



HAL
open science

Etude des effets de confinement dans la silice mésoporeuse et dans certaines nanostructures carbonées.

Vincent Leon

► **To cite this version:**

Vincent Leon. Etude des effets de confinement dans la silice mésoporeuse et dans certaines nanostructures carbonées.. Matériaux. Université d'Orléans, 2006. Français. NNT: . tel-00107124v2

HAL Id: tel-00107124

<https://theses.hal.science/tel-00107124v2>

Submitted on 9 Sep 2008

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.



THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Science des Matériaux

PAR

Vincent LEON

Etude des effets de confinement dans la silice mésoporeuse et dans certaines nanostructures carbonées.

*Soutenue Publiquement
Le 17 juillet 2006 à 14 heures
A Orléans, Auditorium Charles Sadron*

Devant le jury composé de :

Mr. F. Javier Bermejo, Directeur de Recherche, Universidad País Vasco, Bilbao
Mr. Christian Chatillon, Directeur de Recherche, CNRS, LTPCM St-Martin-d'Hères
Mr. José Teixeira, Directeur de Recherche, CNRS, LLB Saclay
Mme. Mona Tréguer-Delapierre, Maître de Conférences, Université Bordeaux I, ICMCB
Mr. Louis Hennet, Ingénieur, CNRS, CRMHT Orléans
Mme. Marie-Louise Saboungi, Professeur des Universités, Université d'Orléans, CRMD

*Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de Thèse*

Remerciements

Après un peu plus de trois années de dur labeur, voici les résultats de mes recherches compilés dans ce manuscrit. Il va sans dire que ce fut une aventure particulièrement enrichissante faite d'innombrables rencontres, et je vais essayé de saluer comme il se doit les personnes que j'ai eu l'honneur et le bonheur de croiser durant ce périple m'ayant mené d'Orléans à Chicago !

Bien évidemment mes premiers remerciements se doivent d'aller vers Mme Marie-Louise SABOUNGI, non seulement pour son statut de Directrice du CRMD ainsi que pour avoir été la directrice de ma thèse, mais également et surtout pour m'avoir soutenu et encouragé durant les moments délicats que l'on rencontre quasi fatalement durant une thèse ! Ses conseils m'ont toujours permis de rebondir !

Je tiens également à remercier Mr Javier BERMEJO, Professeur à l'Université du Pays Basque à Bilbao d'avoir accepté d'être le Président du jury ayant jugé ce travail. Merci aussi à Mr Christian CHATILLON, Directeur de Recherche au LTPCM et à Mr Jose TEIXEIRA, Directeur de Recherche au LLB qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Enfin merci à Mme Mona TRÉGUER-DELAPIERRE, Maître de Conférences à l'ICMCB et à Mr Louis HENNET, ingénieur au CRMHT, de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Les deux premières années de ma thèse s'étant déroulées à l'Argonne National Laboratory aux Etats-Unis, je me dois tout d'abord de remercier les personnes qui m'ont accueilli, en particulier à l'Intense Pulsed Neutron Source. Tout le monde vous le dira, le personnage le plus important à IPNS, ce n'est pas le directeur ou les scientifiques, c'est bien la secrétaire, Maria HEINIG, l'ange-gardien de tous les users! Merci encore de m'avoir récité par cœur Baudelaire (entre autres !) et ainsi m'avoir permis de me rendre compte que tu connaissais beaucoup mieux la littérature française que moi !!!

Il va de soit que je remercie également Ray TELLER, Directeur d'IPNS, de m'avoir accueilli au sein de sa Division. Merci aussi à Monsieur Jack CARPENTER

(francophile convaincu !), Bev MARZEC, Nicole GREEN, Jim RICHARDSON, Denis WOZNIAK, Pappannan « Thiyaga » THIYAGARAJAN.

L'accueil au sein de l'équipe QENS fut très chaleureux, notamment grâce à Jean-Marc ZANOTTI avant qu'il ne retourne au CEA. Je tiens à remercier le Professeur Chun LOONG qui m'a initié à la technique de la diffusion des neutrons, ainsi que « Sasha » KOLESNIKOV pour ces précieux conseils et son aide. Merci aussi à Nicolas DE SOUZA pour toutes les discussions fructueuses ! Bien sûr je remercie Yang REN, de l'Advanced Photon Source, avec qui j'espère pouvoir continuer à faire de la bonne science sur la ligne de lumière du synchrotron !

La Science est une chose, profiter de la vie dans une ville comme Chicago en est une autre ! Et c'est encore mieux en groupe ! Mes pensées vont donc vers la United Nations Team des post-docs d'Argonne, d'IPNS ou d'autres divisions : Raul ARENAL, Markus BLEUEL, Paul BROD, Paola BRUNO, Ozzie ERYLMAZ, Jocelyne GAU, Ashfia HUQ, Bernd KABIUS, Yumiko et Ryoji KIYANAGI, Jyotsana LAL, Cinta LORENZO-MARTIN, Qiang MEI, Kumiko et Yoshie MUROOKA, Volker ROSE, Michael SPRUNG... Avec une pensée toute particulière pour Haruko MURAKAMI, qui a curieusement préféré le doux soleil californien au viril (mais correct) hiver du Midwest ! Bonne chance pour ta thèse ! Une pensée aussi pour mes comparses du football... euh, pardon, du soccer, en particulier « El Presidente » John PEARSON, Chris BENMORE (let's go Portsmouth !), Didier WERMEILLE (allez les p'tits gars de Neuchâtel !) et tous les'autres ! Grâce à toutes ces personnes, mon séjour dans l'Illinois va rester inoubliable !

Puis il a fallu revenir à Orléans-City pour la partie la plus ingrate de la thèse : la rédaction ! Néanmoins, j'ai tout d'abord eu l'occasion de faire une ultime expérience de diffusion de neutrons au Laboratoire Laue Langevin à Grenoble, et je tiens à remercier Claudia MONDELLI et Miguel GONZÁLEZ, certes pour leurs compétences scientifiques, mais aussi pour leur gentillesse et leur disponibilité ! C'était un vrai plaisir de travailler avec eux !

Puis vint le moment tant redouter de la rédaction... Le face à face impitoyable avec le PC, et l'attente de l'inspiration ! Heureusement la solidarité avec la Dream Team des thésards et post-docs a joué à fond, et cette épreuve a pu être surmontée avec succès ! Mes remerciements vont donc à mon co-loc' de bureau Gérald LELONG, dépositaire officiel de la marque Twingo Bleu Tobago (... en fait, elle est verte, mais bon!), actuellement en phase terminale de rédaction de thèse tout comme Romain FLEURIER et Julien DUDOGNON dont les soutenance ne sauraient tarder ! Courage les gars, vous êtes attendus au Key-West, the key to happiiiness ! Je salue également avec tout le respect qui s'impose mes camarades Docteurs ès Sciences Millésime 2006, Dr Nathalie BOUET et Dr Kévin BECK, ainsi que ceux qui sont devenus docteurs dans un passé plus ou moins récent ou qui aspirent à le devenir un jour (ou pas !), Conchi ANIA, Sanjib BHATTACHARYYA, Roland BENOIT, Toum CAM, Eric CARTMAN, Fadel CHAMSSÉDINE, Hinda DABBOUE (t'as pensé à nourrir le poney ?) Yas-la-classe EKER, Aurélie FOURRIER (dont le travail remarquable sur l'insubmersibilité de la 205 demande toute notre attention !!!), Marcin FRIEBE, Mr HANKEY (Hi-dee-ho !), Haytam KASEM, Xavier LAURE, Fabienne MEDUCIN (correctrice attitrée des thèses !), Mathieu MONVILLE (unique supporter du CSBJ dans le Loiret et les alentours !), Nicole NOURRY, Nany RAYMUNDO-PINERO, Jean-Paul SALVETAT, Yann VITAL, Fabienne WARMONT et tous ceux que j'ai pu croiser sur le campus du CNRS !

Enfin je tiens à dédier ce manuscrit à mes parents Chantal et Gianni et à ma sœur Frédérique qui m'ont soutenu tout au long de ce travail. Malgré la distance durant mon séjour outre-Atlantique j'ai toujours pu compter sur eux et leurs encouragements m'ont été extrêmement précieux !

« Ce n'est pas tant l'aide de nos amis qui nous aide que notre confiance dans cette aide. »

Epicure

Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.

Aristote in La Métaphysique

La science ? Après tout, qu'est-elle, sinon une longue et systématique curiosité ?

André Maurois in La Terre Promise

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	6
<i>Chapitre I - Synthèse et applications de la silice mésoporeuse</i>	10
<u>I – Méthodes de synthèse de la silice mésoporeuse</u>	11
I.1 Introduction	11
I.2 Méthodes et mécanismes de synthèse: cas de la silice MCM-41	11
I.2.1 L'agent précurseur	11
I.2.2 Exemples de synthèse : la silice mésoporeuse de type MCM-41	12
I.2.3 Proposition de mécanisme	13
I.2.4 Morphogénèse des silices mésoporeuses	15
I.3 Utilisation de la silice mésoporeuse pour le confinement	15
I.3.1 Nanoparticules d'argent	15
I.3.2 Autres types de métaux insérés dans les pores de la silice mésoporeuse	17
I.3.3 Exemples de réaction de chimie organique à l'intérieur des pores	19
I.3.4 Quelques applications biologiques de l'encapsulation d'éléments dans la silice mésoporeuse	19
<u>II – Silice poreuse : particules sphériques</u>	20
II.1 Synthèse de particules de silice poreuse basée sur la méthode Stöber	20
II.2 Méthode sol-gel en présence d'acide tartrique	21
II.3 Autres méthodes de synthèse	22
II.4 Applications des particules de silice mésoporeuse	24
<u>III - Particules hybrides : silice enrobant des nanoparticules métalliques ou semi-conductrices</u>	25

III.1 Enrobage d'or	25
III.2 Enrobage d'argent	26
III.2.1 Influence du pH	27
III.2.2 Concentration en ions silicates	27
III.3 Autres métaux enrobés dans la silice	29
III.4 Particules semi-conductrices enrobées dans la silice	29
<u>IV. Références du Chapitre I</u>	30
<i>Chapitre II - Chalcogénures d'argent</i>	<i>35</i>
<u>I – Propriétés</u>	36
I.1 Introduction	36
I.2 Notion de superionocité	38
<u>II – Différentes méthodes de synthèse de chalcogénures d'argent</u>	39
II.1 Réaction dans l'ammoniaque liquide	39
II.2 Synthèse à l'aide des ultrasons	40
II.3 Réaction métal-métal	42
II.4 Méthode de double-microémulsion	44
<u>III – Magnéto-résistance</u>	46
III.1 Généralités	46
III.2 Très grande magnéto-résistance de $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ et $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$	49
III.3 Magnéto-résistances colossale et géante	51
<u>IV – Références du Chapitre II</u>	53

Chapitre III - Confinement : Séléniure d'argent dans la silice mésoporeuse et hydrogène dans la silice et les nanostructures carbonées 56

<u>I – Séléniure d'argent dans la silice mésoporeuse</u>	57
I.1 Introduction	57
I.2 Silice mesoporeuse de type SBA-15	58
I.2.1 – Choix de SBA-15	58
I.2.2 – Méthode de synthèse	59
I.3 Confinement du séléniure d'argent dans la silice mésoporeuse	60
I.3.1 Synthèse	60
I.3.2 Comparaison entre les différentes formes de Ag ₂ Se	61
<u>II – Dihydrogène dans la silice mésoporeuse</u>	66
II.1 Généralités	66
II.2 Stockage de l'hydrogène dans la silice mésoporeuse de type SBA-15	67
II.3 Deutérium dans la silice mésoporeuse	69
II.3.1 Introduction	69
II.3.2 Partie expérimentale	70
II.3.3 Résultats et discussion	72
II.3.4 Bilan	78
<u>III – Dihydrogène dans différentes nanostructures carbonées</u>	78
III.1 Introduction	78
III.2 Nanotubes de carbone	79
III.2.1 Synthèse des nanotubes de carbone	79
III.2.1.1 Arc électrique	79
III.2.1.2 Ablation laser pulsé ou continu	80
III.2.1.3 Synthèse par décomposition catalytique ou thermique	80
III.2.1.4 Autres méthodes de synthèse	81
III.2.2 Structure et propriétés des nanotubes de carbone	82
III.2.2.1 Structure des nanotubes	82
III.2.2.2 Propriétés électroniques des nanotubes	85

III.3 Stockage de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone	86
III.3.1 Généralités	86
III.3.2 Expériences de stockage d'hydrogène dans des nanostructures carbonées	87
III.3.2.1 Echantillons	87
III.3.2.2 Expériences	89
III.3.2.3 Résultats	90
III.3.2.4 Bilan	93
<u>IV. Références du Chapitre III</u>	94
<i>Conclusion et Perspectives</i>	<i>100</i>
<i>Annexes</i>	<i>104</i>
<i><u>Annexe 1 – Techniques : Neutrons et Rayons X</u></i>	<i>105</i>
<u>I – Introduction</u>	105
<u>II – Les Neutrons</u>	109
II.1 Généralités	109
II.2 Notion de section efficace	109
II.3 Diffusion des neutrons par la matière	111
II.4 Diffraction ou diffusion de Bragg	115
II.4.1 Cohérent – incohérent ; élastique – inélastique	115
II.4.2 Diffraction	116
II.5 Production des neutrons	119
II.5.1 Modérateur	119
II.5.2 Neutrons produits dans les réacteurs	119
II.5.3 Neutrons produits par spallation	120

II.6 Instruments	122
II.6.1 QENS, Argonne National Laboratory	122
II.6.2 Institut Laue Langevin	122
<u>III – Les Rayons X</u>	123
<i><u>Annexe 2 – Récapitulatif des expériences effectuées sur les Très Grands Instruments</u></i>	<i>125</i>

Introduction Générale

A l'heure actuelle les nanosciences sont un domaine de recherche en pleine expansion, grâce aux nombreuses applications auxquelles elles peuvent être associées, et en particulier à la course à la miniaturisation des systèmes. De plus, il a rapidement été montré que les propriétés physico-chimiques des matériaux sous forme nanoscopique sont modifiées parfois de manière drastique, à cause par exemple des effets quantiques apparaissant à des tailles aussi petites, mais aussi en raison des effets de confinement. Ce dernier point sera le fil conducteur du travail présenté dans ce manuscrit.

Le confinement de molécules ou de particules à l'échelle nanoscopique nécessite donc la fabrication de matériaux hôtes possédant ce qu'il convient d'appeler des sites de confinement, c'est-à-dire des sites possédant une taille voisine de celle du système à insérer. Ce type de matériau est désormais relativement commun, et deux familles monopolisent l'intérêt, à savoir la silice mesoporeuse et les nanostructures carbonées. Dans le cas de la silice, dont les propriétés sont exposées dans le Chapitre I, les avantages sont la relative facilité de synthèse et une très large surface spécifique, ce qui augmente d'autant plus les sites d'interactions entre l'hôte et le matériau confiné, mais également la possibilité – selon la méthode de synthèse – d'avoir à disposition une vaste gamme de matériaux avec des diamètres d'ouverture de pore différents. Ainsi les silices qui sont utilisées dans les travaux présentés ici ont des pores allant de 2 nm à une dizaine de nanomètres, mais il est tout à fait possible d'obtenir des silices avec des pores de diamètres plus grands encore ! Enfin un autre avantage capital de la silice mesoporeuse est son inertie chimique, c'est-à-dire que les propriétés du matériau confiné, si elles peuvent être altérées du fait du confinement, ne sont pas modifiées à cause de la silice elle-même.

L'autre grande famille de matériaux confinant que nous avons présentons et utilisons est la famille des nanostructures carbonées. Le membre le plus connu de cette famille étant le nanotube de carbone, pouvant être mono ou multiparois. Ils peuvent être décrits comme étant un ou plusieurs plans de graphène enroulés et refermés sur eux-mêmes formant ainsi un ou des cylindres co-axiaux uniquement constitués d'atomes de carbone. Les nanotubes utilisés dans ces travaux ont un diamètre moyen de 1,4 nm. Les

sites de confinement des nanotubes sont nombreux car si leur structure cylindrique incite à penser que le site préférentiel est l'intérieur du tube, il convient de tenir compte également du fait que ces nanotubes sont regroupés sous forme de réseau de tubes parallèles, et que l'espace interstitiel entre les tubes peut être un site privilégié. Nous montrons également que d'autres structures peuvent être obtenues, notamment les structures en « nanocornets » pour lesquelles l'ouverture est plus large que dans le cas des nanotubes simples, et surtout qu'elles se regroupent sous forme de particules et non de réseau de tubes parallèles. Nous avons également utilisé un matériau qui combine les deux structures les plus spectaculaires découvertes récemment, le nanotube de carbone et le buckminsterfullerène, sous la forme de « peapods ».

Ces structures poreuses remarquables ont été choisies dans le but d'étudier différents types de confinement, à savoir celui d'un semi-conducteur aux propriétés étonnantes, le séléniure d'argent, dans la silice mésoporeuse, et celui d'une molécule simple, le dihydrogène dans la silice mais aussi dans les nanostructures carbonées. Le choix du séléniure d'argent s'est imposé par les propriétés spectaculaires qu'il propose dans des conditions particulières de non-stœchiométrie, présentées dans le Chapitre II. En effet, à température ambiante nous observons un phénomène de magnétorésistance, ce qui signifie que la résistance électrique devient très sensible aux champs magnétiques très intenses, pouvant atteindre 60 Teslas. En d'autres termes, cette résistance électrique augmente de façon linéaire et sans saturation en fonction du champ magnétique appliqué. Une autre particularité de ce matériau semi-conducteur est la température de transition de phase vers 140 °C au-delà de laquelle le phénomène de magnétorésistance disparaît, le séléniure d'argent devenant alors super-ionique. Nous nous sommes ainsi concentrés, dans le Chapitre III, sur l'étude des effets de confinement sur cette température de transition de phase, en comparant les résultats obtenus dans la silice, avec différentes tailles d'ouverture de pore, dans l'état « bulk », et à l'état de particules de différentes tailles.

Concernant l'hydrogène, son intérêt d'un point de vue énergétique et écologique ne sont plus à prouver. Le problème qui consiste à confiner puis relarguer l'hydrogène dans des conditions « douces » (température ambiante et pression atmosphérique) de

restent jusqu'à présent un défi, malgré la multitude d'études à ce sujet. En effet le taux de remplissage reste faible, par exemple dans les nanotubes de carbone. Notre étude a donc porté sur les conditions de stockage puis de relargage du dihydrogène et du deutérium non seulement dans les nanotubes de carbone monoparois, mais aussi dans des structures carbonées aux structures particulières pouvant offrir des sites privilégiés d'adsorption de l'hydrogène. Les résultats présentés dans le Chapitre III montrent très clairement que la structure a une importance capitale concernant l'adsorption de l'hydrogène dans des matériaux carbonés.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale, puis les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude sont présentées en annexe. Les techniques préférentielles pour étudier de tels systèmes sont la diffraction des rayons X pour le confinement du séléniure d'argent et la diffusion des neutrons dans le cas du stockage de l'hydrogène dans le carbone. Une approche théorique, nécessaire à la bonne compréhension des phénomènes observés, est ainsi présentée.

