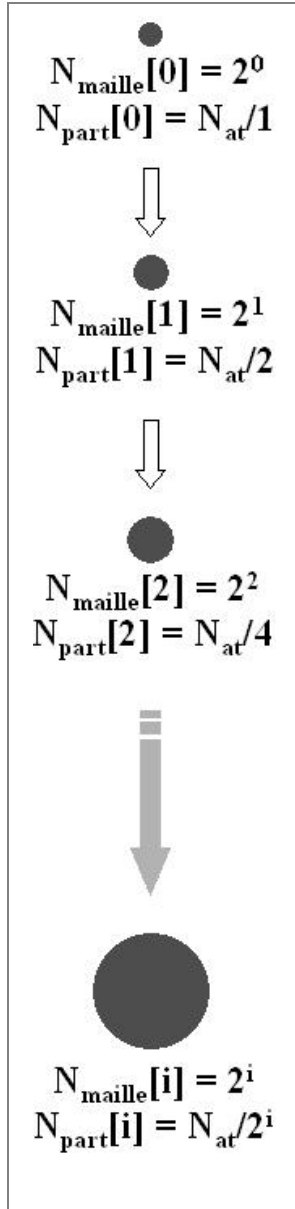


Figure 3 :
Représentation schématique de la croissance d'une particule par coalescence.

La première partie de la modélisation de la croissance par coalescence consiste à déterminer la taille des particules formées à chaque pas i .

En premier lieu, les particules coalescent deux par deux. Par conséquent au pas i :

$$N_{\text{maille}}[i] = 2^i$$

Si N_{at} est le nombre d'atomes disponibles après la décomposition du précurseur, le nombre de particules formées au pas i , c'est-à-dire des particules composées de 2^i particules élémentaires, s'exprime de la façon suivante :

$$N_{\text{part}}[i] = \frac{N_{\text{at}}}{N_{\text{maille}}[i]} = \frac{N_{\text{at}}}{2^i}$$

En outre, nous pouvons exprimer le diamètre des particules formées à chaque pas i (noté $\text{Diam}_{\text{part}}[i]$) en fonction de $N_{\text{maille}}[i]$ par la relation suivante :

$$\text{Diam}_{\text{part}}[i] = 2 \cdot R_{\text{Cu}} \sqrt[3]{N_{\text{maille}}[i]}$$

où R_{Cu} représente le rayon d'un atome de cuivre à savoir 0,128 nm.
Car :

$$N_{\text{maille}}[i] = \frac{V_{\text{particule formée}}}{V_{\text{atome cuivre}}}$$

La seconde partie de la modélisation consiste à déterminer le temps nécessaire pour la formation des particules et ce, à chaque étape. Pour cet aspect, le modèle est basé sur l'emploi de deux équations. La première lie l'évolution du coefficient de diffusion des particules sphériques $D_{part}[i]$ en fonction de leur taille $Diam_{part}[i]$.

C'est la relation de **Stokes-Einstein** :

$$D_{part}[i] = \frac{k.T}{6\pi.2.Diam_{part}[i].\eta}$$

où k est la constante de Boltzmann ($1,380662.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température (en K), $Diam_{part}[i]$ le diamètre de la particule (en Å), η la viscosité du milieu (en P). La deuxième équation traduit le déplacement par **mouvement brownien** des particules sphériques :

$$\langle x^2 \rangle = 2.D_{part}[i].t$$

où $\langle x^2 \rangle$ est le libre parcours moyen (en Å) de la particule, t le temps (en s).

A présent déterminons le volume moyen disponible pour chaque particule présente dans le réacteur au pas i . Pour cela, nous utilisons le volume réactionnel noté V_{reac} et le nombre de particules formées à l'étape i . Ces deux paramètres sont liés par l'expression suivante :

$$V_{medpar}[i] = \frac{V_{reac}}{N_{part}[i]}$$

$x_1[i]$, la distance entre deux particules (Figure 4), est déterminée de la manière suivante :

$$x_1[i] = a_1[i] - Diam_{part}[i] \quad \text{Avec :} \quad a_1[i] = \sqrt[3]{V_{medpar}[i]} \quad \text{Donc :}$$

$$x_1[i] = \sqrt[3]{V_{medpar}[i]} - Diam_{part}[i]$$

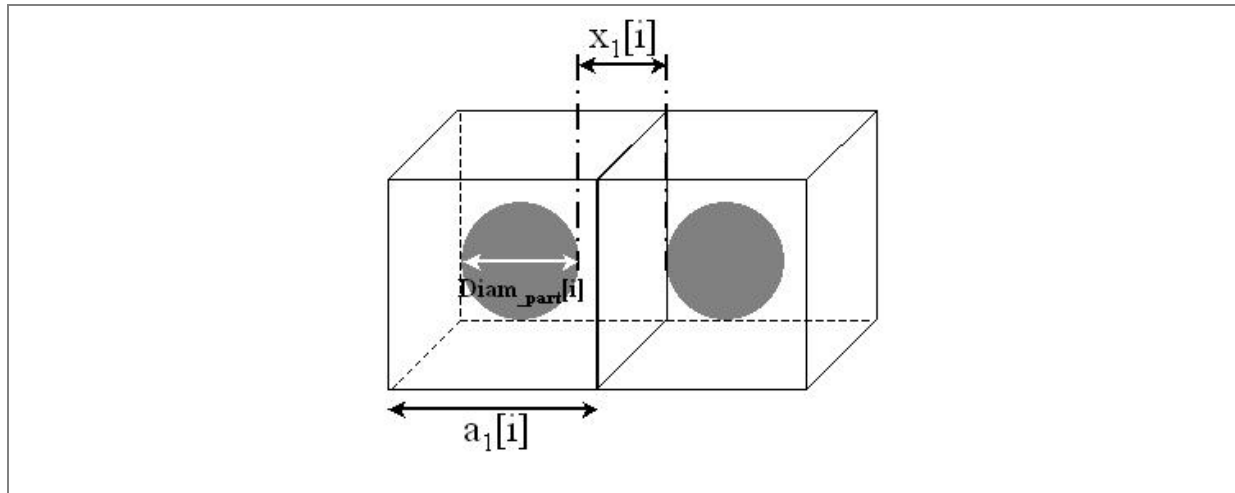


Figure 4 : Représentation schématique du volume moyen disponible pour chaque particule présente au pas i dans le volume réactionnel.

Afin d'obtenir l'expression du temps nécessaire pour que deux particules de même diamètre $Diam_{part}[i]$ et de même coefficient de diffusion $D_{part}[i]$ se rencontrent et coalescent, noté $t_1[i]$ (en s), nous utilisons l'équation du mouvement brownien :

$$t_1[i] = \frac{x_1[i]^2}{2 \cdot D_{part}[i]}$$

Enfin, l'expression du temps total $t_{total}[i]$ nécessaire pour former une particule de diamètre $Diam_{part}[i]$ est obtenue par la relation suivante :

$$t_{total}[i] = \sum_{k=0}^i t_1[k]$$

Ainsi pour chaque étape i , nous sommes capable de prévoir la taille des particules et le temps nécessaire pour les former.

2.4 Résultats

Sur la Figure 5, est représentée l'évolution du rayon des particules de cuivre, dans le CO_2 supercritique en réacteur fermé, en fonction du temps, pour une masse initiale de précurseur (hexafluoroacétylacétonate de cuivre) de 0,06 g (Conditions expérimentales : $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ / 200°C / 19,9 MPa / Volume réactionnel 2 cm^3).

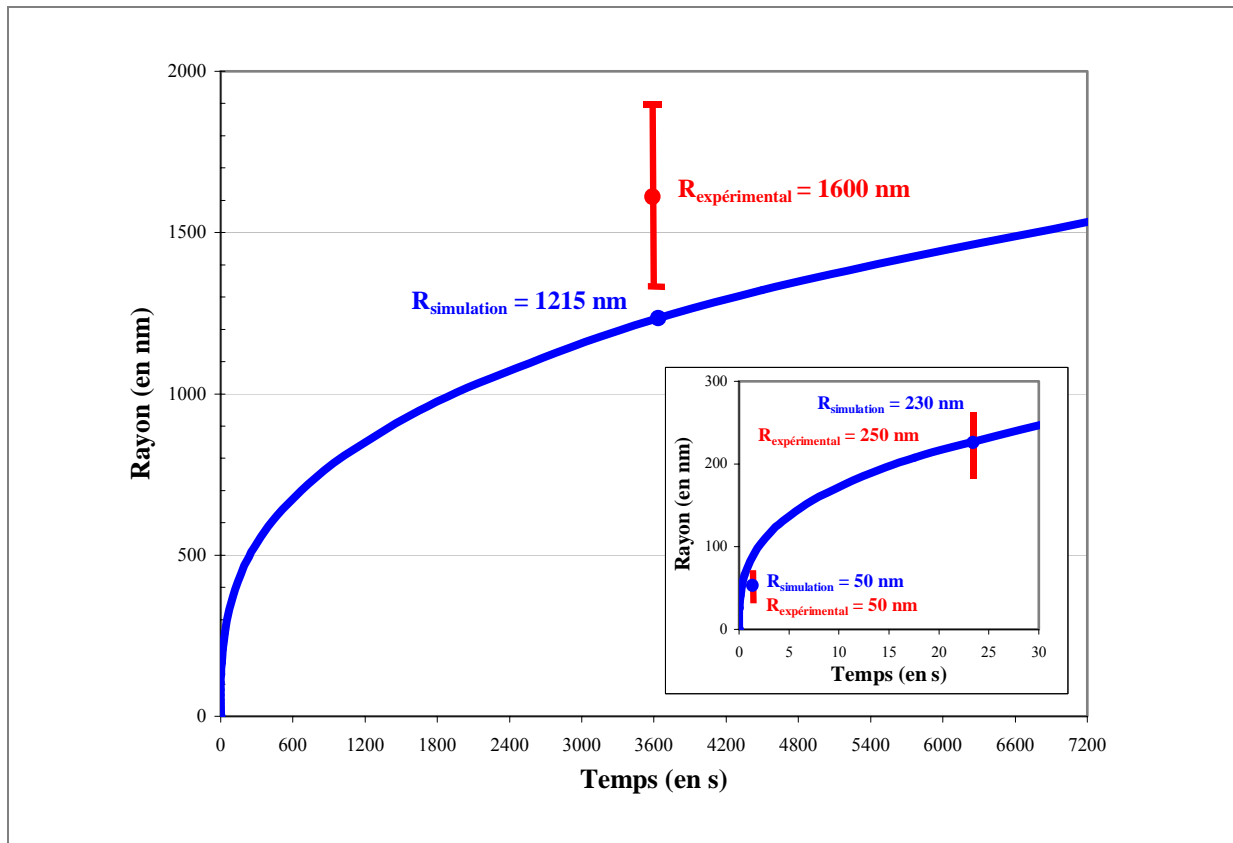


Figure 5 : Evolution de la taille des particules de cuivre élaborées dans du CO₂ supercritique. En bleu sont notées les valeurs calculées et en rouge les valeurs expérimentales obtenues pour $t_s=0,35, 24$ et 3600 s [1].