Chapitre I

Synthèse et applications de la silice mésoporeuse

I – Méthodes de synthèse de la silice mésoporeuse

I.1 Introduction

Les matériaux poreux se différencient selon la taille des pores qui les constituent : d'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on qualifie de microporeux un matériau dont le diamètre (d_p) des pores est inférieur à 2 nm, macroporeux si $d_p > 20$ nm, et mésoporeux si $2 < d_p < 20$ nm.¹ De nouvelles structures « moléculaires » mésoporeuses présentant des pores ouverts de diamètres réguliers et s'organisant en réseau hexagonal connaissent un essor considérable.²⁻⁶ La silice mésoporeuse est ainsi un matériau très prisé dans le domaine de la catalyse⁷ et de la chromatographie.⁸

Devant cet intérêt croissant, de nombreux articles de revue ont été publiés ces dernières années.^{6,9-14} Les silices mésoporeuses se différencient par la structure des pores à l'intérieur de la matrice : par exemple, les silices de type MCM-41, MCM-48 et MCM-50 possèdent respectivement une structure hexagonale, cubique et lamellaire. Le type de silice le plus couramment utilisé est la MCM-41 qui possède des canaux uniformes ayant des diamètres de 1,5 à 10 nm et présente une surface spécifique d'environ $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.⁴ Il s'avère également que la MCM-41 est le type de silice mésoporeuse le plus stable thermiquement et le plus facile à synthétiser.¹⁵

I.2 Méthodes et mécanismes de synthèse: cas de la silice MCM-41

I.2.1 L'agent précurseur

L'agent précurseur n'est pas une molécule seule, mais plutôt un auto-assemblage de molécules de surfactant.⁴ Au-delà d'une certaine concentration micellaire critique (cmc), ces molécules de surfactant se regroupent pour former des phases micellaires isotropes. Lorsque la concentration en surfactant augmente encore, les structures hexagonales apparaissent.¹⁶ Ensuite, le processus peut continuer avec la coalescence des

cylindres pour former une phase lamellaire, avec sous certaines conditions, une phase cubique intermédiaire (**Figure 1.1**).¹⁷

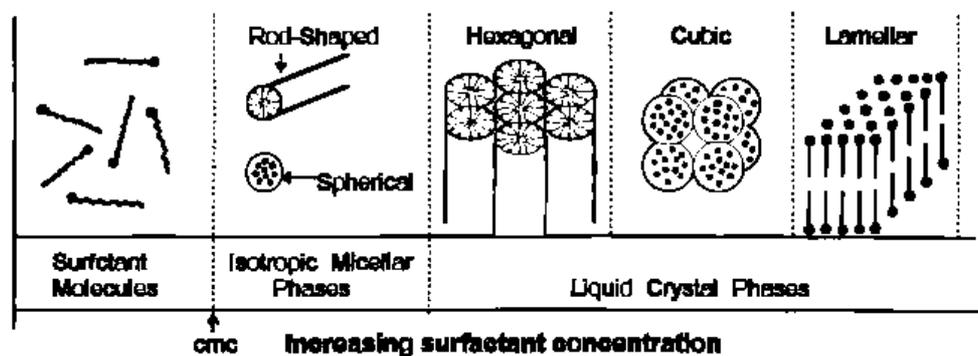


Figure 1.1. Evolution de l'organisation des molécules de surfactant selon leur concentration.

Le choix du surfactant précurseur est très important puisqu'il a été montré que la cmc diminue avec l'augmentation de la longueur de chaîne du surfactant, la valence du contre-ion et la force de l'ion en solution, et augmente avec le rayon du contre-ion, le pH et la température.¹⁵ En prenant l'exemple du bromure d'hexadécyltriméthylammonium $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+, Br^-$ (CTAB), à 25 °C, la cmc se situe à 0,83 mM, et la forme des phases micellaires est affectée lorsqu'on augmente la concentration (**Tableau 1.1**).¹⁸

Concentration en CTAB	Forme de la phase micellaire
0,83 mM à 11 wt %	micelles sphériques
11 wt % à 25 wt %	micelles en forme de tiges
25 wt % à 65 wt %	phase cristal-liquide hexagonale

Tableau 1.1. Forme de la phase micellaire en fonction de la concentration en CTAB.

I.2.2 Exemples de synthèse de la silice mésoporeuse MCM-41 ¹⁹

Dans le cas de la silice de type MCM-41, les pores sont ordonnés selon un réseau hexagonal dont les pores ont un diamètre d'ouverture de 15 à 100 Å. Beck *et al.* furent les premiers à obtenir ce genre de matériau poreux en 1992. ^{4,5} Le rapport molaire de la composition du gel est $2,6\text{OH}^- : 30\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : 6,3\text{CTA} : 8,4\text{TMA} : 382\text{H}_2\text{O}$. Typiquement, 200 g de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NOH/Cl}$ (CTA) sont combinés avec 2 g d'alumine, 100 g de silicate de tétraméthylammonium (TMA) et 25 g de HiSil (mélange aluminate/silicate) sous agitation. Le produit est successivement lavé à l'eau, séché à l'ambiante, calciné à 540 °C pendant 1 h sous un flux d'azote, puis pendant 6 h sous air. La diffraction des rayons X montre alors une largeur de pore d'environ 40 Å, soit 3 Å de moins qu'avant la calcination. Les valeurs de *hkl* sont caractéristiques d'une structure hexagonale.

Cette méthode a ensuite été adaptée, tout d'abord en jouant sur le pH (synthèse en milieu acide, $\text{pH} < 5$) et en présence du contre ion H^+ . ^{20,21} Tanev et Pinnavaia ont été les premiers à utiliser un précurseur neutre, avec lequel la formation de la structure mésoporeuse est basée sur les interactions des liaisons hydrogène et sur l'auto-assemblage entre les micelles d'amines primaires ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$) et les précurseurs inorganiques neutres ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$). ²² Dans un protocole type, le TEOS (1,0 mol) est ajouté sous vive agitation à une solution d'amine (0,27 mol) dans de l'éthanol (9,09 mol) et de l'eau déminéralisée (29,6 mol). La solution est alors laissée au repos à l'ambiante pendant 18 heures, puis la silice mésoporeuse hexagonale obtenue est mise à sécher à l'air. Le précurseur résiduel est ensuite éliminé en mélangeant la silice séchée à de l'éthanol chaud selon un rapport de 1 g de silice pour 150 mL d'éthanol pendant 1 heure. Le produit est finalement filtré et lavé avec 100 mL d'éthanol, la procédure d'extraction étant répétée deux fois avant le séchage sous air à 353 K.

I.2.3 Proposition de mécanisme par Beck *et al.*⁴

Les micelles de surfactants en tubes (qui prennent la structure hexagonale en solution) s'agrègent puis forment des structures inorganiques en présence de silicates (**Figure I.2**).

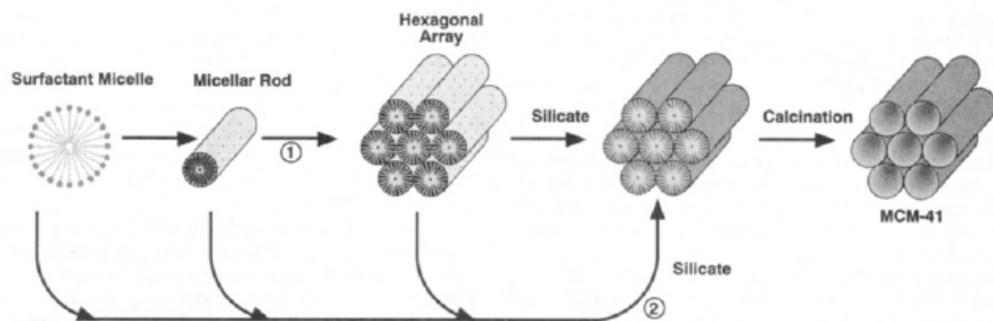


Figure 1.2. Modèle schématique du mécanisme de formation de MCM-41.

Le mécanisme LCT (Liquid Crystal Templating) propose qu'une phase cristalline entraîne la formation de silice mésoporeuse. Le point important est que les micelles, et non les molécules isolées, agissent en tant que précurseurs à la formation de la mésostructure. Le produit obtenu possède un squelette silicaté vide ; la condensation du silicate n'est pas le facteur dominant dans la formation de la structure mésoporeuse. La **Figure 1.2** montre deux possibles voies d'obtention de MCM-41 : (1) la mésophase liquide est formée avant l'addition des espèces silicatées ; (2) le silicate influence la formation de cette phase cristalline. Ce mécanisme a été confirmé depuis par plusieurs groupes (Chen *et al.*²³, Beck *et al.*²⁴, Vartuli *et al.*¹⁵).

De la silice mésoporeuse désordonnée a également été obtenue, c'est-à-dire qu'il n'existe plus de structure ordonnée comme dans MCM-41 (**Figure 1.3**). La phase cristalline est : hexanol/chlorure de cetylpyridinium/NaCl aqueux.

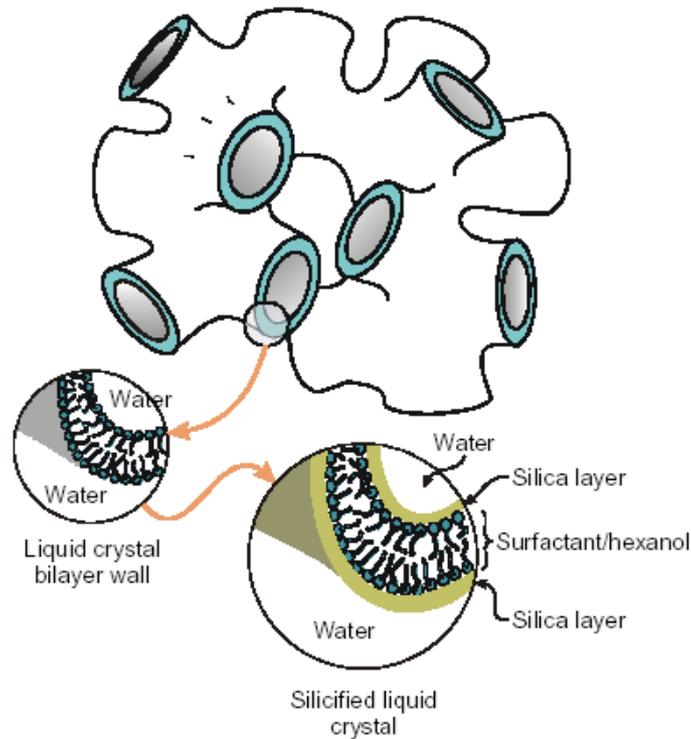


Figure 1.3. Schéma de silice mésoporeuse désordonnée²⁵

D'autres auteurs comme Ozin *et al.* ont utilisé un mélange de surfactants en jouant sur le fait que le chlorure de cetylpyridinium (CPCI) et le chlorure de cétyltriméthylammonium (CTACl) influencent la taille des pores et leur espacement. Nous remarquons ainsi que quand le rapport molaire CPCI:CTACl décroît, la distance entre chaque pore augmente. Les interactions à l'interface inorganique/organique semblent être le paramètre le plus important dans la formation des silices mésoporeuses.²⁶

I.2.4 Morphogénèse des silices mésoporeuses²⁷⁻²⁹

Selon les conditions initiales la structure hexagonale embryonnaire de silicate peut voir son degré de courbure augmenter lors de la croissance, ce qui génère des morphologies très particulières (**Figure 1.4**). Dans les études de morphologies, le surfactant de base est le CTACl, et le précurseur silicié est la tétraéthylorthosilicate

(TEOS), en émulsion. Selon la quantité de HCl introduite dans le mélange initial (rapport molaire $100\text{H}_2\text{O} : x\text{HCl} : 0,11\text{CTACl} : 0,13\text{TEOS}$) la structure adopte une forme de fibres pour $x = 7$ et gyroïde pour $x = 3,5$.

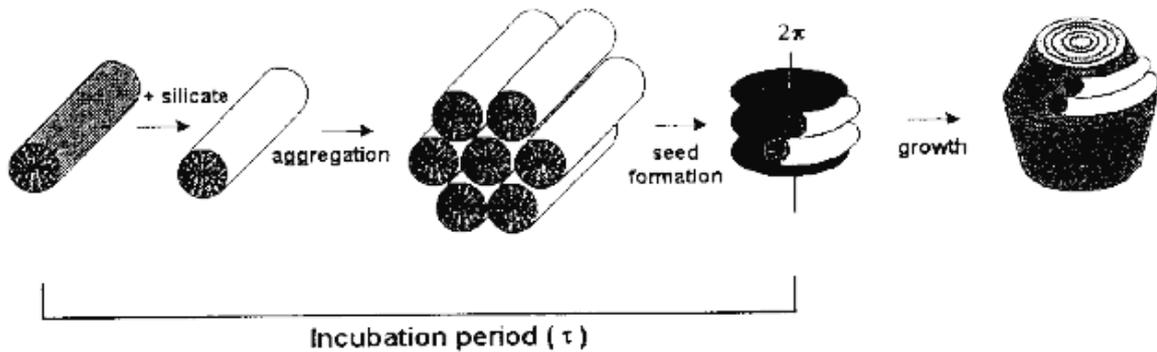


Figure 1.4. Mécanisme de formation des courbures lors de la synthèse de silice mésoporeuse.

I.3 Utilisation de la silice mésoporeuse pour le confinement

Les applications particulières de la silice mésoporeuse MCM-41 modifiée par l'insertion d'hétéroatomes ne seront pas abordées ici.¹⁹ Nous nous concentrerons sur l'insertion de différents matériaux.

I.3.1 Nanoparticules d'argent

La silice mésoporeuse a très rapidement suscité un grand intérêt grâce à l'interconnection de ses pores et leur contact avec l'air. En insérant dans ces pores des particules métalliques, il est possible d'obtenir des matériaux aux propriétés optiques particulières comme le phénomène de commutation optique et l'effet de mémoire.^{30,31} La méthode de synthèse proposée par Cai en 1996 est une technique sol-gel : la silice mésoporeuse est préparée à partir du TEOS dans un mélange d'alcool et d'eau déminéralisée avec un rapport molaire de $1:4:20$ ³², traitée à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h. Cette silice poreuse pré-formée est plongée dans une solution d' AgNO_3 (0,25 M) à l'ambiante,

laissée pendant 20 jours, puis le solvant est éliminé en portant la température à 180 °C. On chauffe ensuite à 350°C pour activer la réaction suivante :



Par la méthode BET, nous caractérisons une surface spécifique de 460 m².g⁻¹ (contre 760 m².g⁻¹ sans particule d'argent dans les pores) avec des pores d'environ 10 nm de diamètre.³³ Il a été observé un équivalent au mûrissement d'Ostwald pour les particules d'argent : en effet, il s'avère que les plus grosses particules grossissent au détriment des plus petites qui disparaissent alors.³⁴ Les propriétés optiques des particules d'Ag dispersées dans la silice poreuse monolithique sont gouvernées par les interactions entre les particules et l'atmosphère ambiante.³⁵⁻³⁹

Cette même méthode d'imprégnation d'AgNO₃ a été utilisée pour insérer des nanotubes d'argent dans une silice mésoporeuse de structure hexagonale de type SBA-15⁴⁰, préparée selon une autre procédure que la silice MCM-41, en utilisant comme précurseur un copolymère tribloc, le poly(oxyde d'éthylène-*b*-oxyde de propylène-*b*-oxyde d'éthylène).⁴¹ Ce type de polymère propose de nombreux avantages comme son caractère amphiphile, sa propension à donner des mésostructures et également sa biodégradabilité. La taille des pores après calcination est d'environ 5-6 nm. La poudre de SBA-15 est mélangée à une solution de 0,2 M de AgNO₃ EtOH-H₂O (1:1 v/v). Après les opérations de lavage, de filtration et de séchage, le matériau est traité thermiquement à 300 °C à l'air pendant 2 h, pour décomposer AgNO₃ et former les nanotubes. On peut noter la grande sensibilité des conditions expérimentales puisqu'en faisant varier le rapport éthanol/eau il se forme des particules d'Ag et non plus des nanotubes.

Une autre méthode consiste à synthétiser directement la silice autour des particules d'argent. Dans le cas présenté par Samarskaya et Dag, des ions Ag⁺ portés par des oligomères d'oxyde d'éthylène, servent de précurseurs à la formation de la silice mésoporeuse.⁴²

I.3.2 Autres types de métaux insérés dans les pores de la silice mésoporeuse : Pd et CdSe

Outre l'argent, d'autres particules métalliques ont été insérées dans les pores de silice mésoporeuse ordonnée. Par exemple l'or, qui a été traité sensiblement de la même façon que l'argent.^{36,38} Un autre métal noble, le palladium, présente un grand intérêt en catalyse. Or, plus la taille du cluster métallique est faible, plus son efficacité catalytique par atome augmente. Cependant, dans le même temps, l'agrégation de ces particules augmente aussi. D'où l'intérêt de « protéger » les particules, la silice mésoporeuse présentant alors plus de garanties d'un point de vue stabilité que des ligands ou des polymères.⁴³ Une méthode originale consiste à introduire la silice MCM-41 dans une solution de PdCl₂, puis de lui faire subir une irradiation ultrasonique (40 kHz pendant 120 minutes). Le matériau présente alors une surface spécifique de 558 m².g⁻¹ et une porosité de 59 %, les pores ayant un diamètre maximal de 6 nm.

Cependant, Wu *et al.* ont utilisé les deux méthodes présentées précédemment, à savoir le mélange et l'imprégnation.⁴⁴ Le mélange consiste à préparer une solution de H₂PdCl₄ dans 200 mL du mélange TEOS/EtOH/H₂O dans un rapport molaire de 1 : 10 : 15-20 et 2-5 mL de HNO₃ comme catalyseur. Après agitation à température ambiante (3-4 h pour accomplir l'hydrolyse), le sol est mis à 333 K pour se transformer en gel. Après séchage pendant 2 semaines, le gel composite subit un gradient de température de 343 et 393 K pendant 2 jours, et est finalement traité thermiquement de 673 à 873 K pendant 2 h.

La méthode par imprégnation correspond à la synthèse de la silice, sans composé à base de palladium, avec ensuite l'insertion des particules de Pd dans les pores. Il s'avère que les particules de palladium formées par imprégnation ont une distribution en taille plus étroite que par la méthode de mélange, ceci étant dû au confinement. De plus, on observe un décalage du spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, montrant clairement l'existence d'interactions chimiques entre la matrice et l'élément métallique.

Parmi les autres types d'enrobage de particules métalliques dans la silice poreuse, on peut citer l'exemple de métaux hybrides tels que $\text{LaNi}_{4,25}\text{Al}_{0,75}$ ⁴⁵ ou le confinement de nanoparticules semi-conductrices comme CdS et CdSe.⁴⁶⁻⁴⁹ Ce dernier cas nous intéresse plus particulièrement puisqu'il pourra servir d'exemple lors du confinement d'autres chalcogénures. La silice mésoporeuse et les particules de CdSe sont synthétisées séparément, la silice ayant une surface spécifique d'environ $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des pores d'un diamètre moyen de 2,7 nm. Les solutions précurseurs des nanocristaux de CdSe sont $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ et Se dissout dans la tributylphosphine (TBPSe) et sont imprégnées dans les pores sous vide. La suspension hétérogène est ensuite injectée dans un solvant chaud ($325 \text{ }^\circ\text{C}$), le trioctylphosphineoxide (TOPO) pour amorcer la croissance des nanoparticules de CdSe en maintenant la température à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 minutes. La solution obtenue est précipitée dans le méthanol, puis lavée de nombreuses fois au toluène pour éliminer le TOPO et les particules CdSe formées en dehors des pores. Une étude par diffraction des rayons X (DRX) permet de vérifier si les particules sont bien à l'intérieur des pores (**Figure 1.5**).

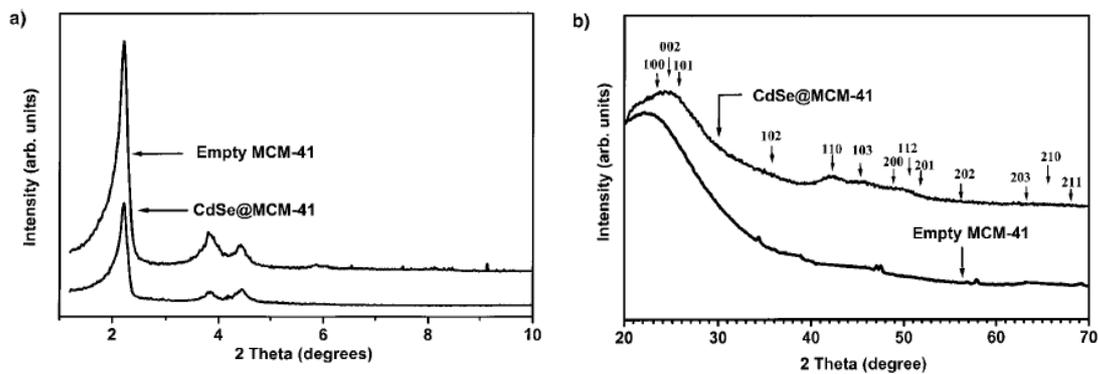


Figure 1.5. a) DRX petits angles ($2\theta = 1\text{-}10^\circ$). b) XRD grands angles ($2\theta = 10\text{-}70^\circ$).⁴⁸

Une étude par TEM montre que la structure ordonnée de la silice n'est pas affectée. De plus, le spectre d'absorption UV-visible montre un décalage vers le bleu, indiquant le confinement quantique des particules de CdSe dans les pores de MCM-41 (**Figure 1.6**).

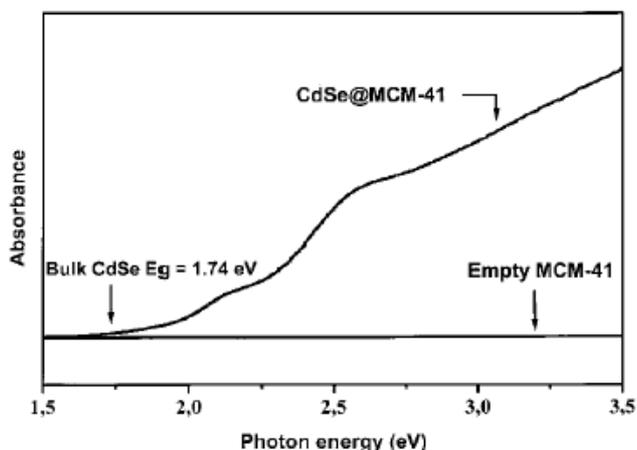


Figure 1.6. Spectre d'absorption UV-visible de CdSe@MCM-41.⁴⁸

I.3.3 Exemples de réaction organique à l'intérieur des pores

Parmi les éléments conducteurs, les particules monoatomiques ne sont pas les seules à pouvoir être insérées dans les pores de la silice mésoporeuse. Ainsi, certains polymères présentent cette propriété, comme par exemple la polyaniline (PANI). Dans le but d'encapsuler ces macromolécules, Chun-Gey et Bein ont polymérisé de l'aniline à l'intérieur-même des pores de la silice MCM-41.⁵⁰ L'aniline à l'état vapeur est adsorbée à l'intérieur des pores, puis la polymérisation amorcée par du peroxydisulfate. La masse molaire moyenne des chaînes de PANI est de 35000 g.mol⁻¹, contre 52000 g.mol⁻¹ en condition de polymérisation en masse. Cette différence peut être expliquée par des contraintes de diffusion des réactifs, freinant la croissance des chaînes.

De la même manière, MacLachlan *et al.* ont effectué une polymérisation par ouverture de cycle du [1]silaferrrocénophane, composé qui par ouverture de cycle donne un précurseur silylé contenant du fer (Figure 1.7):⁵¹

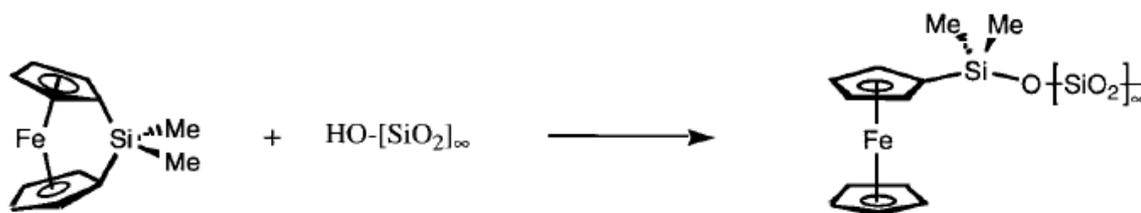


Figure 1.7. Polymérisation du [1]silaferrrocénophane.⁵¹

I.3.4 Quelques applications biologiques de l'encapsulation d'éléments dans la silice mésoporeuse

La taille d'ouverture ainsi que la longueur des canaux de la silice mésoporeuse telle que MCM-41 peut avoir un intérêt dans la capture de petites enzymes globulaires telles que la trypsine, en alliant les propriétés mécaniques du support inorganique avec l'activité biologique de l'enzyme.⁵² Les groupements silanols présents à la surface des pores de MCM-41 favorisent l'adsorption par des liaisons hydrogène. Ces interactions sont plus ou moins fortes selon le pH et la nature de l'enzyme.

Feng *et al.* ont quant à eux fonctionnalisé la surface des pores de la silice mésoporeuse par des groupes thiols, comme groupes terminaux de la couche organique. Ce type de matériau peut ensuite être efficace pour capter des métaux lourds nuisibles pour l'environnement comme le mercure (**Figure 1.8**).⁵³

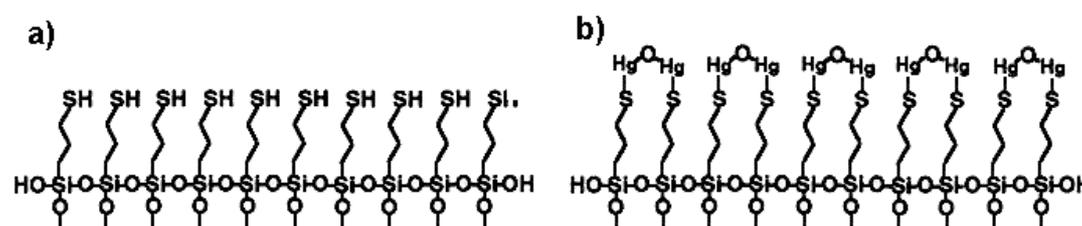


Figure 1.8. Conformations schématiques des monocouches fonctionnalisées à la surface de la silice a) avec les groupes thiols et b) après capture du mercure.⁵³

II. Silice poreuse : particules sphériques

Un autre moyen d'encapsuler des matériaux métalliques est de les recouvrir directement de silice poreuse. De nombreuses études ont permis d'obtenir des particules de silice de tailles très variées, de diamètre allant de 20 nm à 1 mm, avec un contrôle de la taille des pores (2-5 nm).

II.1 Synthèse de particules de silice poreuse basée sur la méthode Stöber

La méthode proposée par Stöber consiste en l'hydrolyse catalysée en milieu ammoniacal du tétraéthoxysilane (TEOS) suivie de la condensation des espèces en solution.⁵⁴ Cette méthode permet l'obtention de particules monodisperses en taille pour des billes de diamètre de 100 à 200 nm. Au-delà, il s'avère que la distribution de tailles s'élargit. Une méthode d'ajout progressif du TEOS permet d'atteindre des diamètres de 400 nm.⁵⁵ En ajoutant à vitesse contrôlée une solution de TEOS dans de l'éthanol, on parvient à contrôler la taille des billes de silice de diamètre supérieur à 500 nm.⁵⁶

Cependant, par ces méthodes, la silice obtenue n'est pas poreuse. Büchel *et al.* ont proposé deux protocoles permettant d'engendrer la porosité pour des billes de silice avec un diamètre de 0,1-2 μm par l'addition d'agents « porogènes ».⁵⁷ Ces agents sont un *n*-alkyltrialkoxysilane (Protocole 1 : engendre des liaisons covalentes avec la structure de la silice) et une *n*-alkylamine (Protocole 2 : tensio-actif non-ionique).

Protocole 1 : dans un tricol de 250 mL on introduit 58,5 g d'éthanol, 10 g d'eau et 2,82 g d'ammoniaque (32 % en masse), mélange chauffé à 303 K, puis on ajoute rapidement un mélange de 4,67 g de TEOS et du C₁₈-TMS à une concentration adéquate selon la porosité souhaitée : en augmentant la concentration en C₁₈-TMS on atteint dans les conditions décrites précédemment une surface spécifique maximale d'environ 650 m².g⁻¹ pour une concentration de 47,2 10⁻³ M et un diamètre moyen des pores maximal de 3,8 nm pour une concentration de 35,4 10⁻³ M.

Après 1 heure d'agitation, on évapore le solvant sous vide à 333 K, puis la poudre obtenue est mise à sécher pendant une nuit à 373 K, et calcinée pendant 6 heures à 823 K (gradient de température de 1 K.min⁻¹).

Une observation par TEM montre une distribution étroite des tailles des particules ainsi qu'une absence d'agglomération. Les mesures par DRX montrent que l'on obtient des pores d'un diamètre de 4 nm avec une épaisseur de paroi d'environ 1-2 nm⁵².

Protocole 2 : l'amine utilisée est la *n*-hexadécylamine (C₁₆-NH₂) et est mélangée à une solution d'*i*-propanol et d'eau déminéralisée à l'ambiante. La solution est d'abord traitée

aux ultra-sons pendant 5 min pour assurer la dissolution complète de l'amine, puis vient l'addition de l'ammoniaque. Le TEOS est ensuite ajouté et la solution est mise sous agitation durant une nuit. Les solvants sont évaporés sous vide.

La surface spécifique obtenue se situe entre 600 et 800 m².g⁻¹. Le volume moyen des pores se situe entre 0,4 et 0,8 cm³.g⁻¹.

Nous pouvons remarquer que la méthode de production de pores utilisant une amine lors de la synthèse de la silice a été utilisée initialement par Tanev et Pinnavaia, mais les particules obtenues n'étaient pas sphériques. Leur approche est basée sur les liaisons hydrogène et l'auto-assemblage entre les micelles d'amines primaires neutres et les précurseurs inorganiques également neutres.²²

II.2 Méthode sol-gel en présence d'acide tartrique

Des billes de silice poreuses, possédant un diamètre d'environ 1 mm, une surface spécifique d'environ 850 m².g⁻¹ et un diamètre moyen de pores de 2,3 nm ont été obtenues par Izutsu *et al.* en mettant en contact le TEOS et l'acide tartrique.⁵⁸ En observant par microscopie les sphères obtenues, on peut remarquer qu'elles sont en fait un arrangement compact de sphères de 20 nm de diamètre. L'acide hydrocarboxylique joue un rôle essentiel dans le processus d'hydrolyse-condensation du TEOS. Le protocole expérimental utilisé est le suivant:

On mélange 0,50 mole d'acide tartrique et 0,66 mole de cyclohexanol dans 0,40 mole de TEOS, dans un bicol de 1000 mL. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 h dans un bain d'huile à 80 °C sous agitation. Ce mélange devient visqueux, puis 8,0 moles d'eau déminéralisée sont ajoutées à la solution, rendant la solution turbide jusqu'à former une émulsion. Après 60 à 90 minutes, des particules sphériques se forment dans la solution.

II.3 Autres méthodes de synthèse

Grün *et al.* ont utilisé une méthode de synthèse de silice mésoporeuse de type MCM-41, sphérique et non-sphérique,⁵⁹ en utilisant comme « template » des bromures de *n*-alkyltriméthylammonium et des chlorures de *n*-alkylpyridinium. La méthode pour obtenir la silice non-sphérique est appelée système hétérogène, car le TEOS n'est pas soluble dans l'eau, ce qui conduit à une silice à la forme irrégulière, contrairement au système homogène conduisant à des particules sphériques.

Les proportions de réactifs pour chaque système sont regroupées dans le **Tableau 1.2**. Dans les deux cas, il y a addition du TEOS dans la solution de surfactant, pour former un gel.

<i>Comp. Mol.</i>	<i>TEOS</i>	<i>TMABr</i>	<i>NH₃</i>	<i>H₂O</i>	<i>EtOH</i>
MCM-41	1	0.152	2.8	141.2	-
MCM-41 spher.	1	0.300	11.0	144.0	58

Tableau 1.2. Composition molaire des réactifs pour la synthèse de la silice mésoporeuse sphérique (MCM-41 spher.) et non-sphérique (MCM-41).

- 1) MCM-41 système hétérogène : les bromures (C_n TMABr) sont dissous dans de l'eau déminéralisée pour obtenir des solutions de $0,055 \text{ mol.L}^{-1}$, et 9,5 g d'ammoniaque (25 % en masse) sont ajoutés à la solution. Puis 10 g de TEOS sont ajoutés progressivement formant un gel. Après agitation pendant environ 1 h, le précipité blanc obtenu est filtré et lavé avec 100 mL d'eau déminéralisée. Séchage à 363 K pendant 12 h et chauffage à 823 K (1 K.min^{-1}) à l'air pendant 5 h.

Les caractéristiques de la silice obtenue varient selon la longueur des chaînes alkyles du surfactant (**Tableau 1.3**).

	S_{\max} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Φ (nm)
C_{12}	1450	1,76
C_{20}	980	5,04

Tableau 1.3. Surface spécifique (S_{\max}) et diamètre des pores (Φ) de la silice mésoporeuse en système hétérogène.

2) MCM-41 système homogène (sphérique) : 2,5 g de bromure de *n*-hexadécyltriméthylammonium ($C_{16}\text{TMABr}$) sont dissouts dans 50 g d'eau déminéralisée, et 13,2 g d'ammoniaque (32 % wt) et 60,0 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution de surfactant. Après agitation pendant 15 minutes, 4,7 g de TEOS sont ajoutés pour former un gel. Après agitation pendant 2 h, le précipité est filtré et lavé dans 100 mL d'eau déminéralisée et 100 mL de méthanol. Après séchage une nuit durant à 363 K, l'échantillon est chauffé à 823 K ($1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) à l'air. Le $C_{16}\text{TMABr}$ est ensuite remplacé dans une autre expérience par le chlorure de *n*-hexadécylpyridinium ($C_{16}\text{PyrCl}$).

La surface spécifique obtenue est de $1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec $C_{16}\text{TMABr}$ (resp. 1220 avec $C_{16}\text{PyrCl}$), le diamètre moyen des pores (par DRX) est de 3.14 nm (resp. 3,05) et le diamètre moyen des particules de silice va de 400 à 1100 nm.

La diffraction des rayons X donne typiquement quatre pics de Bragg aux faibles angles entre $2,5$ et $7,0^\circ$ pour 2θ dans le cas de MCM-41, caractéristique que l'on retrouve sur les diffractogrammes de chaque espèce synthétisée (**Figure 1.9**).

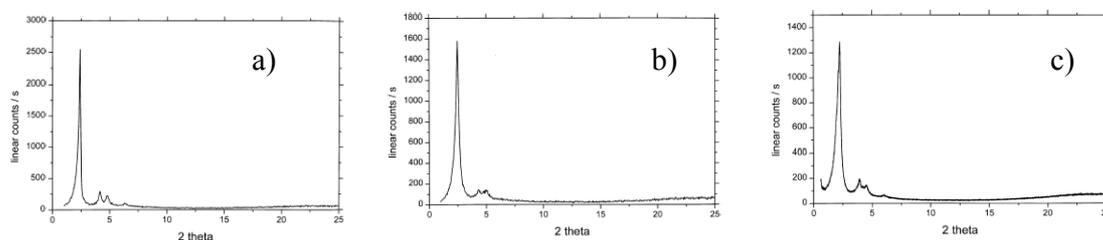


Figure 1.9. Diffractogrammes de DRX de a) MCM-41 préparée en milieu hétérogène avec $C_{16}\text{PyrCl}$, b) MCM-41 sphérique préparée avec $C_{16}\text{TMABr}$ et c) MCM-41 sphérique préparée avec $C_{16}\text{PyrCl}$.⁵⁹

Par le même processus d'introduction d'un agent porogène, en l'occurrence le C₁₈-TMS, Büchel *et al.* ont synthétisé des particules de silice sphériques « bi-structurées », c'est-à-dire possédant un cœur de silice dense, non-poreux, et une écorce de silice poreuse formée par addition du mélange TEOS/ C₁₈-TMS à une suspension de billes de silice non-poreuse pré-formées.⁶⁰

Huo *et al.* ont obtenu des billes de silice plus grandes avec un diamètre de l'ordre du millimètre en utilisant des alcoxysilanes tels que le tétrabutylorthosilicate (TBOS) alors que le TEOS par exemple donne des sphères de petite taille.⁶¹ Une autre différence par rapport aux méthodes de synthèse vues précédemment est la présence d'une base forte (en général NaOH) en tant que catalyseur, le TBOS s'hydrolysant difficilement. En stoppant la réaction au bout de 40 s par addition d'un excès d'eau, puis en neutralisant par HCl dilué, il est possible d'obtenir des billes de silice de petit diamètre, monodisperses en taille. Ainsi, si le temps entre la dilution dans l'eau et la neutralisation est de 60 s, on obtient des particules avec un diamètre de 23 nm (contre 100 nm au bout de 220 s)⁶² avec des pores ayant des diamètres entre 3 et 5 nm.

Nous pouvons mentionner également un exemple de synthèse de silice mésoporeuse totalement différente puisqu'il s'agit d'un auto-assemblage interfacial induit par évaporation et confiné dans des gouttelettes d'aérosol.⁶³ Le TEOS, l'éthanol, l'eau et le HCl dilué sont mis au reflux à 60 °C pendant 90 min, avant l'addition du surfactant (cationique : CTAB, non-ionique : Brij-56 et Brij-58, copolymère tribloc : Pluronic-P123) de concentrations allant de 0,004 à 0,23 M. Les particules sphériques mésostructurées sont alors préparées dans un réacteur aérosol, pour obtenir des billes de silice de diamètre moyen 100 nm.

Pour terminer cette partie consacrée aux méthodes de synthèse de particules sphériques de silice mésoporeuse, nous pouvons mentionner l'étude de Gundiah *et al.* qui ont comparé les structures de billes mésoporeuse de silice et d'alumino-silicates.⁶⁴ Les rapports Si/Al prenant des valeurs comprises entre 14 et 40, nous constatons que seule la cristallinité est différente (moins importante pour la silice seule), la porosité et la surface spécifique n'étant pas affectées.

II.4 Applications des particules de silice mésoporeuse

Le domaine pour lequel les billes de silice mésoporeuse ont un rôle primordial est la chromatographie. En effet, jusqu'à présent, les colonnes utilisées pour séparer les composés en chromatographie liquide haute performance (HPLC) étaient constituées de silice mésoporeuse du type MCM-41. Cependant, ce type de support est particulièrement fragile lorsque la pression est élevée. L'utilisation de billes peut remédier à ce problème dans le cadre de l'électrochromatographie capillaire, en améliorant l'efficacité de la séparation d'un facteur 5 à 10 par rapport à l'HPLC.⁸

Une autre application qui prend un essor considérable est l'encapsulation de particules métalliques ou semi-conductrices.

III. Particules hybrides : silice enrobant des nanoparticules métalliques ou semi-conductrices

Jusqu'à présent, l'enrobage des particules métalliques telles que l'or ou l'argent s'effectue avec de la silice non-poreuse, préparée selon des méthodes inspirées par Stöber. Il s'avère que la silice présente tout de même une microporosité.⁶⁵

III.1 Enrobage d'or

La première méthode d'enrobage des particules d'or par la silice est effectuée en synthétisant d'abord la silice, puis en incorporant les particules d'or.⁶⁶ Les particules d'or sont préparées en ajoutant successivement à une dispersion de petites particules de silice (Ludox) 0,1 mL de HAuCl_4 et 0,1 mL de NaBH_4 . Ensuite, cette dispersion est diluée dans l'éthanol en présence d'ammoniaque, puis on ajoute le TEOS pour faire croître la silice. Pour stabiliser les particules de silice, on couvre leur surface par des chaînes aliphatiques (C_{18}) afin de les transférer ensuite dans un solvant organique.

Dans ce protocole, la silice n'a pas été mise à croître directement à la surface de l'or car ce dernier est vitréophobe. Afin de le rendre vitréophile, c'est-à-dire que la silice

puisse s'adsorber à sa surface, Liz-Marzán *et al.* proposent d'adsorber à la surface de l'or un agent de couplage silane, le (3-aminopropyl)-triméthoxysilane (APS).^{67,68} La méthode classique de synthèse des particules d'or prévoit l'utilisation de citrate de sodium en tant que réducteur. Les ions citrates entourent alors la particule d'or ; la présence d'APS provoque un échange d'anions (**Figure 1.10**).

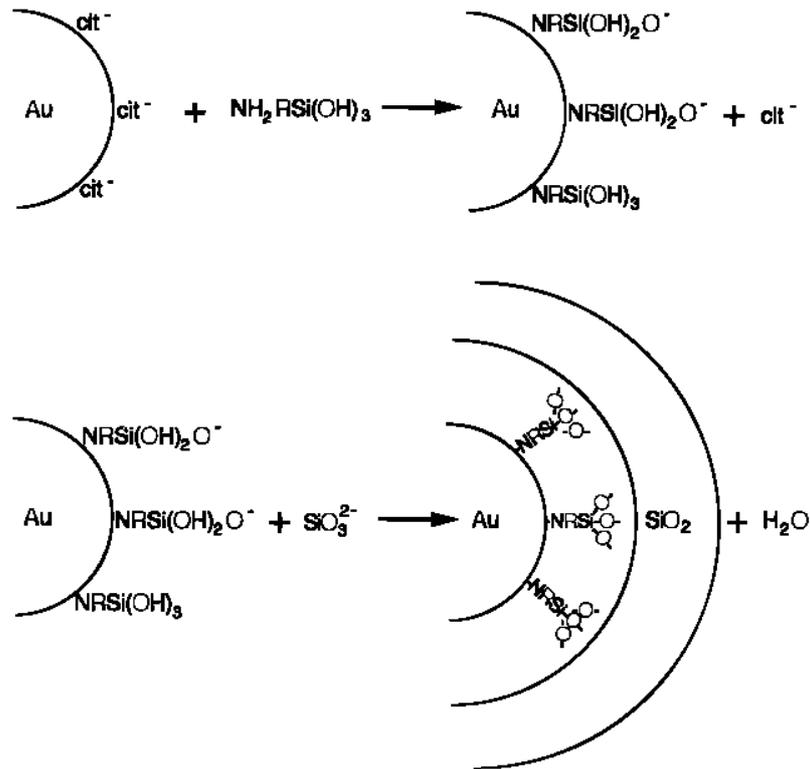


Figure 1.10. Schéma des réactions intervenant à la surface des particules d'or.⁶⁹

III.2 Enrobage d'argent

De la même manière que pour le cas de Au@SiO₂, un agent de couplage est adsorbé à la surface des nanoparticules d'argent.⁶⁹ Divers paramètres ont été testés afin de connaître les conditions optimales de synthèse, c'est-à-dire pour avoir la majorité des nanoparticules recouvertes de silice, une couche homogène, un nombre minimal de billes

de silice « libres » (sans particule métallique au cœur) et avec une seule particule d'argent par particule composite. Ces conditions sont répertoriées dans le **Tableau 1.4**.