La formation de nanoparticules ($r < 100$ nm) est observée pour des temps courts, inférieurs à 1 seconde. Au contraire, dans la gamme de temps 10 – 40 secondes la variation de la taille des particules est faible ($150 < r < 300$ nm).

Au bout d'une heure (durée habituelle des expériences réalisées avec un réacteur fonctionnant en mode fermé), la taille des particules se situe autour de 1600 nm. Néanmoins, dans ce cas, la simulation semble sous-estimer les valeurs des rayons (1200 nm estimés au lieu de 1600 nm réels). Ceci s'explique essentiellement par le fait que le modèle ne prend pas en compte le mécanisme d'agrégation. Il a d'ailleurs été montré que l'introduction de l'agrégation dans un mécanisme de croissance de particules sphériques modifiait considérablement l'évolution du système [2]. La Figure 6 traduit ce phénomène où dans un même laps de temps, la croissance de particules par agrégation permet d'atteindre des tailles plus grandes que celles obtenues par croissance par coalescence.

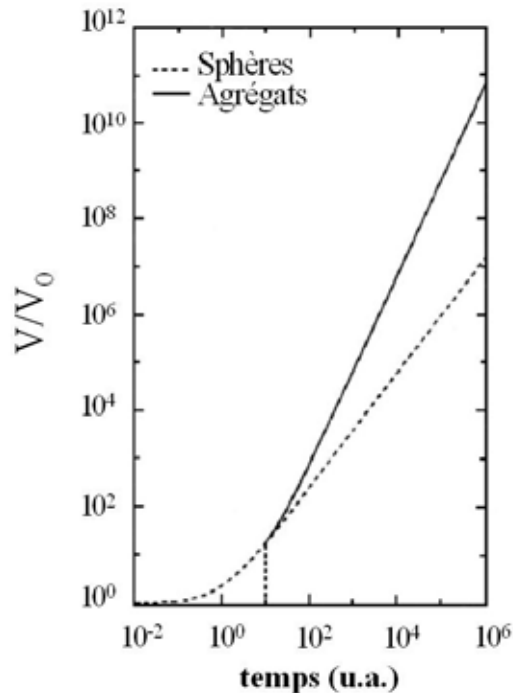


Figure 6 : Variation du volume de particules sphériques en fonction du temps pour deux modes de croissance : par coalescence (ligne pointillée), par agrégation (ligne continue). Dans cette simulation, la première étape, commune aux deux mécanismes, consiste à former un germe sphérique. L'agrégation commence pour $t = 10$ (fixé arbitrairement) [2].

2.5 Conclusion

Les matériaux dont la morphologie se présente sous forme d'agrégats nanostructurés impliquent deux types de mécanisme au cours de leur croissance.

Le premier correspondant à la formation des nanoparticules, se fait par coalescence et un bon accord est observé entre l'expérience et le modèle pour les particules de tailles inférieures à 200 nm.

En revanche, comme le montre l'écart observé entre l'expérience et la modélisation pour les particules plus grosses, la formation des particules sphériques nanostructurées doit se faire préférentiellement par agrégation.

Par conséquent, afin de se rapprocher au mieux des mécanismes de croissance réels, il est nécessaire de prendre en compte le phénomène d'agrégation dans le modèle que nous allons développer. Toutefois, avant cela, afin d'optimiser la partie concernant le mécanisme de coalescence, quelques améliorations vont être apportées au modèle initial.

3 Optimisation du formalisme de croissance des particules par coalescence

Ce paragraphe a pour objectif la présentation des améliorations apportées au programme de référence (§ 2) dans l'étape de croissance des particules par coalescence. Le code est donné en Annexe 2.

3.1 Principe

L'objectif de cette optimisation est de conserver l'idée générale du modèle développé initialement, en le liant plus étroitement aux caractéristiques : i) du produit, avec la prise en compte de la structure cristalline du matériau formé ; ii) du milieu réactionnel, en ne considérant plus la viscosité du mélange supercritique et la température de réaction comme des constantes, mais en les utilisant comme des variables dont les valeurs sont précisées par l'utilisateur en fonction des conditions opératoires.

œ Les hypothèses

Cette optimisation implique quelques modifications au niveau des hypothèses de base :

- Le milieu réactionnel peut être n'importe quel type de fluide (corps pur ou mélange) à partir du moment où la viscosité dans les conditions opératoires est connue.

Remarques :

- o Cette information peut être obtenue dans la littérature ou à partir de logiciels commerciaux de simulation tels que : *ProPhyPlus* (ProSim) par exemple.
- o Pour le développement du modèle nous nous plaçons dans les mêmes conditions de calcul que le cas présenté au paragraphe 2 afin de pouvoir comparer les résultats. Ainsi, nous nous plaçons en CO₂ supercritique et nous considérons que la viscosité du CO₂ supercritique n'est pas modifiée par l'ajout d'une faible quantité d'éthanol (dans ces conditions, $\eta = 0,00029$ P).
- La décomposition du précurseur est instantanée. Il n'y a donc pas d'apport de matière au cours du temps. Les atomes métalliques libérés se répartissent de manière homogène dans toute la cellule.
- L'élément de base, c'est-à-dire l'objet présent à la première étape du mécanisme, correspond à une particule sphérique de volume équivalent à la maille cristalline du

composé. Pour déterminer ce volume, la masse molaire et la masse volumique du produit formé doivent être connues (Figure 7).

- Un seul type de croissance est pris en compte : la coalescence entre deux particules. Le phénomène de croissance par agrégation n'est pas pris en compte.
- Les particules se déplacent par mouvement brownien dans le fluide.

œ Le mécanisme

L'objet élémentaire correspond à une particule sphérique. Son volume est équivalent au volume à la maille cristallographique du matériau produit (le volume de la maille étant déterminé à partir de valeurs macroscopiques : la masse molaire et la masse volumique du matériau synthétisé). Au cours de la croissance nous considérons que les particules croissent sous forme sphérique et que chaque choc entre deux particules sphériques est efficace et donne naissance à une nouvelle particule sphérique. Les volumes des deux objets s'additionnent (Figure 2). De plus, tout comme le modèle de référence, plus les particules sont grosses, plus elles se déplacent lentement dans le milieu : c'est le facteur limitant de leur croissance.

3.2 Les grandeurs caractéristiques

Le mécanisme de coalescence est itératif et se décompose en i étapes. Il est représenté par une procédure notée **f_CroissanceParticule**, permettant la génération d'un tableau où sont consignées les tailles calculées des particules associées à leur temps de formation.

Chaque génération de particules est représentée par une structure notée **s_population** contenant le nombre de particules formées (Nbpart), le diamètre des particules (DiamPart) et le temps de formation (Temps).

Voici la liste des principales variables utilisées au cours de la modélisation numérique concernant la coalescence des particules :

- **N_{at}** : Nombre d'objets élémentaires (particules assimilées, en terme de volume, à la maille cristallographique du matériau synthétisé) disponibles après la décomposition instantanée du précurseur.
- **V_{maille}** : Volume de l'objet élémentaire (en nm³).
- **N_{maille}[i]** : Nombre d'objets élémentaires qui composent la particule formée au pas i .
- **N_{part}[i]** : Nombre de particules formées au pas i .

- $V_{\text{part}}[\mathbf{i}]$: Volume des particules formées au pas i (en nm^3).
- $\text{Diam}_{\text{part}}[\mathbf{i}]$: Diamètre des particules formées au pas i (en nm).
- $D_{\text{part}}[\mathbf{i}]$: Coefficient de diffusion des particules qui coalescent au pas i (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).
- $V_{\text{medpar}}[\mathbf{i}]$: Volume moyen disponible pour chaque particule présente au pas i (en Å^3).
- $t_1[\mathbf{i}]$: Temps pour que deux particules de diamètre $\text{Diam}_{\text{part}}[\mathbf{i}]$ possédant le même coefficient de diffusion $D_{\text{part}}[\mathbf{i}]$ se rencontrent et coalescent (en s).
- $t_{\text{total}}[\mathbf{i}]$: Temps total nécessaire pour obtenir une particule de diamètre $\text{Diam}_{\text{part}}[\mathbf{i}]$ (en s).

3.3 Formules et calculs

Le premier ensemble de calculs qui consiste à évaluer le diamètre des particules formées au pas i , conserve le même esprit que le programme précédent (Figure 7).

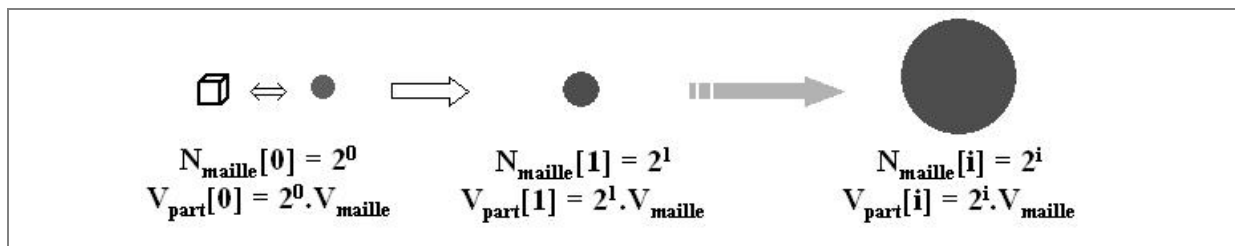


Figure 7 : Représentation schématique de la croissance d'une particule par coalescence dans le cadre de la première optimisation du modèle.

En premier lieu, les particules coalescent deux par deux. Par conséquent au pas i :

$$N_{\text{maille}}[\mathbf{i}] = 2^i$$

Ensuite le raisonnement est basé sur l'additivité des volumes des particules (Figure 7). Le volume de l'objet élémentaire est déterminé à partir de deux grandeurs macroscopiques : la masse molaire M_m et la masse volumique M_v du matériau synthétisé.

$$V_{\text{maille}} = \frac{M_m}{M_v \cdot \mathcal{N}}$$

Où \mathcal{N} correspond au nombre d'Avogadro ($\mathcal{N} = 6,023 \cdot 10^{23}$). Par conséquent :

$$V_{\text{part}}[i] = N_{\text{maille}}[i] \cdot V_{\text{maille}} = 2^i \cdot V_{\text{maille}}$$

Nous en déduisons le diamètre de la particule par la relation suivante :

$$\text{Diam}_{\text{part}}[i] = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{part}}[i]}{4\pi}}$$

Le second ensemble de calculs qui consiste à déterminer le temps nécessaire pour la formation des particules apparues au pas i , est exactement identique à celui utilisé dans le modèle de référence.

3.4 Résultats intermédiaires : validation concernant les particules de cuivre

L'évolution du rayon des particules en fonction du temps, calculée à partir de la première optimisation du modèle est présentée Figure 8. A cette courbe est jointe la courbe de référence présentée Figure 5. Les deux courbes ont été calculées à partir des mêmes données initiales à savoir : une masse de précurseur de 0,060 g, un volume réactionnel de 2 cm³, une température de réaction fixée à 225°C, une viscosité de 0,00029 P, une masse molaire du précurseur de 495,66 g, une masse molaire du produit de 63,5 g (pour le modèle optimisé seulement) et enfin, une masse volumique du produit de 8,9 g/ml (pour le modèle optimisé seulement).