Diamètre des particules d'argent	10 nm
Concentration en argent	0,10 mM
Durée de la dialyse	2 jours
pH pour adsorption de l'APS	pH 5
Concentration en ions SiO_3^{2-}	0,02 % à pH 11,5
Ratio éthanol/eau	4/1 v/v

Tableau 1.4. Conditions optimales pour Ag@SiO_2 .

III.2.1 Influence du pH

En présence d'eau, les trois groupes alkoxy des molécules d'APS s'hydrolysent pour former des groupes acides OH ayant un $\text{p}K_a$ de 2-3.⁶⁹ Or le groupement amino de APS a un $\text{p}K_a$ de 9, donc en solution, l'APS existe sous plusieurs formes :



Pour un pH de 2-4, la forme chargée positivement est prépondérante. Entre pH 4 et pH 9 c'est la forme zwitterionique ou mononégative qui domine, et au-delà de pH 9, ce sont les formes doublement ou triplement chargées négativement. Le pH 5 est optimal car il met en balance 1) une charge suffisamment élevée pour maintenir la stabilité colloïdale, 2) mais pas trop négative pour ne pas gêner électrostatiquement l'adsorption, et 3) suffisamment basse pour éviter la formation de zwitterions cycliques liés par liaisons hydrogène entre les groupes amino et silanols. Les auteurs suggèrent que la forme active est $^+\text{H}_3\text{NC}_3\text{H}_6\text{SiOH}(\text{O}^-)_2$.

III.2.2 Concentration en ions silicates

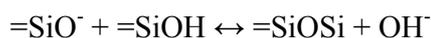
La concentration de 0,02 % (~ 3 mM) en ions silicates a été déterminée par microscopie électronique : en effet, à une concentration supérieure à 3 mM, on observe un grand nombre de particules libres de silice. En fait, il convient d'introduire une quantité d'ions silicates à une concentration correspondant à la limite de solubilité dans l'eau, ce qui fera une écorce de 3-5 nm, suffisante pour stabiliser les colloïdes d'argent. Le pH limite pour la déposition homogène de silice à la surface des particules se situe à pH 10,5, pour lequel existe un équilibre :



De plus, ce dépôt de silice se fait préférentiellement à partir de la forme monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$:



Il s'avère qu'entre pH 4 et pH 9, il existe un mélange de sites neutres et de sites anioniques sur la surface des particules ; la polymérisation de la silice est favorisée et ainsi on trouve de plus en plus de silice libre (= signifie lié à la surface de la particule):



L'écorce de silice étant poreuse, cette propriété est mise à contribution pour faire des réactions chimiques, par exemple en exposant $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ à Na_2S . Le spectre d'absorption est très proche de celui de Ag_2S colloïdal, or ce type de semi-conducteurs est difficile à synthétiser en solution. Cette méthode pourrait s'avérer utile pour l'obtention de semi-conducteurs directement enrobés dans de la silice.

De leur côté, Hardikar et Matijević, malgré le caractère vitréophobe de la surface des particules d'argent rapportent leur enrobage par de la silice sans utiliser d'agent de couplage.⁷⁰ Cette synthèse a été effectuée par une méthode Stöber modifiée : la solution d'argent est diluée dans le propan-2-ol sous ultra-sons, puis sous vive agitation. Ensuite,

de l'eau et de l'ammoniaque sont ajoutées à la dispersion. Après stabilisation de la température, le TEOS est injecté rapidement. Les conditions optimales ont été déterminées en considérant une épaisseur de silice convenable (70 nm), une dispersion stable et un nombre de particules de silice minimal. Les volumes des réactifs sont les suivants : 105 cm³ de NH₄OH, 18,0 cm³ d'eau, 0,127 cm³ de TEOS, dans 200 cm³ de propan-2-ol contenant 1 cm³ de dispersion d'argent (1,29 x 10¹⁰ particules).

Plus récemment encore, un enrobage direct a été réalisé sur des nanoparticules d'argent par une technique de polymérisationensemencée basée sur la méthode dite « Stöber ». ⁷¹ Des catalyseurs aminés – en particulier la diméthylamine (DMA) – sont ainsi utilisés pour initialiser la réaction sol-gel du TEOS, mais aucune modification de surface n'est alors nécessaire. Une influence notable sur la bande plasmon est observée lorsque l'épaisseur de la couche de silice varie entre 28 et 76 nm. Ainsi plus l'écorce de silice est large, plus la bande plasmon est décalée vers les plus faibles longueurs d'onde (~ 400 nm contre 408,5 nm pour une épaisseur inférieure à 48 nm). De plus son intensité est affaiblie, ce qui laisse supposé qu'une écorce de silice suffisamment épaisse induit une diffusion significative pour de plus courtes longueurs d'onde. Il a été montré que, outre l'épaisseur de l'écorce de silice, la nature du solvant a une influence sur la position de la bande plasmon, ces effets pouvant être prédits par la théorie de Mie. ^{67,72}

III.3 Autres métaux enrobés dans la silice

Par leurs nombreuses propriétés, notamment magnétiques, et leurs applications en tant que pigments, les particules de fer ont été l'objet de plusieurs études de recouvrement par la silice. Ainsi, Ohmori et Matijević ont recouvert de silice des particules allongées (non-sphériques) d'hématite par une méthode classique de type Stöber. ⁷³ De la même manière, des ferrofluides comme la magnétite ⁷⁴ ou la maghémite ⁷⁵ ont été enrobés dans la silice, dans le but de les protéger de la coagulation lors de leur transfert dans des solvants organiques comme l'éthanol. Sato *et al.* ont récemment proposé une étude plus complète, déterminant notamment la surface spécifique des

particules $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ ainsi que l'évolution de la porosité après calcination.⁷⁶ Ainsi, après calcination à 500 °C, la surface spécifique est d'environ 280 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

De la même manière que la surface de nanoparticules d'or ou d'argent sont préalablement modifiées par le greffage d'une couche vitréophile faite de molécules d'APS (voir le paragraphe III.2), une écorce de silice a été synthétisée autour de nanoparticules magnétiques de fer-platine FePt induisant une composante diamagnétique supplémentaire.⁷⁷

Parmi les particules métalliques recouvertes de silice, nous pouvons mentionner le rhodium, les particules $\text{Rh}@\text{SiO}_2$ étant préparées par microémulsion eau-dans-huile, c'est-à-dire avec une forte concentration en surfactants (0,5 M).^{78,79} Dans ce cas également, les particules synthétisées sont soumises à calcination à l'air et présentent une écorce de silice poreuse, le volume des pores et la surface spécifique augmentant lorsque la concentration en ammoniac diminue.

III.4 Particules semi-conductrices enrobées dans la silice

Nous pouvons citer comme exemple la préparation de particules nanocomposites $\text{CdS}@\text{SiO}_2$ par hydrolyse contrôlée du TEOS en microémulsion eau-dans-huile.⁸⁰ Cependant, une méthode moins contraignante (microémulsion signifie grande quantité de surfactants, et donc difficultés pour les éliminer) a été proposée, utilisant les mêmes propriétés des nanoparticules que dans les cas de $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ ou $\text{Au}@\text{SiO}_2$ à savoir le caractère vitréophile de leur surface. Il convient donc en premier lieu d'adsorber à la surface des particules « cœur » un agent de couplage, dans ce cas le 3-(mercaptopropyl)triméthoxysilane (MPS), puis la dispersion est transférée dans l'éthanol où la silice débute sa croissance.⁴⁶ Il apparaît que les dispersions $\text{CdS}@\text{SiO}_2$ présentent une fluorescence orange lorsqu'elles sont irradiées aux UV, ainsi qu'une électroluminescence, montrant une possible application technologique de ces matériaux. Les détails de la synthèse et les possibles applications à d'autres particules semi-conductrices seront discutés dans une autre partie de la bibliographie, en particulier le

confinement de particules de sélénium, déjà effectué dans de la silice poreuse de type zéolite, en préparation d'un travail qui nous amènera à confiner des particules du type chalcogénures d'argent $\text{Ag}_{2+\delta}\text{X}$ ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) dans de la silice mésoporeuse du type MCM-41 ou de les encapsuler dans la silice pour former des particules du type $\text{Ag}_{2+\delta}\text{X}@\text{SiO}_2$.⁸¹

Chapitre II

Chalcogénures d'argent

I – Propriétés

I.1 Introduction

Les chalcogénures d'argent tels que le sulfure d'argent Ag_2S , le sélénure d'argent Ag_2Se et le tellure d'argent Ag_2Te , dont les modes de préparation sont connus depuis des décennies, ont fait l'objet de nombreuses études récemment, en raison de leurs nombreuses applications mais aussi de leurs étonnantes propriétés physiques.⁸² Le sulfure d'argent, sous forme de particules, est ainsi un élément de base dans le processus de fabrication de matériaux optoélectroniques et thermoélectriques, utilisés comme photosensibilisateurs pour des applications photographiques.⁸³ A basse température, le sulfure d'argent se présente sous la structure monoclinique ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$) appelée acanthite.⁸⁴ Cette phase est stable jusqu'à la température de 177 °C, à laquelle s'effectue une transition de phase pour former une phase $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (argentite) de structure cubique.^{85,86} Les propriétés optiques de l'acanthite dans les domaines des films minces et des nanocristaux trouvent un intérêt tout particulier dans la fabrication d'objets photographiques ou de détection de photons en proche infrarouge.⁸⁷⁻⁸⁹ Le sélénure d'argent et le tellure d'argent présentent eux aussi respectivement une et deux transitions de phase entre la température de fusion et le point d'ébullition.

D'autres études ont montré un comportement inattendu de la conductivité électronique σ_e dans le cas du sulfure d'argent Ag_2S et du sélénure d'argent Ag_2Se à l'état liquide. En effet, un liquide semi-conducteur est caractérisé par la décroissance de sa conductivité électronique en fonction de la composition en atteignant un minimum d'environ $500 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ près de la composition stœchiométrique. De plus, la dérivée de σ_e par rapport à la température est positive et atteint un maximum à une composition correspondant au minimum de σ_e .^{90,91} Or lorsque l'on se situe à une composition proche de la stœchiométrie, c'est-à-dire dans les alliages de type $\text{Ag}_{1-x}\text{S}_x$ et $\text{Ag}_{1-x}\text{Se}_x$, σ_e décroît lentement quand x augmente jusqu'à atteindre la valeur $x = 0,32$ pour ensuite brutalement augmenter et former un pic étroit pour les valeurs $\sigma_e = 250 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\sigma_e = 450 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour respectivement Ag_2S et Ag_2Se (voir **Figure 2.1** pour le cas de Ag_2Se).^{92,93} On

remarquera que le comportement classique pour un liquide semi-conducteur réapparaît lorsque la température est portée à 1200 °C, c'est-à-dire que le pic de σ_e disparaît, et que $d\sigma_e/dT$ devient positive quelle que soit la valeur de x . Il est cependant à noter que tous les chalcogénures d'argent ne se comportent pas tous de la sorte, puisque la conductivité électronique du tellure d'argent Ag_2Te évolue comme dans les liquides semi-conducteurs dits classiques (voir **Figure 2.2**).⁹⁴

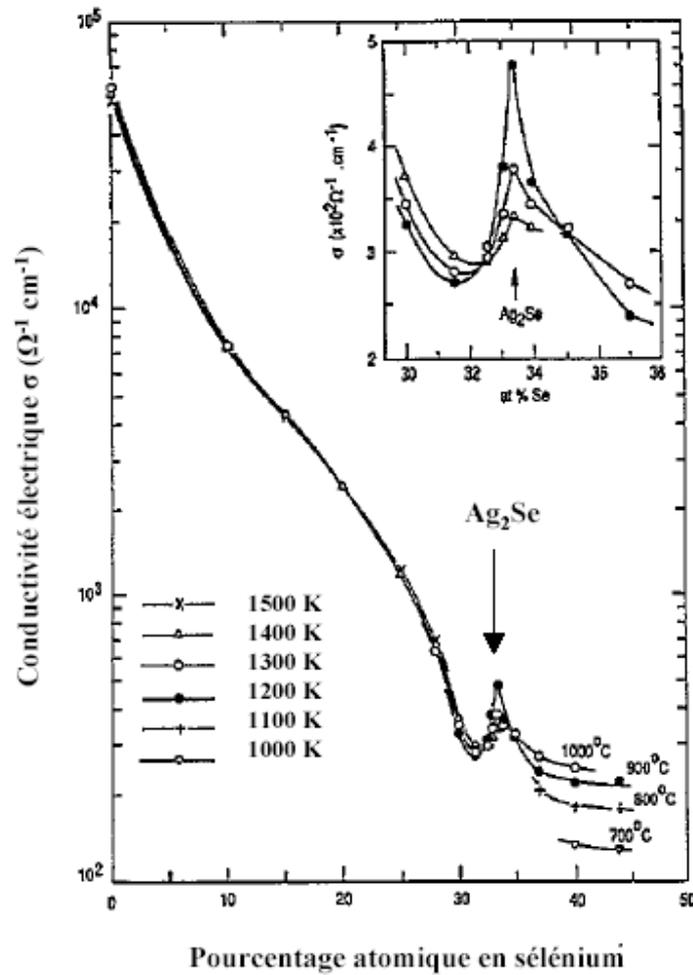


Figure 2.1. Conductivité de $\text{Ag}_{1-x}\text{Se}_x$ liquide en fonction de la composition et de la température.⁹³

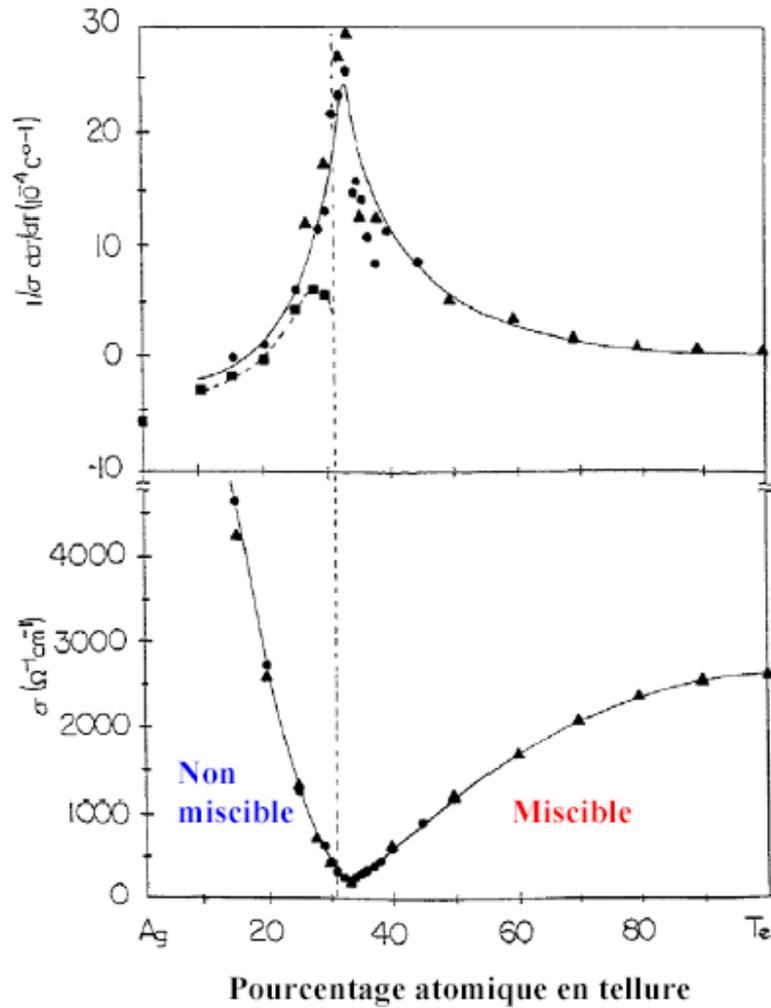


Figure 2.2. Mesures de σ et de $1/\sigma d\sigma/dT$ pour le système Ag-Te à l'état liquide.⁹⁴

I.2 Notion de superionicté

Un exemple typique de solide ionique « normal » est le chlorure de sodium NaCl. A la température ambiante NaCl possède une conductivité ionique $\sigma_i < \sim 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. σ_i augmente régulièrement jusqu'à une valeur de $\sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour une température de 1074 K, soit juste avant le point de fusion de NaCl. Puis au moment de la fusion σ_i gagne 5 ordres de grandeur pour atteindre une valeur de $3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.⁹⁵ Faraday fut le premier à observer des composés présentant des valeurs exceptionnellement élevées de conductivité

ionique dans l'état solide, dans le cas du fluorure de plomb.⁹⁶ Outre β -PbF₂, AgI possède également un caractère superionique à 420 K, soit bien avant la température de fusion (829 K).⁹⁷ Une des applications les plus importantes des conducteurs superioniques est en tant qu'électrolyte dans des batteries, d'où leur surnom d'« électrolytes solides ». Leurs principaux avantages en comparaison avec les électrolytes liquides sont une durée de vie plus longue, une densité d'énergie plus élevée, une absence de fuite, etc... Ainsi les conducteurs superioniques sont particulièrement adaptés pour les batteries compactes utilisées dans les téléphones cellulaires ou encore les ordinateurs portables.⁹⁸

Dans les cas les plus simples, la conductivité ionique peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma_i = nZ\mu$$

avec n la concentration en ions mobiles, portant une charge Z et ayant une mobilité μ . Pour un conducteur superionique tel que α -AgI $\sigma_i \sim 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $n \sim \frac{1}{2}$ alors que pour un conducteur ionique dit « normal » $\sigma_i \sim 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $n \sim 10^{-4}$. Nous sommes ainsi en droit de nous demander quelles sont les caractéristiques qui peuvent avoir une influence sur l'obtention d'une phase superionique. Des paramètres tels que la concentration en ions mobiles (l'augmentation de n entraîne l'augmentation de σ_i) la structure du sous-réseau (par la présence de nombreux sites intersiticiels inoccupés qui vont augmenter le comportement superionique), la polarisabilité ionique, le caractère liant (la coexistence de liaisons ioniques et covalentes semblent être un paramètre favorisant la superionicité en permettant aux ions mobiles une stabilité quelle que soit la coordination durant le processus de diffusion), la charge ionique et le rayon ionique.⁹⁹ Concernant ce dernier point, nous pouvons cependant remarquer que le rayon ionique de l'argent est comparable à celui du sodium ($r_{\text{Ag}^+} = 1,00 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Na}^+} = 0,99 \text{ \AA}$), alors que NaI ne présente pas de phase superionique contrairement à AgI. En fait il faut considérer que les paramètres énumérés précédemment sont interdépendants.

Des études réalisées sur le sélénure de soufre et le sélénure d'argent à l'état de liquides semi-conducteurs ont montré un comportement inhabituel pour des liquides. En effet, la dépendance en température de la conductivité est négative dans chacun des cas.⁹⁰ En reportant la conductivité en fonction de la température et de la composition on observe un maximum local de la conductivité à la composition stœchiométrique dans le cas de Ag₂S⁹² et Ag₂Se⁹³ mais pas dans le cas de Ag₂Te.⁹⁴ Ce pic d'intensité est

fortement dépendant de la température et est maximal lorsque l'on se rapproche de la température de fusion.