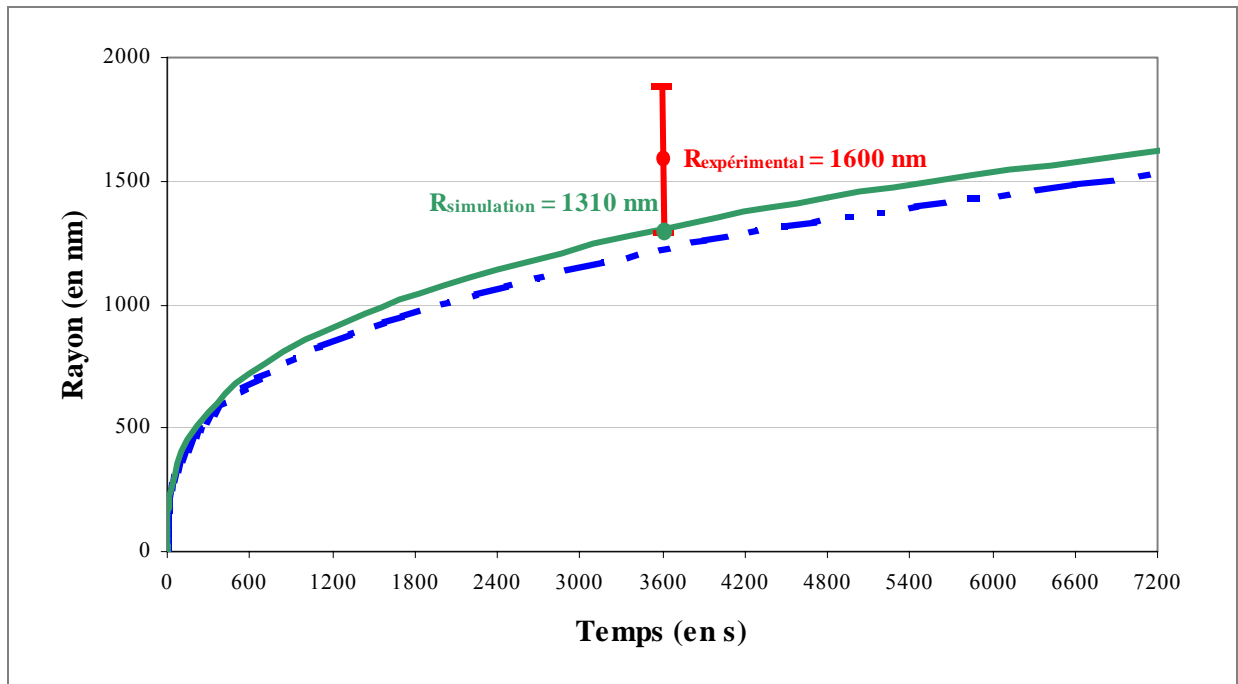


Figure 8 : Evolution du rayon des particules en fonction du temps de séjour. En pointillés : le modèle initial, en continu : le modèle intégrant l'optimisation n°1. Sont notées en rouge les valeurs expérimentales.

Nous constatons que cette première amélioration du modèle ne modifie pas, pour les temps de séjours courts (< 50 secondes), l'évolution du rayon calculé des particules en fonction du temps. Le modèle est donc validé pour cette gamme de temps de séjour.

Pour les temps de séjours plus longs, et plus particulièrement pour notre valeur de référence 3600 secondes, les valeurs calculées des rayons de particules sont plus proches des valeurs expérimentales que celles calculées par le modèle initial (respectivement 1310 nm contre 1215 nm, la valeur expérimentale étant 1600 nm). Toutefois, l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales reste élevé ce qui confirme la nécessité d'introduire dans notre modèle un mécanisme d'agrégation.

4 Introduction du formalisme de croissance des particules par coalescence et agrégation

Afin d'améliorer encore le modèle, nous allons à présent intégrer aux calculs, le mécanisme d'agrégation à partir d'une taille d'objet définie par l'utilisateur en fonction des observations expérimentales. Notons que seul le cas des agrégats nanostructurés sphériques sera pris en compte pour cette modélisation. Le code est donné en Annexe 3.

4.1 Principe

œ Les hypothèses

Les hypothèses concernant le milieu, les conditions opératoires, les équations de mouvement des particules, les conditions de décomposition du précurseur, sont identiques à celles citées pour la coalescence (§ 3.1). Les hypothèses propres à l'agrégation sont les suivantes :

- L'élément de base, c'est-à-dire l'objet présent à la première étape du mécanisme d'agrégation est la nanoparticule issue du mécanisme de coalescence et caractérisée par sa taille et le temps nécessaire pour son apparition. Rappelons que la taille des nanoparticules en fin de coalescence est inférieure ou égale à la taille de coupure D_{cnano} qui correspond à une observation expérimentale (observée par l'utilisateur).
- Un seul type de croissance d'agrégats est considéré : l'agrégation entre deux agrégats de *même taille*.
- La fin du mécanisme par agrégation est déterminée par une taille de coupure des agrégats D_{cagr} . Cette taille est indiquée par l'utilisateur en fonction des observations expérimentales.

Remarque : La taille de coupure est un critère de taille choisi par l'utilisateur qui permet de basculer du mécanisme de coalescence à celui d'agrégation (D_{cnano} : passage du mode coalescence au mode agrégation dès que les particules générées ont atteint cette valeur) ou qui permet d'interrompre un mécanisme (D_{cagr} : lorsque les particules ont atteint cette taille, elles ne croissent plus).

œ Le mécanisme

Le modèle se divise en deux parties. Tout d'abord, jusqu'à la taille de coupure D_{nano} , seul le mécanisme de coalescence contrôle la croissance des particules. Ensuite, le mécanisme d'agrégation est pris en compte jusqu'à la taille de coupure D_{cagr} .

L'objet élémentaire à la base du mécanisme d'agrégation, correspond à une nanoparticule sphérique (issue de la coalescence). Au cours de la croissance par agrégation nous considérons que les nanoparticules s'empilent de façon désordonnée à l'intérieur d'une forme sphérique (l'agrégat). Les études concernant les empilements de sphères dures indiquent qu'un coefficient, la densité d'empilement, peut être défini en fonction du type d'empilement (plus ou moins ordonné) [5]. Cette densité correspond au pourcentage de particules en volume. Dans le cas de l'empilement de sphères le plus désordonné nous obtenons une densité d'empilement de 0,5236 (noté **COMPACT** dans le programme). Ce coefficient permet de calculer une densité de matière qui prend en compte le vide présent entre les sphères jointives.

En ce qui concerne le mécanisme proprement dit, l'apparition d'un agrégat se fait à partir du choc entre deux agrégats sphériques plus petits et possédant la même taille. Chaque choc est efficace et donne naissance à un nouvel agrégat. La taille de ce nouvel agrégat est déterminée par la même règle de calcul en se basant sur le nombre d'objets élémentaires qui constitue le nouvel agrégat (Figure 9).

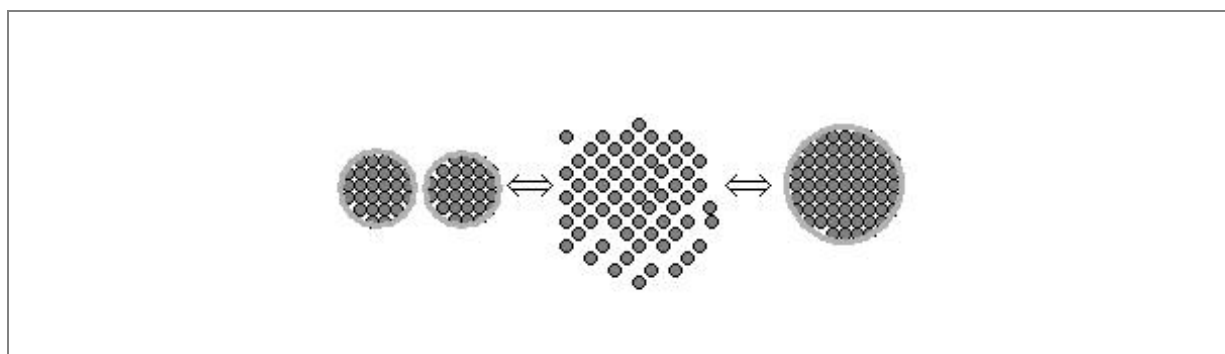


Figure 9 : Représentation schématique de l'agrégation de deux agrégats de même taille.

4.2 Grandeurs caractéristiques

Le mécanisme d'agrégation de nanoparticules est itératif et se décompose en k étapes. La décomposition du précurseur est gérée par un sous programme qui permet de calculer le nombre d'atomes métalliques libérés dans le milieu réactionnel. (Cette fonction est notée **f_Decomposition**.)

La procédure principale du programme (notée **f_CroissanceParticule**), gère la coalescence et l'agrégation des particules. A chaque étape de croissance, les caractéristiques des particules sont consignées dans la structure notée **s_population**.

Nous avons reporté la liste des principales variables utilisées au cours de la modélisation numérique concernant la croissance d'agrégats nanostructurés en Annexe 3.

4.3 Formules et calculs

Pour cette partie du processus, nous devons connaître le nombre de nanoparticules formées au cours de la coalescence : $N_{part}[i]$; leur volume : $V_{part}[i]$; et le temps nécessaire pour leur formation : $t_{total}[i]$. Ces trois paramètres calculés au cours de la procédure "coalescence" sont introduits dans la procédure "agrégation".

Le calcul du volume de l'agrégat diffère de celui de la particule obtenue par coalescence puisqu'il faut tenir compte de la densité d'empilement (Figure 10) : le volume de l'agrégat formé au pas k se calcule de la façon suivante :

$$V_{agr}[k] = V_{part}[i] \cdot N_{nano}[k] / COMPACT$$

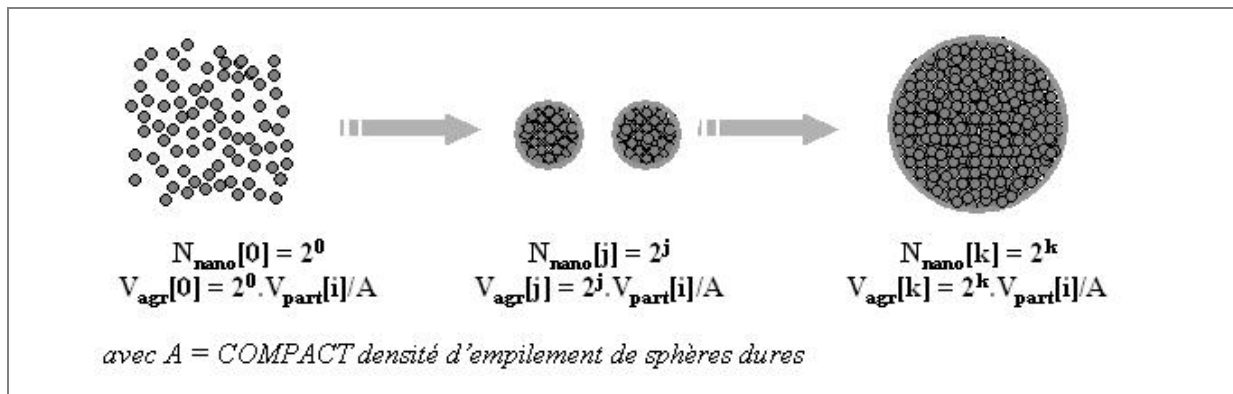


Figure 10 : Représentation schématique de la croissance d'un agrégat par agrégation.