Il a été suggéré que cette augmentation de la mobilité des espèces chargées serait liée à des changements dans la structure ou bien elle serait due aux interactions entre les porteurs de charge et les ions mobiles, sachant que les chalcogénures d'argent présentent des phases superioniques à haute température, en-dessous de la température de fusion. Le fait que le comportement de la conductivité en fonction de la température et de la composition soit si différent entre Ag_2Se et Ag_2Te réside dans les propriétés différentes de ces deux composés. Ainsi, Ag_2Se ne présente qu'une seule phase superionique, dans laquelle les ions Se^{2-} forment un sous-réseau cubique face centrée (CFC).^{99,100}

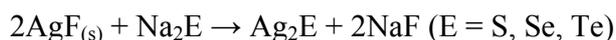
II – Différentes méthodes de synthèse de chalcogénures d'argent

II.1 Réaction dans l'ammoniaque liquide

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des chalcogénures de métaux de transition, et la plupart exigent des températures de réaction élevées, ceci afin de favoriser la combinaison des éléments. Cependant, il a été montré que des réactions mettant en jeu les éléments chalcogènes et métaux étaient possibles à température ambiante, à condition de se trouver dans un « solvant ». Henshaw *et al.* ont ainsi proposé de faire réagir les chalcogènes (S, Se, Te) avec divers métaux (Ca, Sr, Ba, Eu, Yb, Ni, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb) à température ambiante dans l'ammoniaque liquide (NH_4OH).¹⁰¹ Le protocole suivi est le même quels que soient les éléments mis en jeu : les quantités appropriées de chalcogène et de métal sont ajoutées à 10 cm^3 d'ammoniaque liquide à $-77 \text{ }^\circ\text{C}$ dans des tubes de type Schlenk à larges parois, scellés, puis ramenés à température ambiante, et agités magnétiquement pendant environ 15 heures pour des composés du type MS avec $\text{M} = \text{Ni, Cu, Zn, Cd, Hg et Sn}$. Cependant, les réactions entre les métaux et le sélénium ou le tellure nécessitent un temps de réaction plus long (entre 48 et 52 heures) : en effet, contrairement aux solutions de sulfures, il semble qu'aucun des éléments ne soit soluble dans l'ammoniaque. Nous pouvons penser que l'ammoniaque

agit à la fois comme milieu de transport des espèces réactives induisant la combinaison des éléments, mais aussi comme agent « nettoyeur » de surface, en éliminant les couches d'oxydes présentes à la surface des métaux et qui peuvent empêcher la réaction.¹⁰² Ce rôle particulier de l'ammoniaque (et qui sera également rencontré dans le paragraphe II.3 avec la *n*-butylamine) est corroboré par le fait que la réaction entre des métaux comme l'argent et les chalcogènes dans des solvants comme l'eau, le tétrahydrofurane (THF), l'acétone, le dichlorométhane et le sulfure de carbone CS₂ ne conduit pas à la formation de chalcogénures d'argent.¹⁰² Alors que certains matériaux formés étaient amorphes avant d'être traités thermiquement (250-300 °C pendant 2 heures), les composés de type chalcogénures d'argent sont cristallins immédiatement après la réaction. De plus, si la réaction entre l'argent et le tellure donne Ag₂Te en majorité, un sous-produit est également obtenu (Ag₇Te₄ entre 5 et 10% en masse), contrairement à Ag₂Se qui est l'unique produit de réaction.

Le même groupe de chercheurs de l'University College de Londres a adapté la méthode dite de métathèse à l'état solide avec l'ammoniaque comme milieu réactionnel.^{103,104} Les éléments (métal et chalcogène) ne sont plus mis en contact directement dans l'ammoniaque, mais un halogénure d'argent réagit avec un chalcogénure de sodium, la force de la réaction étant alors dirigée par la formation d'un sel :¹⁰⁵



Le produit obtenu est un agrégat d'une taille variant entre 1 et 5 μm, formé de particules sphériques de chalcogénure d'argent ayant un diamètre légèrement inférieur à 50 nm. Des expériences complémentaires ont été menées dans d'autres solvants tels que le toluène, le benzène et le THF, mais l'ammoniaque liquide est le seul pour lequel la réaction de métathèse s'effectue à température ambiante.

II.2 Synthèse à l'aide des ultrasons

Une autre méthode de réaction en solution et à température ambiante met en jeu les ultrasons. L'irradiation par ultrasons diffère des autres sources d'énergie comme la chaleur, la lumière ou l'ionisation par sa durée, ainsi que par la pression et l'énergie appliquée par molécule. La sonochimie dérive essentiellement du phénomène de cavitation acoustique, à savoir la formation, la croissance et finalement l'implosion de bulles dans un liquide.¹⁰⁶⁻¹¹² Suslick *et al.* ont en particulier montré la présence de deux zones distinctes lors de l'irradiation sonochimique d'un liquide : une correspondant à une phase gazeuse résultant de l'effondrement de l'intérieur de la gouttelette formée, et la seconde étant une fine couche de liquide entourant cette cavité. De plus, la température de la phase gazeuse et de la phase liquide ont été évaluées à environ 5200 et 1900 K respectivement.^{113,114}

A partir de ces observations, les ultrasons sont devenus un outil important dans les réactions chimiques de type liquide-solide ; en particulier il a été observé que la vitesse d'intercalation de composés organiques et organométalliques dans divers oxydes et sulfures inorganiques solides est augmentée jusqu'à 200 fois grâce à l'irradiation ultrasonique.^{111,112}

Les chalcogénures ont ainsi été synthétisés par irradiation ultrasonique. Ohtani *et al.* ont obtenu des particules de sulfures et de séléniures de cuivre, ainsi que de séléniure d'argent en mélangeant simplement les éléments sous forme de poudre, dans un solvant hydrocarboné, le méthanol apparaissant comme étant le plus approprié.¹¹⁵ Le mélange est ensuite mis dans une cuve à ultrasons à la température ambiante, et soumis à une irradiation de 28 kHz pendant 4 heures. Il est admis que les ultrasons ne sont pas entièrement responsables de la réaction chimique entre les métaux et le sélénium, mais ils jouent un rôle décisif quant à la vitesse de réaction.¹¹⁵ Il est cependant à noter qu'à la fois la taille et l'inhomogénéité en taille des particules obtenues par cette méthode sont largement insatisfaisantes. Suivant un protocole légèrement différent, Li *et al.* sont parvenus à atteindre des tailles beaucoup plus petites (entre 30 et 150 nm) et une meilleure monodispersité en taille.^{116,117} Tout d'abord le solvant utilisé est l'éthylènediamine, et le sélénium est mis à réagir non pas avec l'argent mais avec du

nitrate d'argent AgNO_3 . Dans ce cas, le système réactionnel est hétérogène, et il a été montré que trois régions différentes sont formées durant une réaction sonochimique hétérogène.¹¹³ Tout d'abord la phase gazeuse intérieure, créée lors de l'effondrement de la bulle, où règnent une pression de plusieurs centaines d'atmosphères et une température de plusieurs milliers de degrés. Ensuite la région interfaciale où la température est moins élevée, mais l'est suffisamment pour induire une réaction sonochimique. Enfin, la troisième région est le milieu réactionnel qui est lui à la température ambiante. Dans le cas du tellure d'argent Ag_2Te , le produit obtenu est de forme sphérique, avec un diamètre moyen de 20 nm.¹¹⁷ Les ions Ag^+ forment le complexe noté $[\text{Ag}(\text{en})]^+$ dans l'éthylènediamine, dont la constante de stabilité k élevée tend à réduire la croissance des particules :

$$k = \frac{[\text{Ag}(\text{en})_2]}{[\text{Ag}][\text{en}]^2} = 10^{7,7} \quad (2.1)$$

La viscosité a également un rôle prépondérant quant à la croissance des particules. Durant leur formation, la compétition entre la croissance et la nucléation est partiellement contrôlée par la diffusion.¹¹⁷ Dans le cas d'une viscosité importante la vitesse de diffusion est faible et les chalcogénures d'argent peuvent former de nouveaux nuclei. Ainsi le choix de l'éthylènediamine qui possède une viscosité relativement élevée comparée, par exemple, à l'éthanol (1,54 mPa/s contre 1,06 mPa/s à 25 °C) se justifie, la vitesse de diffusion étant largement diminuée.

II.3 Réaction métal-métal

Alors que la plupart des méthodes de synthèse permettant d'obtenir des chalcogénures d'argent requièrent des températures de réaction élevées, Dusastre *et al.* ont proposé une méthode très simple dans laquelle de l'argent et du sélénium, tous les deux sous forme métallique, sont mélangés en quantités stœchiométriques dans la *n*-butylamine, à température ambiante.¹¹⁸ Cette synthèse a ainsi été effectuée avec des

métaux comme l'argent Ag, le plomb Pb, le cuivre Cu et le mercure Hg réagissant avec le soufre S, le sélénium Se et le tellure Te. Dans le cas du séléniure d'argent, les particules obtenues par cette méthode ont une taille d'environ 128 nm avec une relativement bonne monodispersité (**Figure 2.3**).

L'argent et le sélénium réagissent pendant 48 heures dans 20 cm³ de *n*-butylamine dans les proportions proposées dans le **tableau 2.1** selon la réaction suivante :

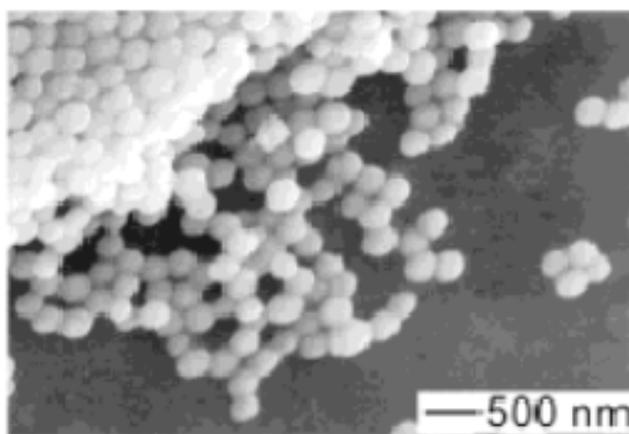


Figure 2.3. Cliché TEM de particules de Ag₂Se obtenues par la méthode de synthèse métal-métal dans la *n*-butylamine. La distribution de taille de ces particules est étroite et centrée sur 128 nm.

<i>Métal</i>	<i>Rapport molaire</i>	<i>Nombre de mole</i>	<i>Masse (g)</i>
Ag	2	6,12 10 ⁻³	0,660
Se	1	3,06 10 ⁻³	0,242

Tableau 2.1. Données expérimentales utilisées lors de la synthèse de particules de Ag₂Se par la méthode métal-métal. La réaction est effectuée pendant 48 heures dans 20 cm³ de *n*-butylamine.

Après réaction, le produit obtenu, sous forme de poudre noire, est lavé plusieurs fois à l'acétone puis à l'eau déionisée afin d'éliminer le solvant. Il est finalement séché sous vide. Le rendement obtenu est de 90%, ce qui est conforme avec la valeur trouvée dans la littérature.¹¹⁸ Outre la microscopie électronique à transmission (TEM), le produit est caractérisé par diffraction de rayons X à haute énergie (**Figure 2.4**).

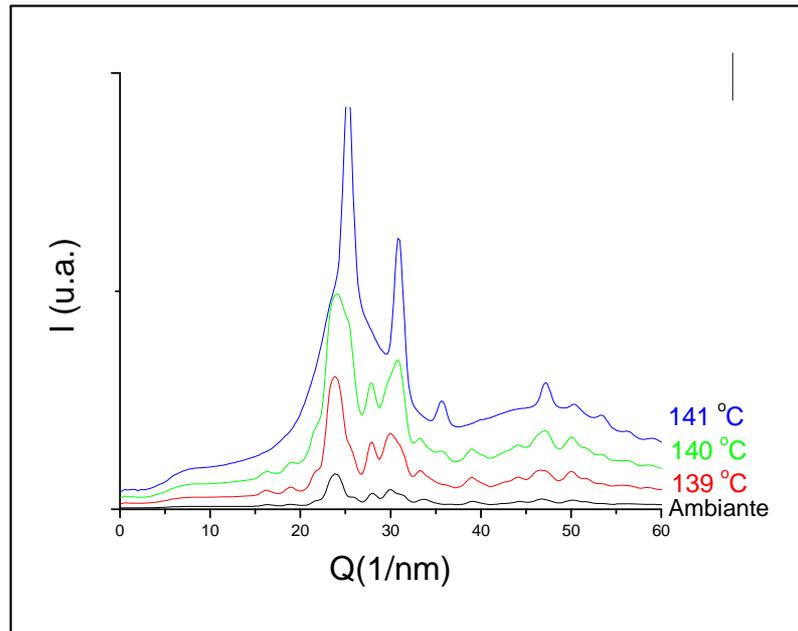


Figure 2.4. Diffraction des rayons X des particules de Ag_2Se à différentes températures.

A température ambiante, nous retrouvons les pics caractéristiques de la phase basse-température $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$, appelée également naumannite. En élevant la température de l'ambiante jusqu'à environ 200 °C, nous apercevons que la température de transition de phase $\beta\text{-}\alpha$ se situe à environ 140 °C, formant alors la phase haute-température $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ (**Tableau 2.2**).

$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$			$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$		
$Q \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$d \text{ (Å)}$	hkl	$Q \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$d \text{ (Å)}$	hkl
23,9	2,629	112	25,3	2,483	200
27,9	2,252	031	30,9	2,033	211
30,0	2,094	113			

Tableau 2.2. Valeurs des indices de Miller hkl correspondants aux principaux pics observés lors de la diffraction des rayons X de particules de séléniure d'argent de 128 nm de diamètre, à respectivement basse ($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$) et haute ($\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$) température.

L'avantage de cette méthode est de pouvoir obtenir des particules sphériques monodisperses en taille, la synthèse ne faisant intervenir que deux réactifs, en l'occurrence les deux métaux argent et sélénium, à température ambiante. Malgré l'apparente simplicité de la réaction, le rôle exact de la *n*-butylamine reste largement incompris. Une hypothèse avancée donne à cette amine un rôle d'activateur du métal ou de la surface du chalcogénure, induisant un bon contact entre les espèces en présence. Il semble néanmoins que la réaction entre Ag et Se soit de type solide-solide essentiellement.

II.4 Méthode de double-microémulsion

Un des challenges lors de la synthèse de particules, et dans notre cas de particules de séléniure d'argent, est de diminuer leur taille afin d'atteindre l'échelle nanoscopique. Se pose alors le problème de la polydispersité, qui généralement tend à augmenter quand le diamètre des particules diminue. A ce problème se greffe également celui de l'agrégation, beaucoup plus importante pour les petites échelles.

Une méthode permettant d'atteindre de très petites échelles (diamètre inférieur à 10 nm) est la méthode de synthèse dite par micelle inverse, également appelée méthode de double microémulsion. Elle consiste en l'addition de deux émulsions, l'une contenant

les ions Ag^+ et l'autre les ions Se^{2-} (**Figure 2.5**). Cette méthode a déjà permis d'obtenir des particules de iodure d'argent AgI pouvant avoir des diamètres de 4 à 240 nm.¹¹⁹ Le problème rencontré alors avait été une forte polydispersité en taille des particules.



Figure 2.5. Schéma illustrant la méthode de double microémulsion pour obtenir des nanoparticules d'Ag₂Se.

Nous avons appliqué cette méthode pour la synthèse de nanoparticules de Ag₂Se. La taille des particules est régie par le rapport w des concentrations en eau et en tensioactif en utilisant le système ternaire tensioactif /solvant organique/eau :

$$w = \frac{[eau]}{[tensioactif]}$$

où le tensioactif est le sodium bis(2-ethylhexyl) sulfocinate (AOT) (**Figure 2.6**) et le solvant organique est le *n*-heptane.¹²⁰ Nous utilisons ce système car d'une part l'AOT est très soluble dans un grand nombre de solvants organiques, en particulier les

hydrocarbures comme l'heptane, et d'autre part, par addition d'eau, il donne une vaste phase appelée L_2 , caractérisant la formation de micelles inverses.

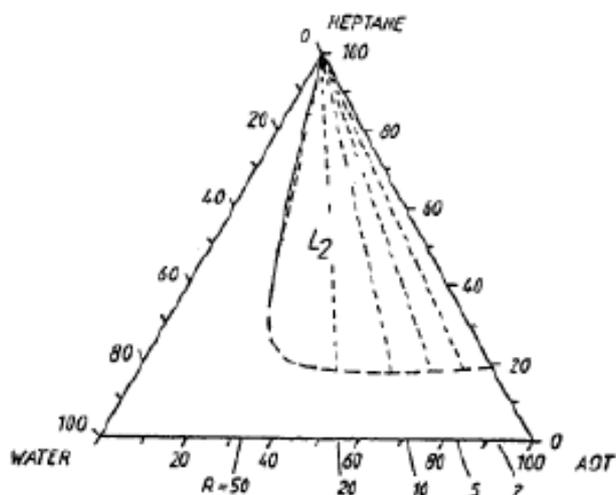


Figure 2.6. Système ternaire AOT/*n*-heptane/eau. Le rapport molaire [eau]/[AOT] habituellement noté w est ici appelé R . La structure de l'AOT est présentée à côté du diagramme.¹²⁰

Comme il est précisé dans l'article de référence de Rouvière *et al.* « une solution homogène d'AOT, d'hydrocarbure et d'eau solubilisée est comparable à une microémulsion du type « eau-dans-huile », mais son étude est plus simple, car elle n'a pas besoin d'un co-tensioactif tel un alcool pour solubiliser des quantités importantes d'eau. »¹²⁰ La structure-même de l'AOT fait de celui-ci un tensioactif de choix avec ces deux chaînes alkyles hydrophobes et sa tête sulfonate hydrophile. Cette structure particulière favorise ainsi la solubilisation de l'eau par formation de micelles inverses, les groupements sulfonate ($\text{Na}^+, \text{SO}_3^{2-}$) formant avec l'eau le cœur, alors que les chaînes hydrocarbonées sont orientées vers l'extérieur de la micelle, c'est-à-dire vers le solvant organique (**Figure 2.7**).

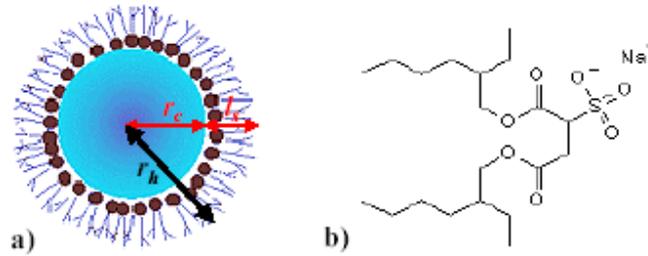


Figure 2.7. a) Modèle de micelle inverse formée par l'eau et l'AOT dans le *n*-heptane. Le rayon hydrodynamique r_h correspond au rayon de la gouttelette d'eau r_c auquel est ajouté l'épaisseur de molécules de tensioactif l_s ; b) molécules d'AOT : les groupements sulfonates (Na^+ , SO_3^-) hydrophiles forment le cœur de la micelle avec l'eau.

La dépendance entre la taille des particules et w a été explicitée par Eastoe *et al.* dans la relation linéaire suivante :¹²¹

$$r_h = 0,18w + 1,5 \quad (2.2)$$

r_h est le rayon hydrodynamique des gouttelettes et correspond au rayon de la gouttelette d'eau r_c auquel on ajoute la couche l_s formée par les molécules de tensioactif. Concernant Ag_2Se , une méthode voisine a été utilisée pour obtenir des nanocristaux colloïdaux.¹²²

III – Magnétorésistance

III.1 Généralités

L'effet de magnétorésistance peut être défini comme le changement relatif de la résistivité électrique spécifique dans un champ magnétique homogène. Il est commun d'écrire cet effet sous la forme :

$$MR = \frac{[\rho(B) - \rho(B=0)]}{\rho(B=0)} \quad (2.3)$$

où MR est l'effet de magnétorésistance, B le champ magnétique et ρ la résistivité électrique.^{123,124} Les dispositifs sensibles à la magnétorésistance présentent un intérêt grandissant de la part du monde industriel, ceci en raison de nombreuses applications comme dans le domaine des sondes magnétiques ou encore dans celui des têtes de lecture. Ainsi les matériaux magnétorésistants sont récemment devenus un sujet de recherche prolifique dans les domaines de la physique de l'état solide et la science des matériaux.¹²⁵⁻¹²⁷

La magnétorésistance dite ordinaire (généralement notée OMR) est causée par la force de Lorentz s'appliquant sur les porteurs de charge électronique et est habituellement trop faible pour la plupart des applications. Néanmoins une brève explication de cet effet est nécessaire pour pouvoir appréhender les phénomènes de magnétorésistance dites « géante » ou « colossale » dont les effets sont suffisamment importants, et qui seront développés dans le paragraphe suivant. Dans le cas de semi-conducteurs non-stœchiométriques la OMR est décrite par le modèle dit à deux bandes, et son effet peut être calculé suivant l'équation 2.4.¹²⁸

$$MR = \frac{\frac{\sigma_e \sigma_h}{e_0^2} \left(\frac{\sigma_h}{n_h} + \frac{\sigma_e}{n_e} \right)^2 B^2}{(\sigma_e + \sigma_h)^2 + \left(\frac{\sigma_e \sigma_h}{e_0} \right)^2 \left(\frac{1}{n_e} - \frac{1}{n_h} \right)^2 B^2} \times 100\% \quad (2.4)$$

Avec σ_e et σ_h respectivement les conductivités partielles des électrons et des trous, qui peuvent être définies en fonction respectivement de leurs mobilités u_e et u_h , et de leurs densités n_e et n_h telles que :

$$\sigma_e = - e_0 n_e u_e \quad (2.5)$$

et

$$\sigma_h = - e_0 n_h u_h \quad (2.6)$$

De plus, en introduisant la densité de porteur de charge normalisée α_e et le rapport de mobilité ψ_e , l'équation 2.4 se réécrit :

$$MR = \frac{\psi_e(\psi_e + 1)^2 \alpha_e^2 B^2}{\frac{1}{u_h} (1 + \psi_e \alpha_e^2) + \psi_e^2 (\alpha_e - 1)^2 B^2} \times 100\% \quad (2.7)$$

Grâce à cette équation, il est possible de déterminer la magnétorésistance en fonction de α_e et ψ_e (avec $\psi_e = -u_e/u_h$). Ainsi, en utilisant les mobilités déterminées par Junod pour une température $T = 100$ °C dans le cas du sélénure d'argent en composition non-stœchiométrique ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$), à savoir $u_e = 0,2 \text{ m}^2/\text{Vs}$ et $u_h = 5 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{Vs}$, Janek *et al.* ont calculé l'effet de magnétorésistance ordinaire, représenté dans les **Figures 2.8** et **2.9**.¹²⁹

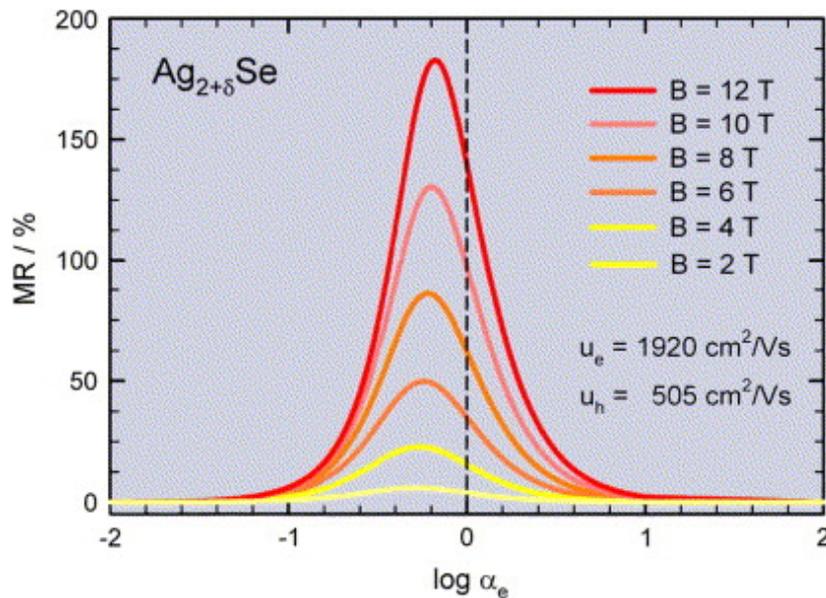


Figure 2.8. Effet de magnétorésistance ordinaire de $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ calculé en fonction de la composition en sélénium.¹²⁸

Nous pouvons remarquer que le maximum de l'effet d'OMR se situe à proximité du point stœchiométrique, mais décalé vers la composition déficitaire en argent (**Figure**

2.8). De plus, la **figure 2.9** montre que cet effet ne présente aucune saturation, même pour des champs magnétiques intenses.