Les agrégats sont caractérisés par leur diamètre qui est calculé comme suit :

$$Diam_{agr}[k] = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{agr}[k]}{4\pi}}$$

4.4 Résultats

4.4.1 Simulation de la croissance de particules de cuivre

L'évolution de la taille des particules de cuivre en fonction du temps, calculée à partir de la nouvelle version du modèle, est présentée Figure 11 et comparée aux deux versions précédentes de la modélisation (Figure 5 et Figure 8). Toutes les simulations ont été déterminées à partir des mêmes données initiales, c'est-à-dire : une masse de précurseur de 0,06 g, une masse molaire du précurseur de 495,66 g, une masse molaire du produit de 63,5 g, une masse volumique du produit 8,90 g/ml, un volume réactionnel de 2 cm³, un diamètre de coupure pour les nanoparticules de 600 nm, un diamètre coupure pour les agrégats de 5 µm, une température de 225°C et une viscosité de 0,00029 P.

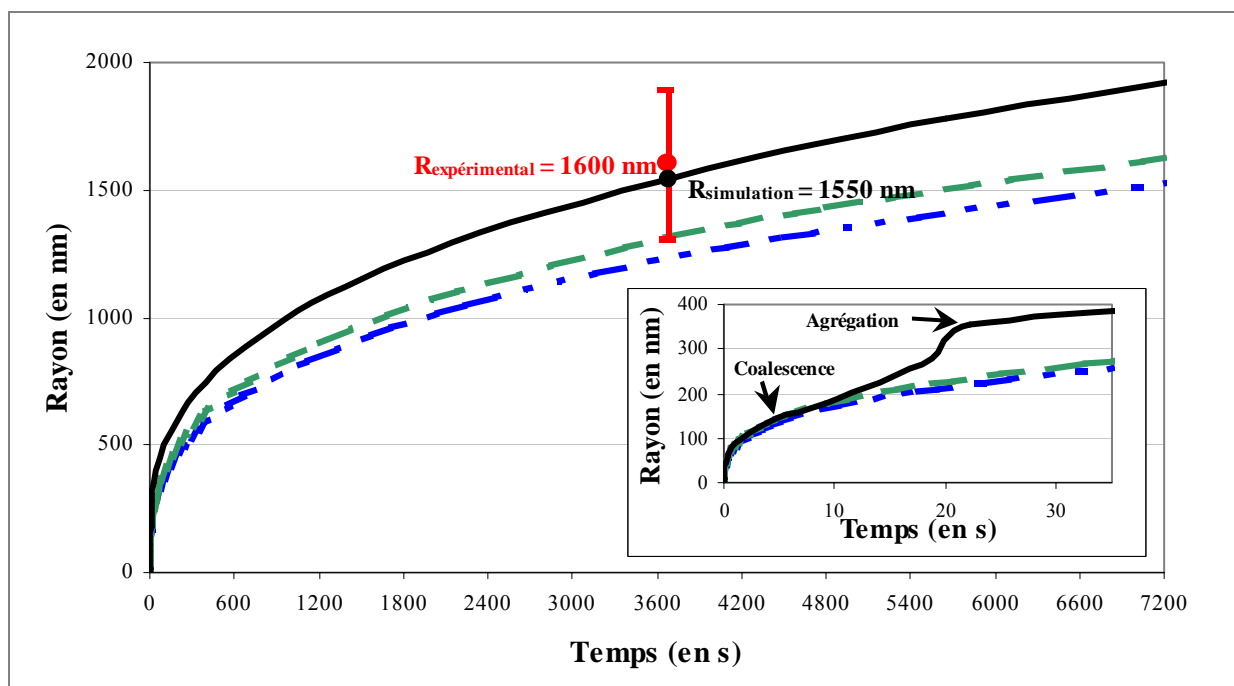


Figure 11 : Evolution du rayon des particules de cuivre en fonction du temps de séjour. En bleu et en pointillés : le modèle initial, en vert et en pointillés plus larges : le modèle intégrant l'optimisation n°1, en noir et en continu : le modèle prenant en compte l'optimisation n°2.

Nous pouvons constater que la prise en compte du mécanisme d'agrégation dans le modèle, nous permet d'obtenir un accord quasi parfait avec l'expérience. En effet, si nous prenons l'échantillon de référence pour lequel un rayon de 1600 nm a été observé pour un temps de séjour de 3600 secondes, nous obtenons un écart de 50 nm entre la valeur calculée et la valeur expérimentale contre un écart de 385 nm avec le modèle initial.

4.4.2 Simulation de la croissance de particules d'oxynitride de nickel

Au cours du Chapitre 3 nous avons montré pour la synthèse de particules d'oxynitride de nickel ($\text{Ni}_3\text{NO}_{0,18}$), qu'un temps de séjour court obtenu avec un réacteur tubulaire, permet l'obtention d'agrégats de nanoparticules. Globalement, ces agrégats n'ont pas de forme spécifique. Toutefois, si nous les observons plus attentivement, nous constatons que ces agrégats sont le fruit de plusieurs "agrégations en cascade". Effectivement dans un premier temps les nanoparticules synthétisées s'organisent en agrégats sphériques très petits qui eux-même s'agrègent en ensemble plus grand. Sur la Figure 12 quelques agrégats de "première agrégation" sont pointés en rouge. C'est la taille de ces objets que nous allons simuler car notre modèle ne peut gérer une agrégation à plusieurs niveaux.

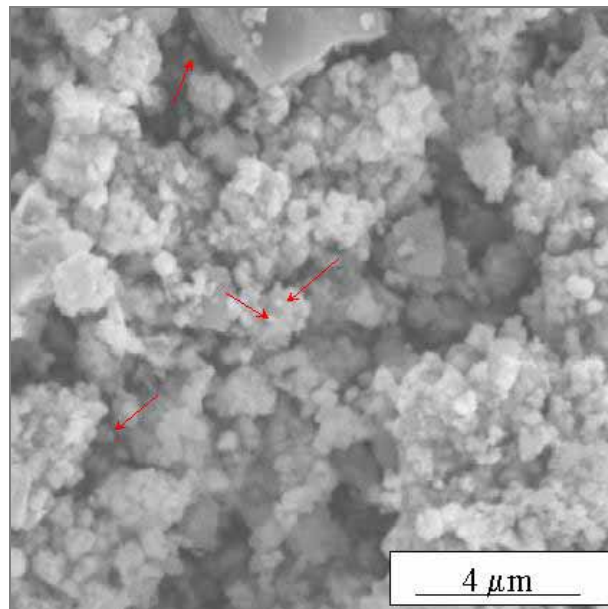


Figure 12 : Cliché MEB d'agrégats d'oxynitride de nickel (hexafluoroacétylacétonate de nickel / 2.10^{-4} g.g⁻¹ / 280°C / 18 MPa / mélange (70% - 30%) ammoniac – méthanol supercritique). En rouge sont pointés les agrégats sphériques de "première agrégation".

L'évolution de la taille des particules d'oxynitride de nickel en fonction du temps, est présentée Figure 13. La simulation de la croissance de particules de $\text{Ni}_3\text{NO}_{0,18}$ a été effectuée pour deux concentrations en précurseur différentes. Les valeurs expérimentales utilisées sont les suivantes : une masse de précurseur de 0,002 g (courbe bleue) et 0,0002 g (courbe rouge), une masse molaire du précurseur de 490,7 g, une masse molaire du produit de 190,1 g, une masse volumique du produit 7,66 g/ml, un volume réactionnel de 9 cm³, un diamètre de coupure pour les nanoparticules de 5 nm, un diamètre de coupure pour les agrégats de 10 μm, une température de 280°C et une viscosité de 0,00022 P.

D'après cette représentation nous pouvons dire que notre modèle nous permet de prédire l'ordre de grandeur de la taille des particules de "première agrégation" formées, en fonction du temps de séjour bien que l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales soit plus grand que dans le cas du cuivre. Nous proposons deux explications à cela :

- Dans le cas de l'oxynitride de nickel, la synthèse se déroule en mode continu avec un écoulement de type piston, tandis que celle du cuivre se déroule en réacteur fermé agité. Dans le cas de l'écoulement piston [6], il est possible que de la diffusion axiale des particules soit présente ce qui expliquerait que les tailles finales de particules soient différentes que celles attendues.
- Le modèle a initialement été développé selon l'hypothèse que les nanoparticules s'agrègent pour former des agrégats sphériques uniquement. Or dans le cas de l'oxynitride de nickel nous obtenons une agrégation à plusieurs niveaux : les nanoparticules s'agrègent en agrégats sphériques et ces agrégats s'agrègent de nouveau en ensembles plus gros sans forme spécifique. Nous pouvons supposer que ce deuxième type d'agrégation influence légèrement le mécanisme de la première agrégation et donc la taille des particules issue de cette dernière.

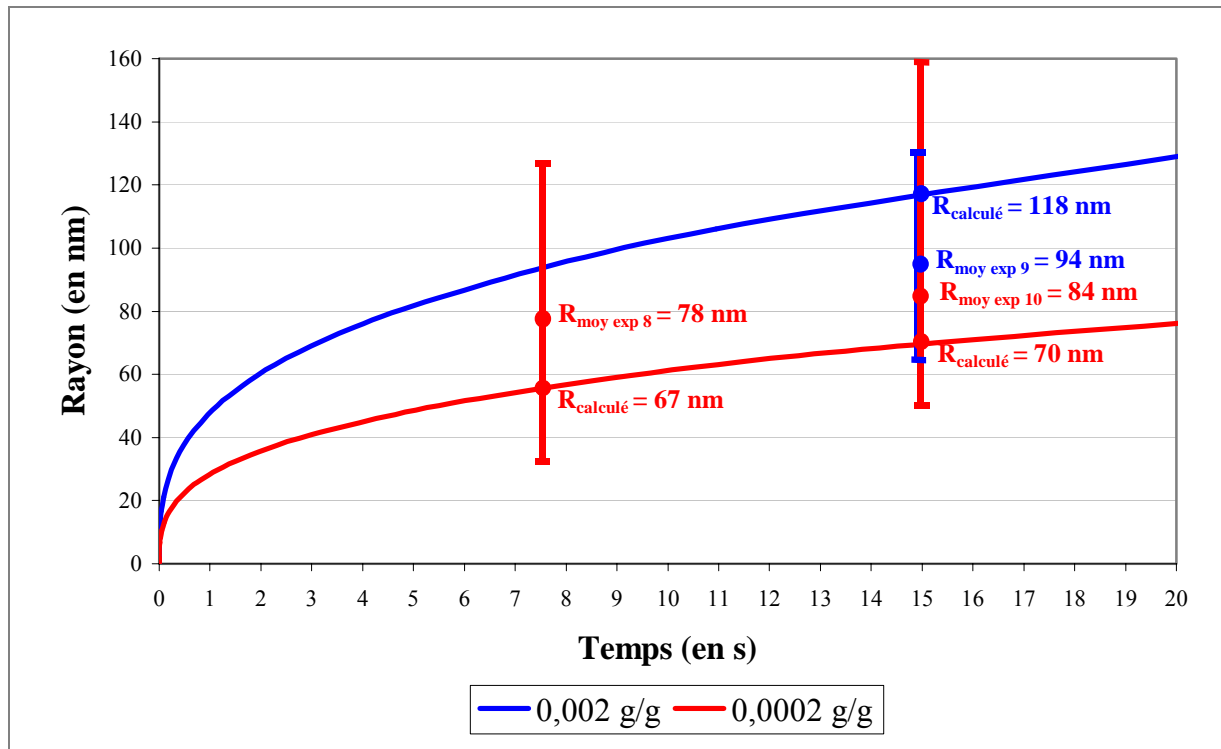


Figure 13 : Evolution du rayon des particules d'oxynitride de nickel en fonction du temps de séjour. En bleu : concentration en précurseur de $2 \cdot 10^{-3}$ g.g-1, en rouge : concentration en précurseur de $2 \cdot 10^{-4}$ g.g-1. Les valeurs expérimentales sont notées de la même couleur que la simulation à laquelle elles sont rattachées.

4.4.3 Simulation de la croissance de particules de nitrure de cobalt

Parmi les nitrures métalliques synthétisés et présentés dans le Chapitre 2, le nitrure de cobalt (Co_2N), s'organise en particules sphériques (Figure 14). Nous proposons par conséquent d'appliquer notre modèle à ce matériau. La modélisation de l'évolution de la taille des particules du nitrure de cobalt en fonction du temps est présentée Figure 15. D'un point de vue expérimental, l'étude de la taille des particules a été effectuée sur de la poudre recueillie dans le collecteur en fin de synthèse. Par conséquent, le temps de séjour réel des particules au cours de cette synthèse est compris entre 22 et 5340 secondes. En effet, d'après la géométrie du réacteur, une particule qui est entraînée par le fluide sans s'arrêter dans le réacteur, demeure 22 secondes en conditions opératoires (260°C, 16 MPa). En revanche, une particule formée dès le début de l'expérience et qui reste bloquée dans le réacteur quasiment tout au long de la synthèse demeure 5340 secondes environ (durée totale de l'expérience) en conditions opératoires.

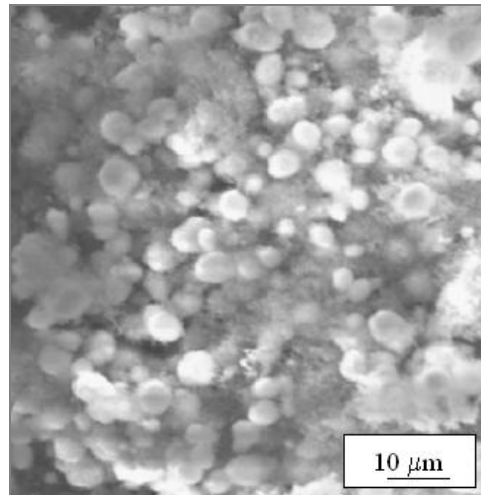


Figure 14 : Cliché MEB d'agrégats sphériques de Co_2N (hexafluoroacétylacétonate de cobalt / $4.10^{-3} \text{ g.g}^{-1}$ / 260°C / 16 MPa / mélange (70% - 30%) ammoniac – méthanol supercritique).

La modélisation de l'évolution de la taille des particules de Co_2N en fonction du temps de séjour dans le réacteur, a été déterminée à partir des valeurs numériques suivantes : une masse de précurseur de 0,012 g, une masse molaire du précurseur de 490,9 g, une masse molaire du produit de 131,8 g, une masse volumique du produit 7,67 g/ml, un volume réactionnel de $26,5 \text{ cm}^3$, un diamètre de coupure pour les nanoparticules de 120 nm, un diamètre de coupure pour les agrégats de 10 μm , une température de 260°C et une viscosité de 0,00021 P.

Sur la Figure 15, nous constatons que la valeur calculée du rayon des particules pour un temps de séjour de 5340 secondes est de 0,9 microns. Cette valeur est nettement sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale de 3,8 micromètres (facteur 4). La principale explication provient de la géométrie du réacteur. En effet, la synthèse se déroule en mode continu (ce qui constitue un premier écart aux hypothèses du modèle § 4.4.1) dans un réacteur réservoir ($26,5 \text{ cm}^3$) qui comme nous avons pu le constater dans le Chapitre 3, ne permet pas l'obtention d'un écoulement de type piston du fluide [6].

Ceci induit une distribution en taille des particules large car le temps de séjour n'est pas le même pour toutes les particules puisque ce type de réacteur favorise les court-circuits et les volumes morts. Nous obtenons une interaction importante entre les générations successives de particules principalement dans les volumes morts. En effet, une génération de particules en croissance est continuellement alimentée par de nouveaux apports de matière (issus de la décomposition du précurseur ou provenant de particules plus petites) ce qui

augmente le nombre de particules par unité de volume. Ceci a pour conséquence une augmentation de la fréquence de rencontre entre les particules. Nous pouvons en outre imaginer la rencontre de plus de deux particules par choc. Tous ces facteurs favorisent une accélération de la croissance des particules.

En somme, notre modèle est valable lorsque le réacteur utilisé au cours de la synthèse est un réacteur agité fermé (pour une évaluation précise de la taille des particules en fonction du temps) ou un réacteur tubulaire possédant un écoulement du fluide proche d'un écoulement piston (pour une estimation de l'ordre de grandeur de la taille des particules en fonction du temps).

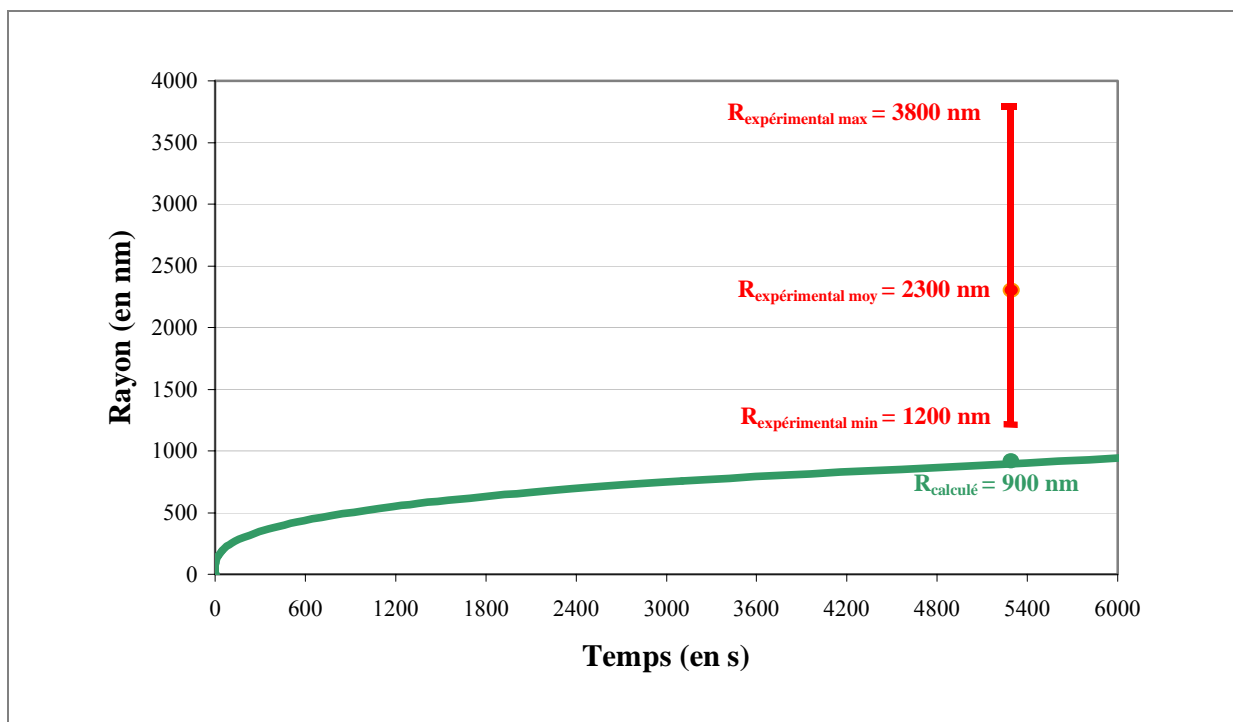


Figure 8 : Evolution du rayon des particules de Co_2N en fonction du temps de séjour. En rouge sont indiquées les valeurs expérimentales issues de l'étude granulométrique de la poudre de Co_2N recueillie dans le collecteur en fin d'expérience.

5 Conclusion

Le modèle développé dans ce chapitre, basé sur l'association d'un mécanisme de coalescence et d'un mécanisme d'agrégation, permet de prévoir la taille finale des agrégats sphériques obtenus par notre procédé d'élaboration de poudre en milieu fluide supercritique, en fonction des paramètres opératoires.

Une des limitations de cette modélisation est qu'elle n'est valable que pour les matériaux organisés en agrégats sphériques. Or, comme nous avons pu le constater au cours du Chapitre 2, tous les matériaux synthétisés via notre procédé ne présentent pas tous cette morphologie. Dans ces cas de figures, un formalisme de type fractal semble nécessaire. Toutefois, la validation de notre modèle est un succès dans le cas des particules de cuivre et des particules d'oxynitride de nickel.

Retenons pour finir que notre modèle permet de prédire la taille des particules pour un temps de séjour donné et, réciproquement, d'estimer un temps de séjour nécessaire pour l'obtention de particules d'une taille fixée. Notre modélisation est performante dans le cas où les particules s'organisent en agrégats sphériques et que la synthèse se déroule en réacteur fermé ou en réacteur continu à écoulement piston.