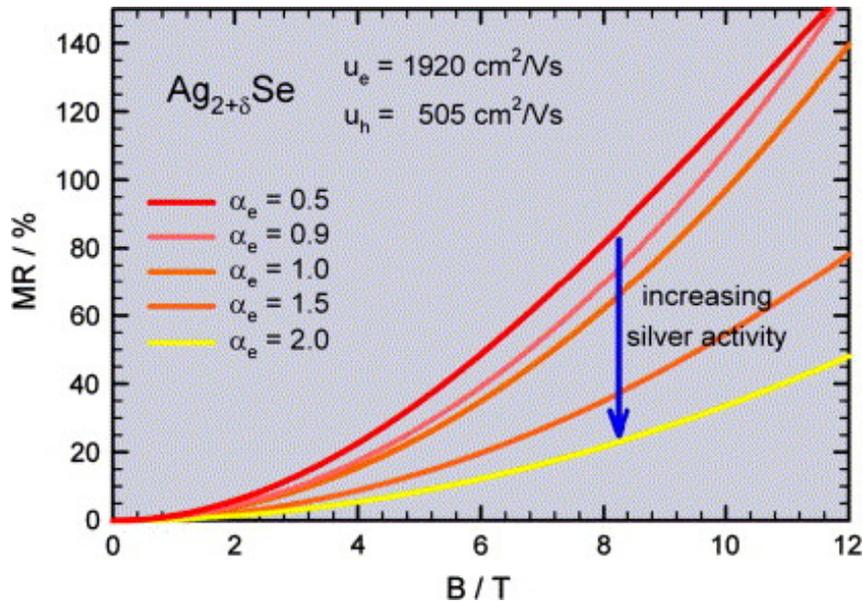


Figure 2.9. Effet de la magnétorésistance ordinaire de $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ en fonction du champ magnétique.¹²⁸

III.2 Très grande magnétorésistance de $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ et $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les composés « légèrement » non-stoechiométriques de sélénure d'argent (de même que le tellure d'argent) présentent une réponse très particulière lors de l'application de champs magnétiques très intenses. Ainsi, un très faible excès d'argent, de l'ordre de 0,01 %, exacerbe la sensibilité de ces semi-conducteurs à faible gap aux champs magnétiques externes. Le phénomène le plus remarquable est certainement que cette réponse est quasi-linéaire, que ce soit dans les domaines de champs magnétiques les plus faibles, de l'ordre de quelques centièmes de Tesla, jusqu'à des champs aussi intenses que 55 Teslas environ (**Figures 2.10 et 2.11**).¹³⁰⁻¹³²

L'interprétation de ces résultats étonnants et remarquables est encore aujourd'hui sujette à controverse.¹³³ Une explication, soumise par Abrikosov (Prix Nobel de Physique en 2003) très récemment, suppose que les échantillons préparés sont hautement inhomogènes, et ainsi de petites régions avec une forte concentration en atomes d'argent se forment. De ce fait, il existe une zone à plus forte concentration en électrons, entourée par des zones à beaucoup plus faibles concentrations en électrons. Cette situation entraîne alors la formation de clusters métalliques.¹³⁴

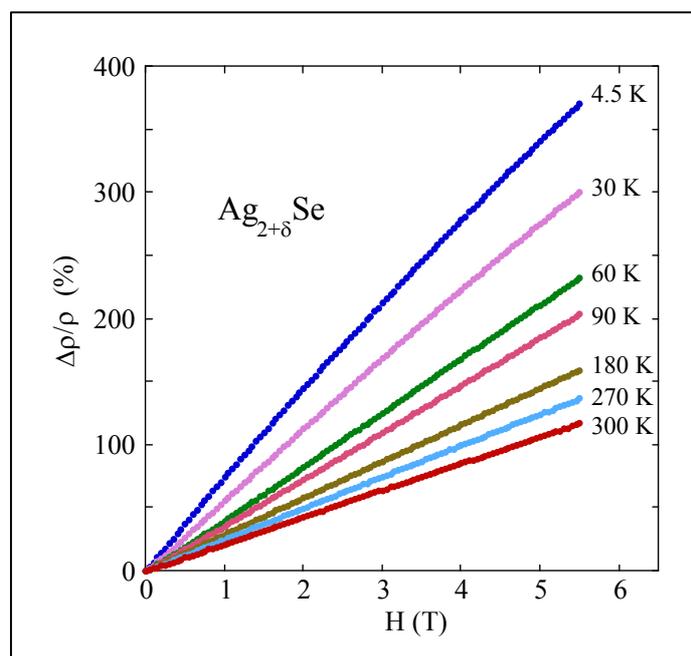


Figure 2.10. Magnétorésistance de $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ en fonction du champ magnétique H , mesurée pour différentes températures ($T = 4,5, 30, 60, 90, 180, 270$ et 300 K).¹³⁰

Il a également été proposé que le comportement magnétique anormal de $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ soit lié à l'inclusion d'une phase α minoritaire, de structure cubique et stable à haute température ($T > 139$ °C) dans une phase β de structure orthorhombique, stable quant à elle à basse température. Dû à un accroissement de la mobilité des ions Ag^+ un désordre apparaît, et crée ce que Junod a appelé des « queues » dans les bandes de valence et de conduction.¹³⁵ Les bandes se recouvrent pour donner ainsi un composé métallique (dans le cas de Ag_2Se).

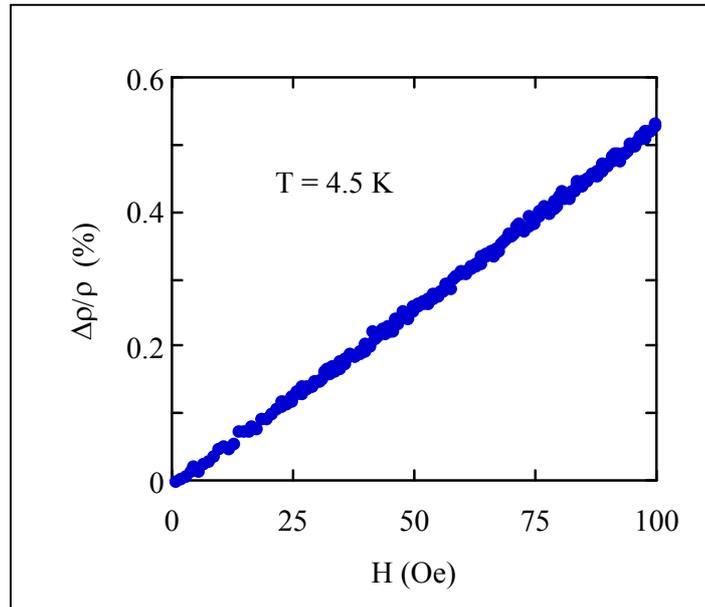


Figure 2.11. Quasi-linéarité de la magnétorésistance de $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ pour de faibles champs magnétiques avec H allant de 0 Oe jusqu'à des valeurs proches de 100 Oe ($1 \text{ Oe} = 10^{-4} \text{ T}$).

Enfin, certaines propositions qu'Abrikosov qualifie lui-même d'« inhabituelles » ont été utilisées pour tenter d'interpréter ces résultats surprenants. Il a ainsi suggéré la disparition du gap de la bande semi-conductrice dans les champs magnétiques faibles ou intenses, avec une dispersion d'énergie d'impulsion.¹³⁶ Il propose alors d'appeler ce phénomène inhabituel de magnétorésistance la magnétorésistance quantique, en référence au fait qu'à travers ce modèle les conditions quantiques persistent à de faibles champs magnétiques et à de hautes températures.^{136,137}

III.3 Magnétorésistances colossale et géante

Il est tentant de faire un parallèle entre la très grande magnétorésistance que nous venons de décrire et qui concerne en particulier $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ et $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ et la magnétorésistance dite colossale, rencontrée dans le cas de composés de type manganite pérovskites.¹³⁸⁻¹⁴⁰ Xu *et al.* ont ainsi comparé la magnétorésistance normalisée des chalcogénures d'argent non-stœchiométriques ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ et $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$) avec l'oxyde de

formule $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ qui présente une magnétorésistance colossale à basse température (**Figure 2.12**).^{40,141}

Alors que dans le cas de $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ la magnétorésistance normalisée change rapidement aux alentours de 250 K, celle-ci adopte une évolution linéaire en fonction de la température. Cette différence est en particulier due au fait que dans le cas des composés du type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ une brusque chute de la résistivité $\rho(T)$ est provoquée par la transition paramagnétique-ferromagnétique, alors que l'état fondamental, pour des valeurs de $x \approx 0,2-0,4$ est ferromagnétique.¹⁴¹ Il a été montré que ce comportement est généralement expliqué par la théorie dite de double-échange basée sur l'échange électronique entre les ions Mn^{+3} et Mn^{+4} mais celui-ci n'est pas suffisant pour expliquer cette magnétorésistance.^{142,143} Il est désormais admis qu'elle est liée à la formation de polarons de réseau dans l'état paramagnétique, et a été appelée magnétorésistance colossale, pour la distinguer de la magnétorésistance dite géante.¹⁴⁴

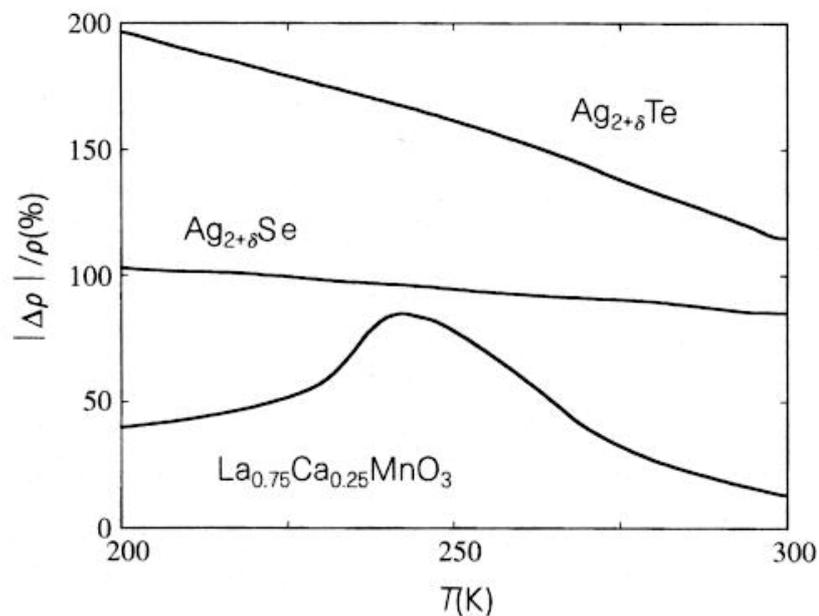


Figure 2.12. Comparaison de la magnétorésistance de chalcogénures d'argent et d'un composé présentant une magnétorésistance colossale.¹³⁰

Cette dernière a été découverte en 1988 dans des systèmes multicouches Fe/Cr.¹⁴⁵ Dans ce cas, la brusque chute de résistivité apparaît lorsqu'un champ magnétique est appliqué et aligne les magnétisations dans les couches magnétiques, alors que leur

alignement est initialement antiferromagnétique.¹⁴⁶ Différents modèles appelés semi-classiques et quantiques expliquent ce phénomène. Cependant seuls les seconds parviennent à décrire à la fois le rapport de magnéto-résistance et la valeur absolue de la résistivité.¹⁴⁷

Chapitre III

*Confinement : Séléniure d'argent et hydrogène dans
la silice et les nanostructures carbonées.*

I – Séléniure d'argent dans la silice mésoporeuse

I.1 – Introduction

Le confinement de semi-conducteurs dans une matrice poreuse est un moyen efficace d'obtenir des matériaux nanostructurés composites aux propriétés originales, qui peuvent présenter des différences assez importantes de celles du semi-conducteur ainsi que celles du support. En particulier, le sélénium, présentant des propriétés optoélectroniques, a été incorporé dans des silicalites tels que les zéolithes qui sont des aluminosilicates cristallins contenant des pores et des cavités de dimension moléculaire.¹⁴⁸ Ces zéolithes possèdent des réseaux de canaux et cavités d'une taille variant de 3 à 15 Å, créant un labyrinthe nanoscopique. L'intérêt de l'encapsulation du sélénium dans les zéolithes réside dans le fait que des particules à base de sélénium telles que Se, RbSe et CsSe sont confinées dans les cavités, de nouvelles structures de plus en plus désordonnées apparaissent.^{149,150}

Cependant, dans le but d'avoir un réseau de pores ordonnés et de taille contrôlée, la silice mésoporeuse est d'une grande importance. En effet, il est possible d'obtenir des matrices ayant des pores avec des diamètres allant de 20 Å, dans le cas de la silice de type MCM-41 par exemple, jusqu'à une centaine d'angströms pour la silice de type SBA-15.

Dans l'étude présentée ci-après, nous nous sommes intéressés au confinement du séléniure d'argent (Ag_2Se), dont les propriétés tout à fait particulières ont été développées dans le chapitre II, dans les pores de la silice mésoporeuse.¹⁵¹ Le but de cette étude est de constater en particulier si le confinement a un effet sur la température de transition de phase observée entre les phases solides β (basse température) et α (haute température). Cette transition est très importante puisqu'elle détermine le passage du séléniure d'argent vers une phase superionique (voir Chapitre II, paragraphe I.2). Curieusement, la valeur de la température de transition β - α (notée $T_{\beta\alpha}$) varie considérablement dans le cas de Ag_2Se « bulk » selon les études publiées, puisque sont reportées des valeurs allant de 127 °C jusqu'à 143 °C !^{152,153} Or comme nous l'avons précédemment noté dans le Chapitre II,

paragraphe II.3, la température de transition de phase que nous avons déterminé en utilisant la diffraction des rayons X se situe à $139,0 \pm 0,5$ °C.

I.2 – Silice mésoporeuse de type SBA-15

I.2.1 – Choix de SBA-15

Le choix de ce type de silice au lieu de la MCM-41, plus familière quand vient le choix d'un matériau mésoporeux, provient du fait que les parois des SBA-15 sont plus stables que dans le cas de MCM-41, et surtout les SBA présentent des microporosités entre les canaux mésoscopiques.¹⁵⁴ Cela suppose donc l'existence de zones supplémentaires, et de taille différente, de confinement éventuel.

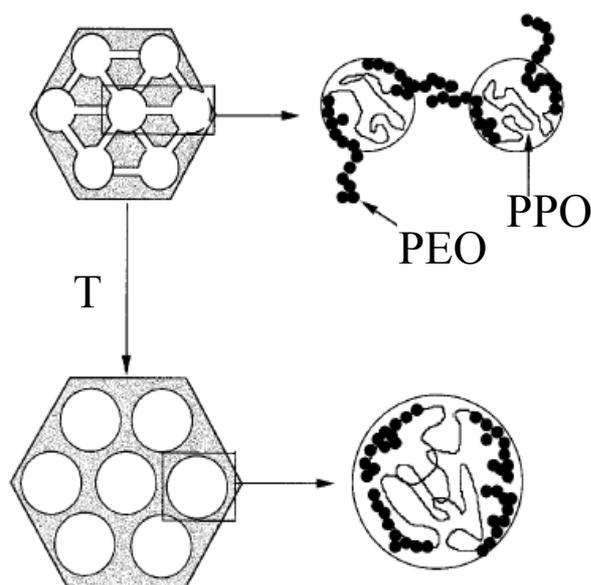


Figure 3.1. En faisant varier la taille des blocs de PPO et de PEO il est possible de faire varier le diamètre d'ouverture des pores de la silice mésoporeuse de type SBA-15. De plus en élevant la température de synthèse la microporosité disparaît et les pores sont plus larges.

Dans nos expériences, nous allons utiliser différentes porosités, c'est-à-dire qu'en jouant sur le « gabarit », utilisé comme agent de porosité, nous modulons le diamètre d'ouverture des pores. Ce gabarit est en fait un copolymère tribloc poly (oxyde d'éthylène)-poly (oxyde de propylène)-poly (oxyde d'éthylène) (notés $EO_xPO_yEO_x$). Ainsi en faisant varier la taille des blocs il est possible de faire varier la taille des pores, comme schématisé sur la **figure 3.1**.¹⁵⁵

I.2.2 – Méthode de synthèse

La silice mésoporeuse SBA-15 est obtenue selon le protocole décrit par Zhao *et al.*^{41,156} Typiquement, 3 g d'agent de porosité (copolymères triblocs PEO-PPO-PEO) sont dissous dans 22,5 g d'eau déminéralisée, puis dilués dans 90 g d'acide chlorhydrique à pH 2. Ensuite 6,375 g de tétraéthoxysilane (TEOS) sont ajoutés sous agitation vigoureuse durant 20 heures à la température de 35 °C. La solution obtenue est ensuite laissée à vieillir sous différentes conditions, résumées dans le **tableau 3.1**.

Formule du gabarit	Copolymères à bloc	conditions de vieillissement température (°C)/temps (h)	mésophase	BET surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)
$EO_{100}PO_{39}EO_{100}$	Pluronic F88	80/12	cubique	700	2,0
$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	Pluronic P123	80/12	hexagonale	690	3,5
$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	Pluronic P123	80/48	hexagonale	650	8,0

Tableau 3.1. Paramètres de synthèse et taille des pores de la silice mésoporeuse SBA-15 utilisée dans les expériences présentées dans cette étude.

Finalement le gel obtenu est calciné à 550 °C pendant 12 heures pour éliminer le polymère ayant modulé la forme des pores. La silice obtenue présente un réseau hexagonal de pores ordonnés parallèlement, comme nous pouvons l'observer sur le cliché de microscopie électronique par transmission (MET) de **la figure 3.2**.