6 Bibliographie

1. Pessey, V., *Elaboration de poudres inorganiques nanostructurées en milieux fluides supercritiques*. Thesis in Physico-chemistry. **2000**, Bordeaux: Bordeaux I.
2. Flagan, R. C. and Lunden, M. M., *Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase*. Mater. Sci. Eng., A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, **1995**. A204(1-2): p. 113-24.
3. Fleury, V., *Arbres de pierre : la croissance fractale de la matière*, ed. Flammarion. **1998**, Paris. 334.
4. Sapoval, B. and Mandelbrot, B., *Universalités et fractales : jeux d'enfant ou délits d'initié ?*, ed. Flammarion. **1997**, Paris. 275.
5. Lee, D. I., *Packing of spheres and its effect on the viscosity of suspensions*. J. Paint Technol., **1970**. 550: p. 579-587.
6. Carlès, P. *Thermodynamic approach of supercritical fluids*. in *Summer school : Supercritical fluids and materials*. **2003**. Biarritz: Institut National Polytechnique de Lorraine.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les potentialités des nanomatériaux dans le cadre d'applications innovantes (électronique, optique, céramiques, catalyse, ...) nécessitent le développement de nouveaux procédés d'élaboration toujours plus performants, permettant une production "contrôlée" en terme de taille, de morphologie, de structure et de composition chimique des matériaux.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons étudié la possibilité d'associer aux propriétés intrinsèques des nitrures de métaux, l'effet de taille des nanomatériaux. Dans un premier temps, sur la base de notre étude bibliographique, nous avons constaté que les modes de synthèse de la plupart des nitrures induisent des contraintes expérimentales drastiques. Sur la base d'un état de l'art des méthodes de synthèse des nitrures finement divisés, nous avons choisi d'adapter le procédé développé à l'ICMCB pour la synthèse de nitrures métalliques en milieux fluides supercritiques. Le principal intérêt des fluides supercritiques pour l'élaboration de particules, réside en la possibilité de moduler continûment les propriétés du milieu réactionnel par simple ajustement de la température et / ou de la pression.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié l'influence du choix du précurseur sur la nature chimique des poudres nanostructurées élaborées en ammoniac supercritique. Il est alors apparu, pour certains métaux, que le facteur limitant la formation du nitrure métallique est la présence d'oxygène qui conduit à la formation de l'oxyde métallique. Plus précisément, tous les précurseurs issus de métaux dont l'affinité avec l'oxygène est faible (cuivre, nickel et cobalt) permettent l'obtention de nitrures ou d'oxynitrures. La décomposition des précurseurs issus de métaux très réactifs au regard de l'oxygène (aluminium, titane et gallium) aboutie à la synthèse d'oxydes nanostructurés. Enfin, pour les métaux intermédiaires (fer et chrome), il y a compétition entre les réactions d'oxydation et de nitruration ce qui conduit à l'obtention d'un mélange d'oxyde et de nitrure. Il est donc possible d'étendre la gamme des nitrures métalliques synthétisés par notre procédé d'élaboration de matériaux nanostructurés en milieux fluides supercritiques, en éliminant toutes traces d'oxygène au cours de la synthèse (travail en boîte à gants, séchage des cosolvants, précurseurs exempts d'oxygène...) et favoriser ainsi la formation de AlN, TiN, GaN, Fe₄N ou Cr₂N purs par exemple.

Dans la troisième partie, nous avons choisi d'étudier la synthèse de Ni₃N. Il s'est alors avéré que le matériau élaboré correspondait à un oxynitrure de nickel pauvre en oxygène (de

formule Ni_3NO_x), et non à Ni_3N . L'objectif était d'évaluer l'influence des paramètres expérimentaux sur la taille et la morphologie des matériaux, et de réaliser une étude préliminaire relative à l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la taille des particules. Nous avons montré que la morphologie des échantillons est directement liée au temps de séjour et plus précisément à la géométrie du réacteur. Les synthèses réalisées avec des temps de séjour courts et des réacteurs tubulaires, favorisent la synthèse de matériaux nanostructurés homogènes, tandis que les synthèses employant des temps de séjour beaucoup plus longs et des réacteurs réservoirs, favorisent l'élaboration de matériaux de taille micrométrique de type "Roses des sables". Au cours de cette étude, nous avons montré que la concentration en précurseur intervient au niveau du contrôle de la morphologie des particules d'oxynitride de nickel. L'influence de ce paramètre n'est pas significative pour les synthèses réalisées avec un réacteur tubulaire et possédant donc, un temps de séjour court. En revanche, pour les cristaux type "Roses des sables", si la taille des cristaux n'est pas sensible à la concentration en précurseur, l'organisation quant à elle est directement modifiée. En effet, plus la concentration est élevée, plus le matériau est "ordonné" et présente une organisation à deux dimensions en formant des plaques fines de microcristaux.

Concernant l'influence de la taille et de la morphologie des matériaux sur les propriétés magnétiques, nous avons mis en évidence au cours d'une étude préliminaire, une corrélation entre les caractéristiques morphologiques des particules et les propriétés ferromagnétiques. Plus précisément, plus les particules sont grandes, dans la gamme de 4 à 300 nanomètres, plus les valeurs de l'aimantation à saturation, de l'aimantation rémanente et du champ coercitif sont élevées. Nous avons en outre confirmé l'existence d'une taille critique (4 nm) en dessous de laquelle le phénomène de superparamagnétisme est observé.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à la réalisation d'un modèle numérique basé sur l'association d'un mécanisme de coalescence et d'un mécanisme d'agrégation, permettant de prédire l'évolution de la taille des agrégats sphériques obtenus par notre procédé, en fonction des paramètres expérimentaux. Ce modèle est adapté pour les matériaux organisés en agrégats sphériques. Il a été validé pour la synthèse de particules métalliques (Cu) et de particules d'oxynitride (Ni_3NO_x). Nous pouvons envisager d'élargir l'application de ce modèle à des morphologies de particules plus complexes tels que les agrégats non sphériques de nanoparticules. Pour cela, il sera nécessaire d'introduire un formalisme de type fractal comme cela est fait, par exemple, pour la modélisation d'agglomérats de poussières.

La voie de synthèse étudiée au cours de ce travail de thèse permet d'obtenir des nitrures métalliques nanostructurés pour des conditions opératoires relativement modérées au regard des procédés classiques de synthèse des nitrures. Les conditions opératoires mises en œuvre à ce jour ne permettent pas la synthèse de nitrure pour des applications de type optique ou électronique mais la synthèse d'oxynitrure pour des applications de type traitement de surface (couches de protection d'outils tranchants, ...) ou renforcement et amélioration des propriétés mécaniques de composites, sont envisageables.

La perspective majeure de ce travail pour valider l'intérêt de cette voie de synthèse des nitrures sera donc de contrôler le taux d'oxygène présent dans le matériau final car ce procédé sera l'un des premiers à permettre la synthèse de nitrures nanométriques en milieu fluide supercritique.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Programme initial de la modélisation

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

/***** DEFINITION DES CONSTANTES *****/
#define PAS 100 // Nombre maximum d'étapes pour la croissance
#define R 8.314 // Constante des gaz parfaits
#define N 6.023*pow(10,23) // Nombre d'Avogadro 6.023.10^23
#define PI 3.1415927 // Valeur de PI
#define RCu 0.128 // Rayon atomique du cuivre (en nm)

/***** PROGRAMME PRINCIPAL *****/
void main()
{
    // Définition des variables
    float Mpre; // Masse de précurseur (en g)
    float Mmpre; // Masse molaire du précurseur (en g)
    float Vreac; // Volume réactionnel (en cm3)
    float T; // Température de réaction (en °C)
    float visc; // Viscosité du milieu (en P)
    float Nat; // Nombre d'atomes de métal disponibles
    int i,j,k; // Variables de boucles
    float interm; // Variable intermédiaire

    // Définition des tableaux
    float Nmaille[PAS]; // Nombre d'atomes qui composent la nanoparticule
    float Npart[PAS]; // Nombre des nanoparticules formées
    float Diam_part[PAS]; // Diamètre des nanoparticules formées (en nm)
    float Dpart[PAS]; // Coefficient de diffusion des nanoparticules
    float Vmedpar[PAS]; // Volume moyen disponible par nanoparticule
    float a1[PAS]; // Valeur intermédiaire
    float x1[PAS]; // Distance entre 2 nanoparticules
    float t1[PAS]; // Temps pour que 2 nanoparticules se rencontrent (en s)
    float r1[PAS]; // Valeur intermédiaire
    float ttotall[PAS]; // Temps total pour avoir une nanoparticule Diam_part[i] (en s)

    // Définition du fichier résultat
    FILE *resultat;
    resultat = fopen("version_initiale.csv","w");

    // Saisie des données expérimentales
    printf("\n Entrez la masse de precurseur (en g) : ");
    scanf("%f",&Mpre);
    printf("\n Entrez la masse molaire du precurseur (en g) : ");
    scanf("%f",&Mmpre);
    printf("\n Entrez le volume reactionnel (en cm3): ");
    scanf("%f",&Vreac);
    printf("\n Entrez la temperature de reaction (en C): ");
    scanf("%f",&T);
    printf("\n Entrez la viscosite (en P): ");
    scanf("%f",&visc);

```

Annexes.

```
// Récapitulatif des données expérimentales
fprintf(resultat,"PARAMETRES DE MODELISATION,\n");
fprintf(resultat,"Masse de precurseur (en g) : %6.2f,\n",Mpre);
fprintf(resultat,"Masse molaire du precurseur (en g) : %6.2f,\n",Mmpre);
fprintf(resultat,"Volume reactionnel (en cm3): %6.0f,\n",Vreac);
fprintf(resultat,"Temperature de reaction (en C): %6.2f,\n",T);
fprintf(resultat,"Viscosite (en P): %6.10f,\n",visc);
fprintf(resultat,"\n");
fprintf(resultat,"\n");
fprintf(resultat,"Temps (s),");
fprintf(resultat,"Rayon des particules,");
fprintf(resultat,"\n");

// Initialisation des tableaux
r1[0] = 0;
t1[0] = 0;

// Décomposition du précurseur
Nat = (Mpre/Mmpre)*N;           // Nombre d'atomes métalliques libérés

// Coalescence des nanoparticules
for(i=1 ; i<PAS ; i++)
{
    // Calcul de la taille des particules
    Nmaille[i] = pow(2,i);      // Nombre d'atomes dans chaque particule
    Npart[i] = Nat/Nmaille[i];  // Nombre de nanoparticules

    // Diamètre des nanoparticules (en nm)
    Diam_part[i] = 2*RCu*pow(Nmaille[i],0.3333334);

    // Calcul du temps de formation
    Dpart[i] = (pow(10,-10)*R*(T+273))/(6.023*6*PI*((Diam_part[i]*10)/2)*visc);
    // Stokes-Einstein
    Vmedpar[i] = Vreac/Npart[i]; // Volume moyen disponible par particule (en cm3)
    a1[i] = pow(Vmedpar[i],0.3333334); // Distance (en cm)
    x1[i] = a1[i]-(Diam_part[i]*pow(10,-7));
    t1[i] = pow(x1[i],2)/(2*Dpart[i]);
    ttotal1[i] = 0;
    for (j=0 ; j<i ; j++)
    {
        r1[j] = t1[j];
        ttotal1[i] = ttotal1[i]+r1[j];
    }

    // Affichage des résultats
    fprintf(resultat,"%6.10f,",ttotal1[i]);
    fprintf(resultat,"%6.5f,",Diam_part[i]/2);
    fprintf(resultat,"\n");
}
}
```

ANNEXE 2 : Optimisation n°1 du programme de modélisation

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

/***** DEFINITION DES CONSTANTES *****/
#define PAS 100 // Nombre maximum d'étapes pour la croissance totale
#define R 8.314 // Constante des gaz parfaits
#define N 6.023*pow(10,23) // Nombre d'Avogadro 6.023.10^23
#define PI 3.1415927 // Valeur de PI

struct croissance
{
    float NbPart;
    float DiamPart;
    float Temps;
};

/***** PROCEDURE CROISSANCE *****/
/***** Coalescence des nanoparticules *****/
void f_CroissanceParticule(float Nat, float Mm, float Mv, float Vreac, float T, float visc, struct
croissance *v_population)
{
    // Définition des tableaux
    float Nmaille[PAS]; // Nombre de mailles qui composent la nanoparticule
    float Npart[PAS]; // Nombre des nanoparticules formées
    float Vpart[PAS]; // Volume des nanoparticules formées (en nm3)
    float Diam_part[PAS]; // Diamètre des nanoparticules formées (en nm)
    float Dpart[PAS]; // Coefficient de diffusion des nanoparticules
    float Vmedpar[PAS]; // Volume moyen disponible par nanoparticule (en cm3)
    float a1[PAS]; // Valeur intermédiaire
    float x1[PAS]; // Distance entre 2 nanoparticules (en cm)
    float t1[PAS]; // Temps pour que 2 nanoparticules se rencontrent (en s)
    float r1[PAS]; // Valeur intermédiaire
    float ttotal1[PAS]; // Temps total pour avoir une nanoparticule de diamètre
    // Diam_part[i] (en s)

    // Définition des variables
    float Vmaille; // Volume d'une maille (en nm3)
    int i,j; // Variables de boucles
    float interm; // Variable intermédiaire

    // Initialisations
    ttotal1[0] = 0;
    Npart[0] = Nat;
    v_population[0].DiamPart = 0;
    v_population[0].NbPart = 0;
    v_population[0].Temps = 0;
    r1[0] = 0;
    t1[0] = 0;
}

```

Annexes.

```

// Calcul du volume de l'objet élémentaire
Vmaille = Mm/(Mv*N);           // Volume d'une maille (en ml)
Vmaille = Vmaille*pow(10,21);  // Volume d'une maille (en nm3)

// Coalescence des nanoparticules
for(i=1 ; i<PAS ; i++)
{
    // Calcul de la taille des particules
    Nmaille[i] = pow(2,i);      // Nombre de mailles dans chaque nanoparticule
    Npart[i] = Nat/Nmaille[i];  // Nombre de nanoparticules
    Vpart[i] = Vmaille*Nmaille[i]; // Volume des nanoparticules (en nm3)
    interm = 3*Vpart[i]/(4*PI);
    Diam_part[i] = 2*pow(interm,0.3333334); // Diamètre des nanoparticules (en nm)

    // Calcul du temps de formation
    Dpart[i] = (pow(10,-10)*R*(T+273))/(6.023*6*PI*((Diam_part[i]*10)/2)*visc);
    // Stokes-Einstein
    Vmedpar[i] = Vreac/Npart[i]; // Volume moyen disponible par particule (en cm3)
    a1[i] = pow(Vmedpar[i],0.3333334); // Distance (en cm)
    x1[i] = a1[i]-(Diam_part[i]*pow(10,-7));
    t1[i] = pow(x1[i],2)/(2*Dpart[i]);
    ttotall[i] = 0;
    for (j = 0 ; j<i ; j++) // Temps calculé (en s)
    {
        r1[j] = t1[j];
        ttotall[i] = ttotall[i]+r1[j];
    }

    // Affectation dans la structure des valeurs calculées
    v_population[i].DiamPart = Diam_part[i];
    v_population[i].NbPart = Npart[i];
    v_population[i].Temps = ttotall[i];
}
}

/***** PROGRAMME PRINCIPAL *****/
void main()
{
    // Définition des variables
    float Mpre;           // Masse de précurseur (en g)
    float Mmpre;         // Masse molaire du précurseur (en g)
    float Mm;            // Masse molaire du produit (en g)
    float Mv;            // Masse volumique du produit (g/ml)
    float Vreac;         // Volume réactionnel (en cm3)
    float T;             // Température de réaction (en °C)
    float visc;          // Viscosité du milieu (en P)
    float Nat;           // Nombre d'atomes de métal disponibles
    int n;               // Variable de boucle
    struct croissance s_population[2*PAS]; // Structure qui caractérise les générations de
                                           // particules formées

    // Définition du fichier résultat
    FILE *resultat;
    resultat = fopen("Optimisation1.csv","w");
}

```

Annexes.

```
// Saisie des données expérimentales
printf("\n Entrez la masse de precurseur (en g) : ");
scanf("%f",&Mpre);
printf("\n Entrez la masse molaire du precurseur (en g) : ");
scanf("%f",&Mmpre);
printf("\n Entrez la masse molaire du produit (en g) : ");
scanf("%f",&Mm);
printf("\n Entrez la masse volumique du produit (en g/ml) : ");
scanf("%f",&Mv);
printf("\n Entrez le volume reactionnel (en cm3): ");
scanf("%f",&Vreac);
printf("\n Entrez la temperature de reaction (en C): ");
scanf("%f",&T);
printf("\n Entrez la viscosite (en P): ");
scanf("%f",&visc);
// Récapitulatif des données expérimentales
fprintf(resultat,"PARAMETRES DE MODELISATION,\n");
fprintf(resultat,"Masse de precurseur (en g) : %6.4f,\n",Mpre);
fprintf(resultat,"Masse molaire du precurseur (en g) : %6.2f,\n",Mmpre);
fprintf(resultat,"Masse molaire du produit (en g) : %6.2f,\n",Mm);
fprintf(resultat,"Masse volumique du produit (en g/ml) : %6.2f,\n",Mv);
fprintf(resultat,"Volume reactionnel (en cm3): %6.2f,\n",Vreac);
fprintf(resultat,"Temperature de reaction (en C): %6.2f,\n",T);
fprintf(resultat,"Viscosite (en P): %6.6f,\n",visc);
fprintf(resultat,"\n");
fprintf(resultat,"\n");
fprintf(resultat,"Temps (s),");
fprintf(resultat,"Rayon des particules,");
fprintf(resultat,"\n");

// Initialisations
s_population[0].DiamPart = 0;
s_population[0].NbPart = 0;
s_population[0].Temps = 0;

// Décomposition du précurseur
Nat = (Mpre/Mmpre)*N;

// On ajoute les atomes décomposés à la population 0
s_population[0].NbPart += Nat;

// On applique la procédure croissance
f_CroissanceParticule(Nat,Mm,Mv,Vreac,T,visc,s_population);

// On affiche les données
for (n=0 ; n<=2*PAS ; n++)
{
    if (s_population[n].NbPart != 0)
    {
        fprintf(resultat,"%6.10f,",s_population[n].Temps);
        fprintf(resultat,"%6.5f,",s_population[n].DiamPart/2);
        fprintf(resultat,"\n");
    }
}
}
```


Annexes.

ANNEXE 3 : Optimisation n°2 du programme de modélisation

1 Liste des variables propres au mécanisme d'agrégation

Liste des principales variables utilisées au cours de la modélisation numérique concernant la croissance d'agrégats nanostructurés (les variables ne concernant que la coalescence ne sont pas rappelées, voir Chapitre 4) :

- $N_{\text{part}}[\mathbf{i}]$: Nombre de nanoparticules issues de la coalescence et disponibles pour l'agrégation.
- $V_{\text{part}}[\mathbf{i}]$: Volume de la nanoparticule issue de la coalescence (en nm^3).
- $N_{\text{nano}}[\mathbf{k}]$: Nombre de nanoparticules qui composent les agrégats formés au pas k .
- $N_{\text{agr}}[\mathbf{k}]$: Nombre d'agrégats formés au pas k .
- $V_{\text{agr}}[\mathbf{k}]$: Volume des agrégats formés au pas k (en μm^3).
- $\text{Diam}_{\text{agr}}[\mathbf{k}]$: Diamètre des agrégats formés au pas k (en nm).
- $\text{Diam}_{\text{micron}}[\mathbf{k}]$: Diamètre des agrégats formés au pas k (en μm).
- $D_{\text{agr}}[\mathbf{k}]$: Coefficient de diffusion des agrégats qui s'agrègent au pas k .
- $V_{\text{medpar}}[\mathbf{k}]$: Volume moyen disponible pour chaque agrégat présent au pas k (en nm^3).
- $t_2[\mathbf{k}]$: Temps pour que deux agrégats de diamètre $\text{Diam}_{\text{agr}}[\mathbf{k}]$ possédant le même coefficient de diffusion $D_{\text{agr}}[\mathbf{k}]$ se rencontrent et s'agrègent (en s).
- $t_{\text{total2}}[\mathbf{k}]$: Temps total nécessaire pour obtenir un agrégat de diamètre $\text{Diam}_{\text{agr}}[\mathbf{k}]$ (en s).
- D_{cagr} : Taille de coupure qui indique la fin du mécanisme d'agrégation (en μm).

2 Programme

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

/***** DEFINITION DES CONSTANTES *****/
#define PAS 50 // Nombre maximum d'étapes pour la croissance
#define R 8.314 // Constante des gaz parfaits
#define COMPACT 0.5236 // Coefficient de compactage de sphères
#define N 6.023*pow(10,23) // Nombre d'Avogadro 6.023.10^23
#define PI 3.1415927 // Valeur de PI

struct croissance
{
    float NbPart;
    float DiamPart;
    float TempsPart;
};

/***** FONCTION DECOMPOSITION DU PRECURSEUR *****/
/***** Calcul du nombre d'atomes métalliques libérés *****/
float f_Decomposition(float Mpre,float Mmpre)
{
    float Nat; // Nombre d'atomes de métal

    Nat = (Mpre/Mmpre)*N; // Nombre d'atomes métalliques libérés

    return Nat;
}

/***** PROCEDURE CROISSANCE *****/
/***** Coalescence et agrégation des nanoparticules *****/
void f_CroissanceParticule(float Mm,float Mv,float Vreac,float Dcnano,float Dcagr,float T,float visc,
struct croissance *v_population)
{
    // Définition des tableaux
    float Nmaille[PAS]; // Nombre de mailles qui composent la nanoparticule
    float Nnano[PAS]; // Nombre de nanoparticules qui composent l'agrégat
    float Npart[PAS]; // Nombre de nanoparticules formées
    float Nagr[PAS]; // Nombre d'agrégats formés
    float Vpart[PAS]; // Volume des nanoparticules formées (en nm3)
    float Vagr[PAS]; // Volume des agrégats formés (en um3)
    float Diam_part[PAS]; // Diamètre des nanoparticules formées (en nm)
    float Diam_agr[PAS]; // Diamètre des agrégats formés (en nm)
    float Diam_micron[PAS]; // Diamètre des agrégats formés (en microns)
    float Dpart[PAS]; // Coefficient de diffusion des nanoparticules
    float Dagr[PAS]; // Coefficient de diffusion des agrégats
    float Vmedpar[PAS]; // Volume moyen disponible par nanoparticule
    float Vmedagr[PAS]; // Volume moyen disponible par agrégat
    float a1[PAS]; // Valeur intermédiaire
    float a2[PAS]; // Valeur intermédiaire
    float x1[PAS]; // Distance entre 2 nanoparticules

```

Annexes.