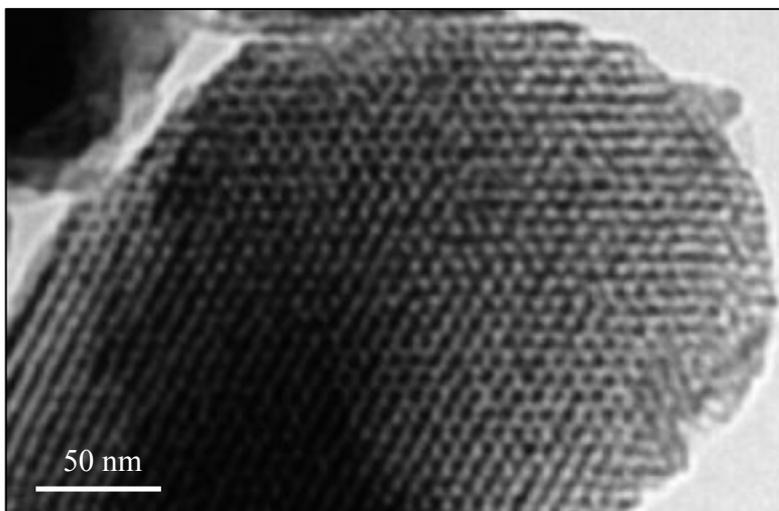


Figure 3.2. Cliché de microscopie électronique par transmission d'un échantillon de silice mesoporeuse ayant un diamètre d'ouverture de pores de 8 nm.

Ce protocole est répété en changeant la taille des blocs PEO et PPO ou la durée du vieillissement à 80 °C pour obtenir des échantillons de silice ayant des pores avec des diamètres d'ouverture respectifs allant de 20 à 80 Å.

I.3 – Confinement du séléniure d'argent dans la silice mésoporeuse

I.3.1 Synthèse

Une technique d'imprégnation, inspirée par une méthode décrite par Ma *et al.* pour obtenir des nanocomposites de poly (alcool vinylique) et de séléniures a été adaptée pour obtenir un matériau composite fait de silice dont les pores sont remplis par du séléniure d'argent.¹⁵⁷ Les sources d'argent et de sélénium sont respectivement le nitrate d'argent (AgNO_3) et sélénosulfate de sodium (Na_2SeSO_3). Typiquement, 500 mg de silice mésoporeuse sont placés dans un ballon de 50 ml, auxquels sont ajoutés (i) 5 ml d'une solution aqueuse de AgNO_3 (0,1 M) sous agitation constante à température ambiante pendant 3 heures et (ii) 0,5 ml d'une solution aqueuse de Na_2SeSO_3 (pH 10). Le mélange est mis au reflux à 70 °C pendant 24 heures, puis filtré sous vide et conservé à

60 °C pour éviter la redécomposition. Quelques gouttes de solution d'ammoniaque sont additionnées jusqu'à atteindre pH 10. La solution noire de sélénosulfate de sodium est ensuite filtrée, lavée avec de l'eau déminéralisée pour éliminer les solvants, et finalement séchée sous vide.

Une observation par microscopie électronique par transmission (**figure 3.3**) permet de voir que Ag_2Se s'est bien inséré dans les pores de la silice. Nous pouvons remarquer que le remplissage de Ag_2Se ne s'effectue pas sous formes de nanoparticules, mais uniformément dans les canaux ; nous pouvons l'assimiler ainsi à du « bulk » confiné.

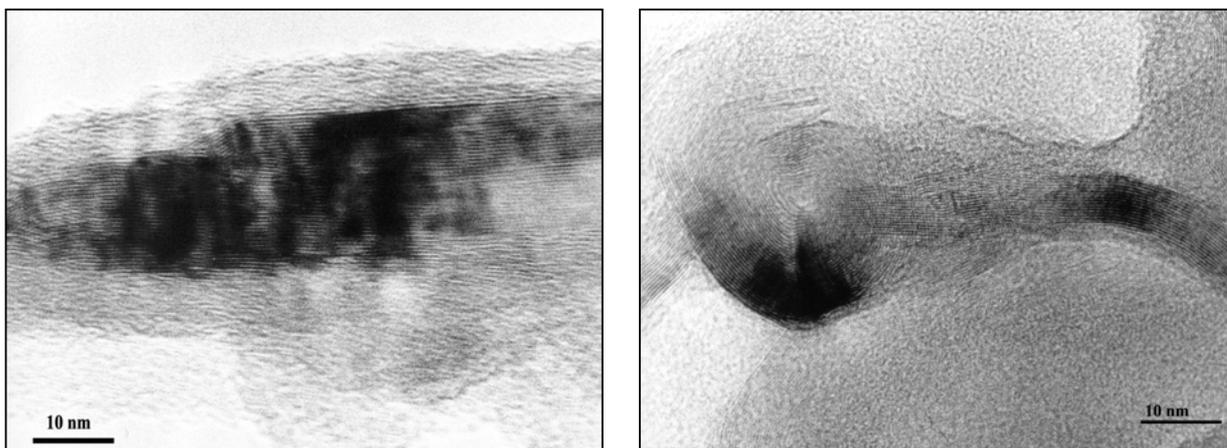


Figure 3.3. Clichés MET de Ag_2Se dans la silice mésoporeuse.

Il devient ainsi intéressant de comparer ce type de confinement avec l'état « bulk » sans confinement, mais aussi l'état particulaire à différentes tailles. Ces différents états sont décrits dans le chapitre II.

I.3.2 Comparaison entre les différentes formes de Ag_2Se

Pour déterminer la température de transition β - α ($T_{\beta\alpha}$) dans chaque condition, les mesures de diffractions des rayons X (DRX) ont été effectuées à l'Advanced Photon Source de Argonne National Laboratory (Illinois, USA), sur le diffractomètre à rayons X

de haute énergie, sur la ligne 11-ID-C, BESSRC-CAT, possédant une énergie de photons de 115 keV ($\lambda = 0,010775 \text{ \AA}$). Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans des tubes capillaires de 1 à 3 mm, et les mesures sont effectuées en faisant varier la température. Nous avons ensuite réduit l'intervalle de température à 1 °C lorsque nous approchons de la température estimée de transition de phase, ceci jusqu'à 200 °C.

La **figure 3.4a** montre la transition entre la phase basse température β -Ag₂Se et la phase haute température α -Ag₂Se pour des particules ayant un diamètre de 128 nm, celle-ci se situant à environ 140 °C. Cette valeur doit être comparée à la valeur de Ag₂Se « bulk » mais également avec des particules ayant des tailles plus faibles (**Figure 3.4b**), puis avec le séléniure d'argent confiné dans la silice mésoporeuse (**Figures 3.5a, b, c**).

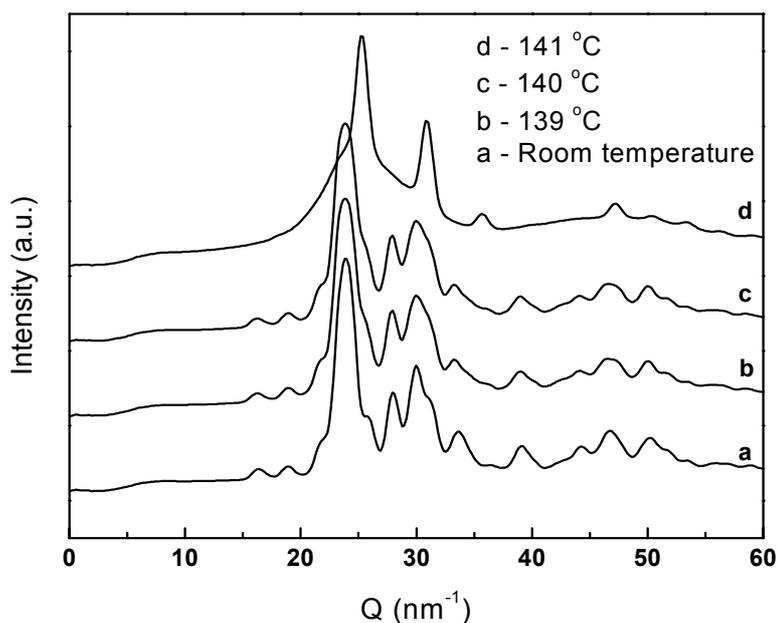


Figure 3.4a. DRX de nanoparticules d'Ag₂Se ayant un diamètre moyen de 128 nm.

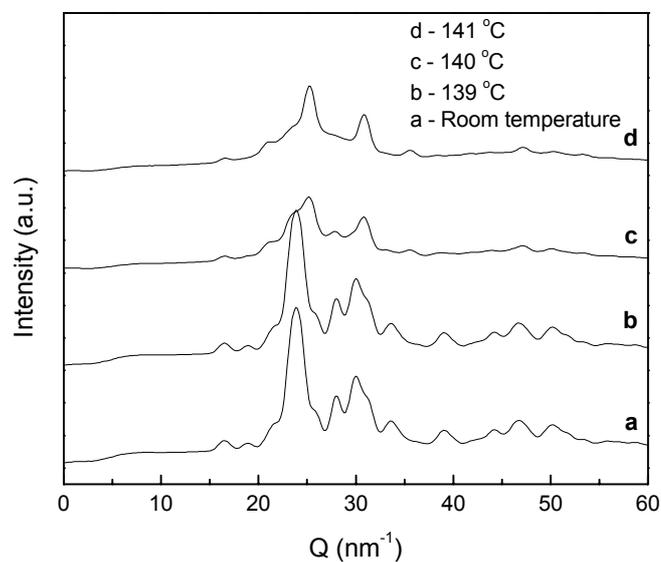


Figure 3.4b. DRX de nanoparticules avec un diamètre moyen de 3,5 nm obtenues par la méthode de double microémulsion.

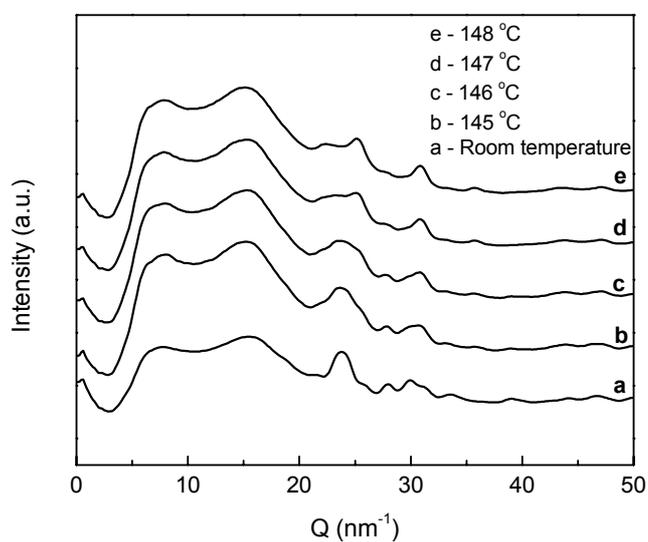


Figure 3.5a. DRX de Ag₂Se confiné dans la silice mésoporeuse ayant des pores d'un diamètre moyen de 2 nm.

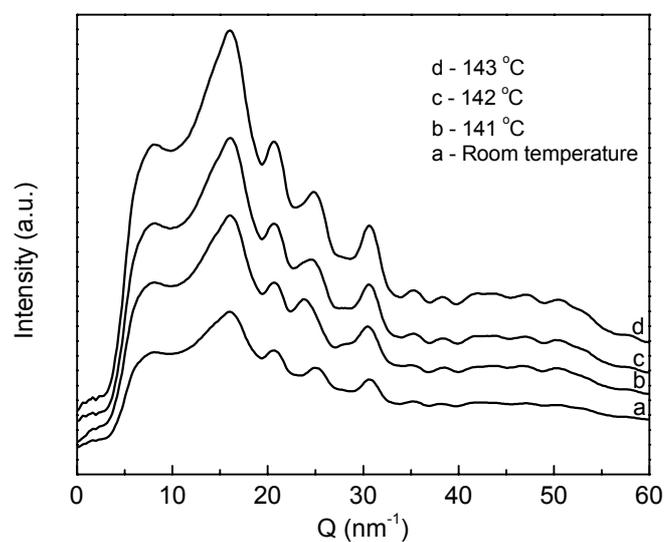


Figure 3.5b. DRX de Ag₂Se confiné dans la silice mésoporeuse possédant des pores avec un diamètre d'ouverture de 3,5 nm.

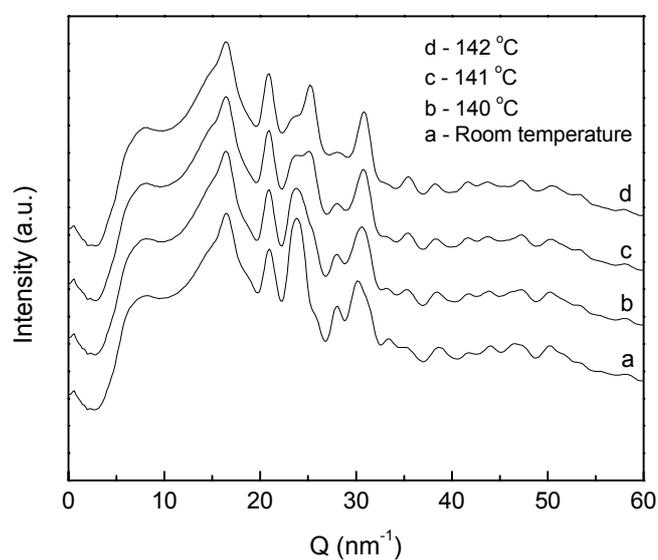


Figure 3.5c. DRX de Ag₂Se confiné dans la silice mésoporeuse possédant des pores dont l'ouverture moyenne est de 8 nm.

Nous pouvons remarquer que l'effet de taille des particules sur $T_{\beta\alpha}$ est négligeable dans le cas du sélénure d'argent, en considérant des particules libres. Cette température de transition de phase n'évolue quasiment pas et reste très proche de la valeur trouvée dans le cas de Ag_2Se « bulk » et reste voisine de 140 °C.

Il est à noter que ce comportement n'est pas universel, puisque par exemple dans le cas de la température de transition de phase ferroélectrique (T_c) d'un oxyde tel que $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, l'effet de taille est très important et peut changer radicalement les propriétés du matériau.¹⁵⁸ Ainsi Yu *et al.* ont démontré que T_c diminue de manière spectaculaire, passant de 582 K à 480 K lorsque la taille des particules passe de 71 à 11 nm. Ils en ont déduit une taille critique des particules ($D_{\text{crit}} = 2,6$ nm) en deçà de laquelle le caractère ferroélectrique est perdu.¹⁵⁸

Par contre, comme nous pouvons le voir sur la **figure 3.6**, plus les pores sont petits et plus $T_{\beta\alpha}$ diverge par rapport à sa valeur dans le cas du « bulk ». Nous pouvons en déduire qu'un fort effet de taille régit effectivement la transition de phase solide-solide β - α mais uniquement dans des conditions de confinement. L'effet de taille sur une transition de phase de certaines particules métalliques a déjà été étudié, notamment la diminution de la température de fusion proportionnellement à la réduction de la taille des particules d'or.¹⁵⁹ Nous pouvons également mentionner que la température de transition vitreuse de certaines molécules organiques confinées a un comportement exactement contraire à celui rencontré dans le cas de Ag_2Se confiné dans la silice mésoporeuse. Ainsi il a été observé une décroissance de la température de transition vitreuse de l'*o*-terphényl lorsque la taille des pores du verre confinant diminue.¹⁶⁰ Des études de modélisation ont alors montré que la cause essentielle de cette diminution de T_g est un effet de taille intrinsèque et non une « pression négative » induite par la vitrification dans les conditions de confinement.¹⁶¹

Cependant, d'autres études ont montré dans le cas du toluène et du benzène confinés dans la silice que plus les pores deviennent petits, plus la température de transition vitreuse décroît.^{162,163} De plus, il apparaît que des comportements différents sont observés pour le même matériau selon la méthode expérimentale utilisée.¹⁶⁴ Il est généralement admis que les interactions entre la surface du milieu confinant et le

matériau confiné sont la force directrice expliquant les effets de confinement sur la température de transition vitreuse.

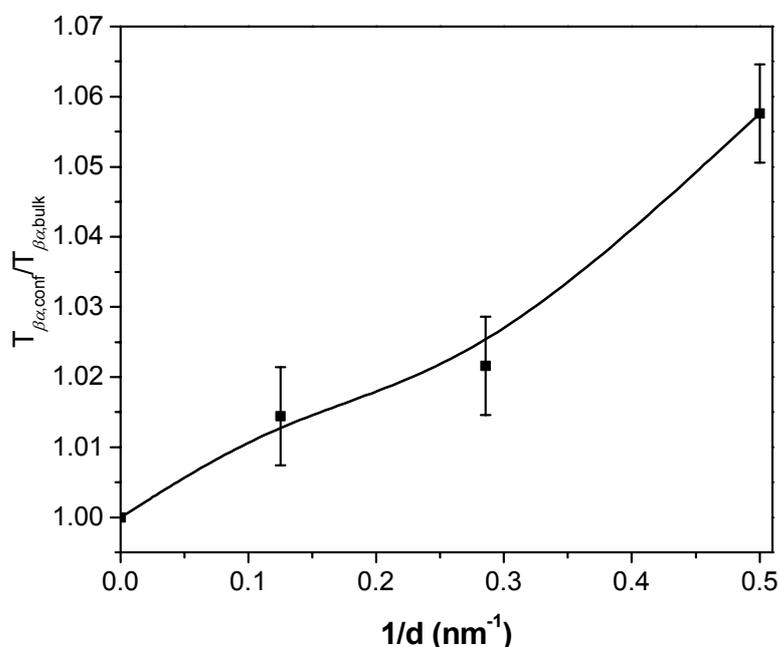


Figure 3.6. Evolution de la température de transition de phase β - α en fonction du diamètre des pores de la silice.

II – Dihydrogène dans la silice mésoporeuse

II.1 Généralités

La dégradation constante du climat causée par l'activité industrielle accumulée depuis environ cent cinquante ans et les conséquences néfastes sur l'environnement ont poussé les chercheurs à imaginer notamment des sources d'énergies plus « propres » que les hydrocarbures en particulier pour pouvoir subvenir aux besoins de plus en plus importants de la population mondiale en énergie tout en respectant, par exemple, la qualité de l'air.^{165,166} Les réservoirs à dihydrogène (H_2) font partie des options les plus prometteuses, puisque l'hydrogène est une source intarissable!^{167,168} Cependant, un des

défis à relever concerne son stockage, c'est-à-dire d'une part qu'il faut trouver le matériau adéquat permettant le transport facile de l'hydrogène, mais aussi son relargage contrôlé. En d'autres termes il faut un matériau qui retienne l'hydrogène en relativement grande quantité, mais il faut néanmoins que les interactions entre le support et l'hydrogène soient suffisamment faibles pour qu'un relargage sous certaines conditions soit possible. Devant l'intérêt évident et grandissant pour ce genre de défi technique mais aussi économique, le Département Américain de l'Energie (US Department Of Energy ou USDOE) a proposé une valeur limite inférieure au taux d'hydrogène stocké dans un matériau quel qu'il soit.¹⁶⁹ Plus précisément cette valeur se situe à 6,5 % en masse d'hydrogène dans le système confinant, avec une densité volumétrique de 62 kg d'hydrogène par m³, ceci en considérant que la propulsion d'un véhicule nécessite plus de 3,1 kg d'hydrogène pour une distance de 500 km.

En songeant à un matériau capable de stocker de l'hydrogène, la première idée venant à l'esprit est un matériau possédant des cavités dont l'ouverture est suffisamment grande pour accueillir un flux d'hydrogène, tout en restant à l'échelle nanométrique.¹⁷⁰ Parmi les matériaux présentant ces caractéristiques, il semble évident de citer les nanotubes de carbone ou plus généralement les nanostructures carbonées.¹⁷¹ Cette méthode de stockage fait l'objet du paragraphe III dans ce chapitre.

Cependant un autre type de matériau est particulièrement prometteur dans l'optique de stocker l'hydrogène : les matériaux mésoporeux, et en particulier la silice mésoporeuse. L'intérêt de ce type de matériau provient essentiellement de sa grande surface spécifique, pouvant atteindre 1000 m²/g.

II.2 Stockage de l'hydrogène dans la silice mésoporeuse de type SBA-15

Comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe I.2), la silice de type SBA-15 diffère de la MCM-41, outre par la méthode de synthèse et en particulier le gabarit choisi comme agent de porosité, par la stabilité de ses parois et surtout les microporosités reliant les pores organisés en un réseau ordonné hexagonal.^{154,155} Ces microporosités représentent potentiellement un site supplémentaire d'adsorption pour l'hydrogène.

Différents échantillons possédant des ouvertures de pores de taille différentes ont été utilisés (respectivement 20, 30 et 80 Å). Typiquement les échantillons sont placés dans un four sous vide primaire ($14,5 \times 10^{-3}$ Torr) à 315 °C pendant 1 jour, ceci pour éliminer toute trace d'eau résiduelle. L'échantillon de silice est ensuite introduit dans le container cylindrique servant pour l'expérience de diffusion des neutrons dans une boîte à gants sous atmosphère d'hélium. Après avoir scellé le container, celui-ci est relié à un cryostat et à un système de contrôle de pression.