```
float x2[PAS];           // Distance entre 2 agrégats
float t1[PAS];          // Temps pour que 2 nanoparticules se rencontrent (en s)
float r1[PAS];          // Valeur intermédiaire
float t2[PAS];          // Temps pour que 2 agrégats se rencontrent (en s)
float r2[PAS];          // Valeur intermédiaire
float ttotal1[PAS];     // Temps total pour avoir une nanoparticule de diamètre
                        // Diam_part[i] (en s)
float ttotal2[PAS];     // Temps total pour avoir un agrégat de diamètre Diam_agr[k]
                        // (en s)

// Définition des variables
float Vmaille;          // Volume d'une maille (en nm3)
int i,j,k;              // Variables de boucles
float interm;           // Variable intermédiaire

// COALESCENCE DES NANOPARTICULES
// Initialisations
t1[0] = 0;
r1[0] = 0;
for(i=1 ; i<PAS ; i++)
{
    // Calcul de la taille des nanoparticules
    Nmaille[i] = pow(2,i);           // Nombre de mailles dans chaque
                                    // nanoparticule
    Npart[i] = (v_population[i-1].NbPart/2); // Nombre de nanoparticules formées
    Vmaille = Mm/(Mv*N);           // Volume d'une maille (en ml)
    Vmaille = Vmaille*pow(10,21);  // Volume d'une maille (en nm3)
    Vpart[i] = Vmaille*Nmaille[i]; // Volume des nanoparticules (en nm3)
    interm = 3*Vpart[i]/(4*PI);
    Diam_part[i] = 2*pow(interm,0.3333334); // Diamètre nanoparticules (en nm)

    // Calcul du temps de formation
    Dpart[i] = (pow(10,-10)*R*(T+273))/(6.023*6*PI*((Diam_part[i]*10)/2)*visc);
    // Stokes-Einstein
    Vmedpar[i] = Vreac/Npart[i]; // Volume moyen disponible par particule (en cm3)
    a1[i] = pow(Vmedpar[i],0.3333334); // Distance (en cm)
    x1[i] = a1[i]-(Diam_part[i]*pow(10,-7));
    t1[i] = pow(x1[i],2)/(2*Dpart[i]);
    ttotal1[i] = 0;
    for (j=0 ; j<i ; j++)
    {
        r1[j] = t1[j];
        ttotal1[i] = ttotal1[i]+r1[j];
    }

    // Condition d'arrêt et affectation dans la structure des valeurs calculées
    if (Diam_part[i] > Dcnano)
    {
        i--; // Si on a dépassé la taille de coupure
        break; // On sort de la boucle et on efface les derniers calculs
    }
    else
    {
        v_population[i].DiamPart = Diam_part[i];
        v_population[i].NbPart = Npart[i];
        v_population[i].TempsPart = ttotal1[i];
    }
}
```

Annexes.

```

    }
}

// AGREGATION DES NANOPARTICULES
// Initialisation
ttotal2[1] = ttotal1[i];
for(k=1 ; k<PAS ; k++)
{
    // Calcul de la taille des agrégats
    Nnano[k] = pow(2,k); // Nombre de nanoparticules dans chaque agrégat
    Nagr[k] = (v_population[i+k-1].NbPart/2); // Nombre d'agrégats formés
    Vagr[k] = Vpart[i]*Nnano[k]/COMPACT; // Volume des agrégats (en nm3)
    interm = 3*Vagr[k]/(4*PI);
    Diam_agr[k] = 2*pow(interm,0.3333334); // Diamètre des agrégats (en nm)
    Diam_micron[k] = Diam_agr[k]*pow(10,-3); // Diamètre des agrégats (en microns)

    // Calcul du temps de formation
    Dagr[k] = (pow(10,-10)*R*(T+273))/(6.023*6*PI*((Diam_agr[k]*10)/2)*visc);
    // Stokes-Einstein
    Vmedagr[k] = Vreac/Nagr[k]; // Volume moyen disponible par agrégat
    a2[k] = pow(Vmedagr[k],0.3333334);
    x2[k] = a2[k]-(Diam_agr[k]*pow(10,-7));
    t2[k] = pow(x2[k],2)/(2*Dagr[k]);
    ttotal2[k] = ttotal1[i];
    for (j=1 ; j<k ; j++)
    {
        r2[j] = t2[j];
        ttotal2[k] = ttotal2[k]+r2[j];
    }

    // Condition d'arrêt et affectation dans la structure des valeurs calculées
    if (Diam_micron[k]>Dcagr)
    {
        k--; // Si on a dépassé la taille limite
        break; // On sort de la boucle et on efface les derniers calculs
    }
    else
    {
        v_population[i+k].DiamPart = Diam_agr[k];
        v_population[i+k].NbPart = Nagr[k];
        v_population[i+k].TempsPart = ttotal2[k];
    }
}
}

/***** PROGRAMME PRINCIPAL *****/
void main()
{
    // Définition des variables
    float M; // Masse du précurseur (en g)
    float Mmpre; // Masse molaire du précurseur (en g)
    float Mv; // Masse volumique du produit (en g/ml)
    float Mm; // Masse molaire du produit (en g)
    float Vmaille; // Volume de la maille cristallographique (en nm)
    float Vreac; // Volume réactionnel (en cm3)

```

Annexes.

```
float Dcnano;           // Taille de coupure fin coalescence (en nm)
float Dcagr;           // Taille de coupure fin agrégation (en micron)
float T;               // Température de réaction (en °C)
float visc;           // Viscosité du milieu (en P)
float Nat;            // Nombre d'atomes de métal libérés
float interm;        // Variable intermédiaire
int n;                // Variable de boucle
struct croissance s_population[2*PAS]; // Structure caractérisant les générations de
// particules

// Définition du fichier résultat
FILE *resultat;
resultat=fopen("Optimisation2.csv","w");

// Saisie des données expérimentales
printf("\n Entrez la masse du precurseur (en g) : ");
scanf("%f",&M);
printf("\n Entrez la masse molaire du precurseur (en g) : ");
scanf("%f",&Mmpre);
printf("\n Entrez la masse molaire du produit (en g) : ");
scanf("%f",&Mm);
printf("\n Entrez la masse volumique du produit (en g/ml) : ");
scanf("%f",&Mv);
printf("\n Entrez le volume reactionnel (en cm3): ");
scanf("%f",&Vreac);
printf("\n Entrez la taille maximale des nanoparticules (en nm): ");
scanf("%f",&Dcnano);
printf("\n Entrez la taille maximale des agregats (en um): ");
scanf("%f",&Dcagr);
printf("\n Entrez la temperature de reaction (en C): ");
scanf("%f",&T);
printf("\n Entrez la viscosite (en P): ");
scanf("%f",&visc);

// Récapitulatif des données expérimentales
fprintf(resultat,"PARAMETRES DE MODELISATION,\n");
fprintf(resultat,"Masse du precurseur (en g) : %6.6f,\n",M);
fprintf(resultat,"Masse molaire du produit (en g) : %6.2f,\n",Mm);
fprintf(resultat,"Masse volumique du produit (en g/ml) : %6.2f,\n",Mv);
fprintf(resultat,"Volume reactionnel (en cm3): %6.0f,\n",Vreac);
fprintf(resultat,"Taille maximale des nanoparticules (en nm): %6.2f,\n",Dcnano);
fprintf(resultat,"Taille maximale des agregats (en um): %6.2f,\n",Dcagr);
fprintf(resultat,"Temperature de reaction (en C): %6.2f,\n",T);
fprintf(resultat,"Viscosite (en P): %6.10f,\n",visc);
fprintf(resultat,"\n");
fprintf(resultat,"\n");

// Initialisations
s_population[0].NbPart = 0;
s_population[0].DiamPart = 0;
s_population[0].TempsPart = 0;

fprintf(resultat,"Rayon des particules,");
fprintf(resultat,"\n");
// Décomposition du précurseur
Nat = f_Decomposition(M,Mmpre);
```

Annexes.

```
// On ajoute les atomes décomposés à la population 0
s_population[0].NbPart += Nat;

// Procédure croissance
f_CroissanceParticule(Mm,Mv,Vreac,Dcnano,Dcagr,T,visc,s_population);

// Affichage des résultats
for (int n = 1 ; n < 2*PAS ; n++)
{
    fprintf(resultat,"%6.10f",s_population[n].TempsPart);
    fprintf(resultat,"%6.5f\n",s_population[n].DiamPart/2);
}
}
```

RESUME :

Les fluides supercritiques, au regard de leurs propriétés macroscopiques et microscopiques facilement modulables pour de faibles variations de pression et de température au voisinage de leur point critique, représentent une alternative intéressante pour la synthèse de nanomatériaux.

Dans ce travail de thèse, nous avons réalisé une recherche exploratoire sur la décomposition thermique de précurseurs métalliques permettant la synthèse "contrôlée" de nanoparticules de nitrures métalliques en milieu fluide supercritique. Cette décomposition en conditions supercritiques permet d'alimenter le milieu réactionnel en atomes métalliques qui réagissent avec l'ammoniac supercritique pour former des particules nanostructurées de nitrures. L'objectif est de coupler au sein d'un même matériau, les propriétés intrinsèques des nitrures aux propriétés induites lorsqu'ils sont élaborés sous forme de nanomatériaux. Nous avons étudié dans un premier temps, l'effet des paramètres expérimentaux sur la composition chimique et la morphologie des matériaux afin de définir les potentialités du procédé. Nous avons montré que le facteur limitant de cette voie de synthèse est la présence d'oxygène dans le milieu qui conduit à la formation d'oxynitrures.

Ensuite, nous avons focalisé nos recherches sur la synthèse du nitrure de nickel, Ni_3N . L'analyse chimique et structurale du produit synthétisé a révélé la présence d'oxygène dans le matériau. Cependant, nous avons montré l'effet des conditions opératoires sur la morphologie du matériau élaboré en milieu ammoniac supercritique. En outre, une étude préliminaire des propriétés magnétiques des poudres synthétisées a été effectuée.

Enfin, un modèle numérique permettant la prévision de l'évolution de la taille d'agrégats sphériques nanostructurés en fonction des paramètres expérimentaux (temps de séjour, concentration, température, ...) a été développé.

MOTS CLES :

Nanoparticules, Nitrures et oxynitrures, Fluide supercritique, Modélisation, Mécanismes de croissance.

Title: Synthesis of metal nitride and oxinitride nanostructured nanoparticles in supercritical fluid. Study and modelisation of growth particles mechanisms.

ABSTRACT:

Macroscopic and microscopic supercritical fluids properties can be easily tuned by weak variations of pressure and temperature near their critical point. So they represent an interesting alternative for nanomaterials synthesis.

In this study we achieved an explorative research about thermal decomposition of metal precursors to allow a controlled synthesis of metal nitride nanoparticles in supercritical fluid. This decomposition, in supercritical conditions, permits to feed reactive media with metal atoms that react with supercritical ammonia to form nitride nanostructured particles.

The aim is to couple within the material, intrinsic properties of nitrides with properties linked to nanoscopic scale. Firstly, we studied experimental parameters effect on material chemical composition and on material morphology in order to define the process potentialities. We showed that the limiting factor for this process is the oxygen presence in the experimental set-up which induces the formation of oxinitride.

Next, we focus our researches on nickel nitride, Ni_3N . Chemical and structural analysis revealed an insertion of oxygen atoms in the Ni_3N structure. Nevertheless, we showed experimental conditions effect on morphology of synthesized material in supercritical ammonia. In addition, a preliminary study on magnetic properties of powders was performed.

Finally, a numeric model to predict spherical nanostructured aggregates size evolution versus experimental parameters (residence time, precursor concentration, temperature ...) was developed.

KEYWORDS:

Nanoparticles, Metal nitrides and oxinitrides, Supercritical fluid, Modelisation, Growth mechanisms.