Avant toute mesure, le système est purgé à l'hélium pendant plusieurs heures. L'hydrogène (pureté > 99 %) est ensuite chargé dans l'échantillon à la température de 25 K, la connexion entre la bouteille d'hydrogène et l'échantillon étant maintenue ouverte jusqu'à lire une pression constante (par exemple dans le cas de la silice ayant un diamètre de pores moyen de 30 Å, $P = 710$ mbar). En utilisant l'approximation des gaz parfaits, nous en déduisons le nombre de moles introduites dans l'échantillon de silice, sachant que la pression initiale est de 1229 mbar :

$$n = \frac{PV}{RT}$$

où $P = 5,19 \times 10^4$ Pa, $V = 1,15 \times 10^{-3}$ m³, $R = 8,314$ J/mol/K et $T = 295,15$ K.

Nous en déduisons que $n = 31,8$ mmol de dihydrogène ont été introduites dans 1,964 g de silice, soit une concentration de H₂ par gramme de silice de 16,2 mmol H₂/g ou encore 32,4 mg H₂/g. La température est ensuite abaissée de 21 K à 10 K, avec une mesure enregistrée tous les 5 K, chaque mesure durant 6 heures. L'expérience est réalisée sur le spectromètre à temps-de-vol à géométrie inverse QENS à IPNS (Argonne National Laboratory, USA).

Trois comportements caractéristiques sont observés (**Figure 3.7**) :

- un pic caractéristique à 14,7 meV dont l'intensité diminue lorsque la température augmente,

- un pic à environ 11,8 meV dont l'intensité reste constante quelle que soit la température,
- la contribution quasi-élastique qui augmente lorsque la température augmente.

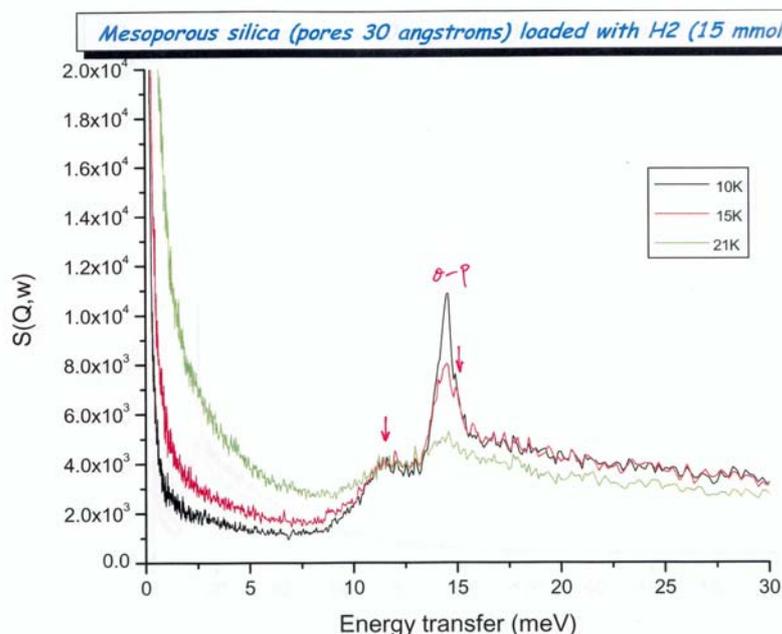


Figure 3.7. Diffusion quasi-élastique et inélastique des neutrons de l'hydrogène adsorbé dans la silice mésoporeuse SBA-15 à 10 K, 15 K et 21 K.

Les pics à 11,8 meV et 14,7 meV représentent la transition rotationnelle entre les états para et ortho de l'hydrogène moléculaire $J = 0 \rightarrow 1$ pour deux types d'environnement différents pour les molécules d'hydrogène. A 11,8 meV, nous pouvons penser qu'il s'agit de molécules de H₂ physisorbées sur une surface de silice, cette interaction étant particulièrement forte puisque l'intensité du pic n'évolue pas quelle que soit la température entre 10 K et 21 K.

Par contre, le pic intense à 14,7 meV correspond à la rotation plus ou moins libre de molécules de H₂. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés par Edler *et al.* qui ont effectué des mesures de diffusion quasi-élastique des neutrons sur la silice de type MCM-41.¹⁷²

Le paramètre différent entre les deux types de silice, à savoir la microporosité entre les canaux, ne semble pas avoir de contribution suffisamment importante pour être observée, tout du moins selon le protocole expérimental utilisé. Les micropores étant de taille beaucoup plus petite que les mésopores (environ 4 Å contre 20 à 80 Å selon l'échantillon considéré), il est probable que ces sites soient trop difficilement accessibles aux molécules de H₂, et que les sites préférentiels d'adsorption se trouvent à la surface des mésopores. Nous pourrions envisager d'appliquer une pression beaucoup plus importante dans l'espoir de « forcer » les molécules d'hydrogène à pénétrer les micropores, mais nous prendrions alors le risque de fragiliser la structure des pores de la silice, et ainsi détériorer le matériau confinant.

II.3 Deutérium dans la silice mésoporeuse¹⁷³

II.3.1 Introduction

Durant les deux dernières décennies un intérêt particulier a été porté sur la conséquence de la réduction d'échelle du confinement des liquides dans des matériaux possédant des pores de quelques nanomètres de diamètre d'ouverture.^{174,175} Ainsi la possibilité d'obtenir une phase liquide dans une gamme de température et de densité bien en deçà des limites de stabilité de la phase bulk est d'un très grand intérêt.^{176,177} Dans cette optique, la surfusion de l'hydrogène liquide est un sujet d'étude de choix puisqu'il semble que les effets quantiques y sont exaltés et le régime de superfluide y est observé, comme ce fut le cas pour des régimes de très haute densité.¹⁷⁸ Dans la quête de l'hydrogène liquide à 4 K où l'on s'attend à observer la transition super fluide, le confinement dans un milieu poreux a permis de réduire de manière substantielle le point de fusion de 14 K à environ 8 K dans le cas du verre Vycor, à la structure ténue et désordonnée.¹⁷⁹⁻¹⁸³

Le confinement dans des matériaux ayant une taille de pores de l'ordre du nanomètre tels que les zéolithes représentait logiquement l'étape suivante. Cependant les interactions très fortes entre le liquide et les parois des pores prédominent, empêchant la formation du super fluide.^{184,185} Il est à noter que le confinement dans des matériaux

poreux tels que la silice de type MCM-48, ayant des pores de l'ordre de 2 nanomètres arrangés dans un réseau ordonné à 3 dimensions, a montré que le confinement n'a pas d'effet sur la diminution du point de fusion sous le point triple obtenu en condition bulk.¹⁸⁶ Néanmoins, de récentes observations ont révélé que le remplissage des pores s'effectue selon un processus complexe dont la compréhension est nécessaire dans l'optique de la surfusion de l'hydrogène liquide.¹⁸⁷

Le cas de l'hélium-4 a été étudié de manière beaucoup plus approfondie et les résultats sont dépendants de l'interaction fluide-pore. En fait il semble que cette dépendance soit provoquée non seulement par la nature du matériau confinant lui-même, mais aussi de la quantité de liquide introduit à l'intérieur des pores.^{176,177,188-192}

Alors que de nombreuses études ont porté sur le confinement de l'hydrogène dans des matériaux poreux, la plupart des travaux se limitent à la structure ou aux propriétés mettant en jeu une seule particule, laissant de côté les effets de confinement sur la dynamique collective qui ont pourtant une importance capitale, comme il a été montré dans le cas de l'hélium-4.^{179-187,193,194}

L'étude présentée ici porte sur le confinement du deutérium (D₂) liquide dans la silice mésoporeuse de type MCM-41, qui présente des pores cylindriques d'un diamètre d'ouverture moyen d'environ $2,45 \pm 0,3$ nm. L'utilisation du deutérium à la place de l'hydrogène permet d'éviter les cycles catalytiques ortho → para et est possible parce que les spectres d'excitations collectives sont similaires dans chaque liquide.

II.3.2 Partie expérimentale

La silice mésoporeuse de type MCM-41 est synthétisée en mélangeant le tétraéthoxysilane (TEOS), l'éthanol (EtOH) et l'eau (TEOS/EtOH/H₂O = 1 : 4 : 1) pendant 1 heure. Le pH est ajusté à 1,2 en ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCl). Cette solution est ajoutée à une autre solution préparée à partir de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), HCl et H₂O (CTAB/H₂O/HCl/TEOS = 0,12 : 130 : 9,2 : 1) mélangée pendant 2 h. Le produit obtenu est filtré, lavé à l'eau et séché à 100 °C pendant 24 h. Le produit blanc résultant est mélangé à l'éthanol pendant 2 h, puis filtré,

lavé à nouveau à l'éthanol, et enfin séché sous vide à 100 °C. L'échantillon est ensuite caractérisé par MET (JEOL 2000FX à 200 kV), diffusion des rayons X aux petits angles (diffractomètre Philips X'PERT-MPD utilisant la radiation Cu K α) et adsorption d'azote à 77 K (analyseur ASAP 2020 de Micromeritics). Les clichés MET montrent des bandes ordonnées ayant un espacement d'environ 2,45 nm (**Figure 3.8**).

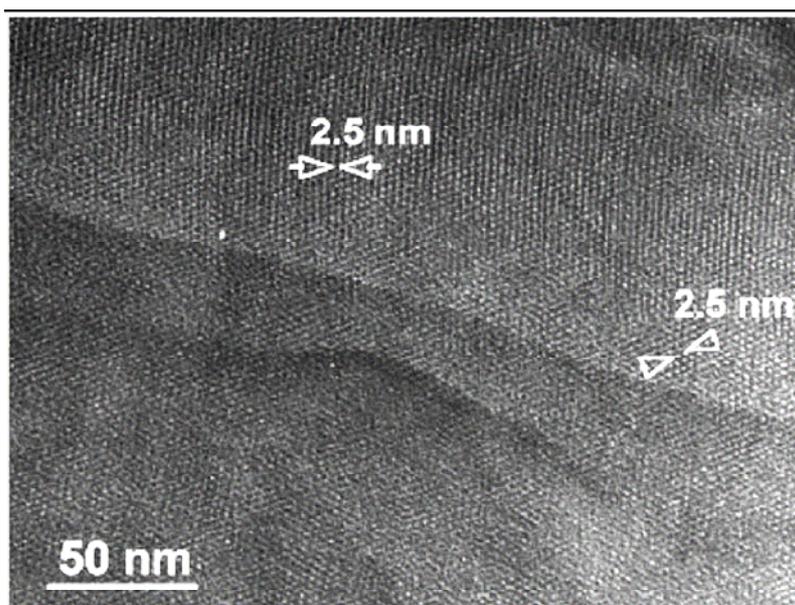


Figure 3.8. Cliché MET de la silice MCM-41 utilisée dans cette étude.

La microstructure de l'échantillon apparaît sous forme de micro domaines sous différentes orientations, et dans certaines zones un arrangement hexagonal bi-dimensionnel peut également être observé. Les images sont en accord avec la structure tubulaire caractéristique des matériaux de type MCM-41. Le diagramme de diffraction des rayons X montre un pic centré à $2\theta = 4,06$ assimilé à la réflexion (100) d'un réseau hexagonal avec $a_0 = 2,5$ nm ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$). Les isothermes d'adsorption d'azote indiquent que le remplissage des mésopores apparaît pour un rapport de pressions $P/P_0 = 0,2$ (**Figure 3.9**).

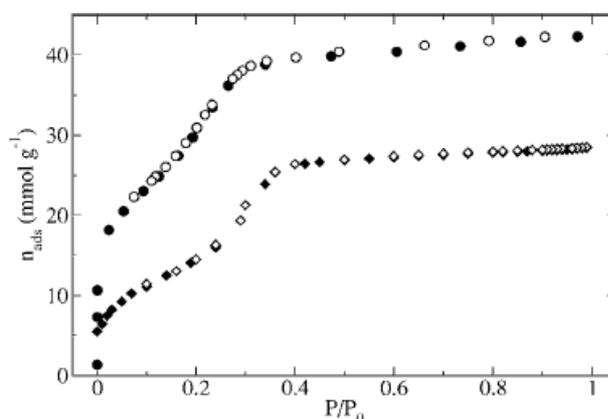


Figure 3.9. Isothermes d'adsorption de D₂ à T = 19,6 K (cercles) et N₂ à T = 77 K (losanges). Les symboles pleins et vides représentent respectivement les mesures d'adsorption et de désorption.

La surface BET, calculée pour une valeur de surface de section efficace moléculaire de l'azote de 0,162 nm², est d'environ 1220 m² g⁻¹. La distribution de taille des pores obtenue par la méthode BJH à partir des parties adsorption et désorption de l'isotherme, montre un pic bien défini correspondant à un diamètre de pore d'environ 2,45 nm avec une largeur à mi-hauteur d'environ 0,3 nm. Les mesures ont été effectuées en utilisant du D₂ pur à 99,9% à T = 19,6 K dans 55,9 mg de MCM-41.

Les résultats présentés sur la **Figure 3.9** montrent une phase initiale pour des remplissages f allant jusqu'à $f \approx 18$ mmol g⁻¹ où D₂ est fortement lié aux parois pour former une ou deux couches comme observé dans le cas de ⁴He dans le même type de matériau. L'adsorption observée jusqu'au changement de courbure observé pour $f \approx 27$ mmol g⁻¹ et $P / P_0 \approx 0,15$ semble être liée à la formation d'une multicouche, représentée par une couche liquide au-dessus du solide. Ensuite, la légère incurvation est interprétée comme étant le début de la condensation capillaire, qui se termine à $f \approx 40$ mmol g⁻¹, où la courbe d'adsorption est beaucoup plus plate puisqu'une faible adsorption est possible à des pressions proches de la pression de vapeur saturante.

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons ont été effectuées sur le spectromètre thermique à temps-de-vol IN4 de l'Institut Laue Langevin à Grenoble. La configuration de l'instrument a été choisie afin de couvrir une gamme de moments de transfert allant de 0,3 à 3,5 Å⁻¹ comme cela était spécifié pour des expériences précédentes. Les données sont collectées en utilisant une longueur d'onde de 1,3 Å, correspondant à une énergie incidente $E_0 = 48,4$ meV avec une résolution en énergie de

transfert (largeur à mi-hauteur) $\Delta\omega \approx 2$ meV au pic élastique, mesurée en utilisant un étalon au vanadium. Les variations de résolution pour toute la gamme de Q n'excèdent pas 2,5%. Le deutérium est condensé *in situ* dans un contenant cylindrique d'un diamètre de 14,9 mm. En plus des détecteurs collectant les diffusions à des angles entre $13^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, un multi-détecteur pour petits angles a été utilisé pour couvrir une gamme angulaire entre $3^\circ \leq 2\theta \leq 9^\circ$.

II.3.3 Résultats et discussion

Des mesures ont été effectuées sur un échantillon liquide de D_2 à $T = 20$ K, sur un échantillon de D_2 avec MCM-41 à $T = 20$ K, et deux pressions partielles approximatives correspondants à $P/P_0 = 0,32$ et $P/P_0 = 0,94$, et également une mesure avec le contenant vide et une autre avec le contenant rempli de silice, avant l'insertion du D_2 . Les deux pressions partielles représentent le début et la fin de la zone plate de l'isotherme d'adsorption après la condensation capillaire. Néanmoins, les deux pressions correspondent à des remplissages quasiment complets (respectivement 92% et 99%), et les données dans les deux cas ne présentant que très peu de différences, uniquement les données correspondant à $P/P_0 = 0,32$ sont reportées ici. Les résultats sont visualisés sur la **Figure 3.10**.

Les valeurs de moments de transfert choisies ($Q = 0,5 \text{ \AA}$, $Q = 1,3 \text{ \AA}$, $Q = 2,2 \text{ \AA}$) correspondent aux régions marquant la croissance initiale de la dispersion, les maxima de courbes de dispersion et correspondant à des vecteurs d'onde où $S(Q)$ est maximal. L'intensité totale est modélisée selon l'équation 3.1

$$I(Q, \omega) = [a_1 S_{coll}(Q, \omega) + a_2 S_2(Q, \omega)] \otimes R(\omega) \quad (3.1)$$

où $S_{coll}(Q, \omega)$ représente la réponse collective qui est modélisée par un oscillateur harmonique amorti caractérisé par une fréquence d'excitation $\Omega_Q = \sqrt{\omega_Q^2 + \Gamma_Q^2}$ définie par la fréquence ω_Q renormalisée par le terme de friction Γ_Q .

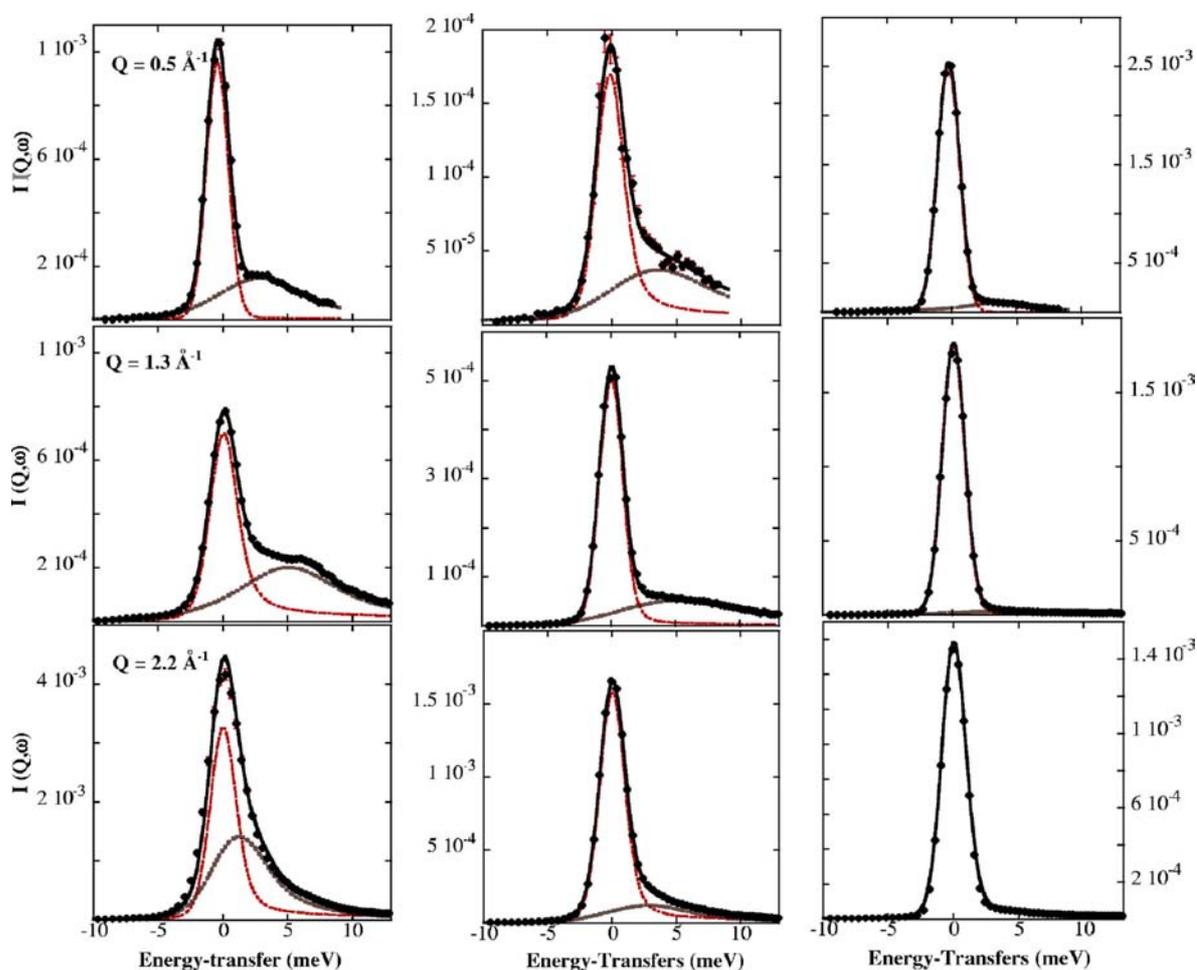


Figure 3.10. Echantillon de spectres correspondant au deutérium liquide « bulk » (à gauche), au deutérium liquide confiné dans les pores de MCM-41 et avec $P / P_0 = 0,32$ (au milieu) et à des MCM-41 vides (à droite). Les symboles représentent les données expérimentales alors que les lignes pleines représentent la modélisation. Le signal centré sur 0 meV correspond à la composante quasi-élastique et la ligne en pointillés représente les excitations collectives.

Il est à noter que Ω_Q peut être interprété comme étant la fréquence physique pour la propagation d'une excitation si le terme de friction associée devient trop grand par rapport à ω_Q . Pourtant, comme il sera montré plus tard, le liquide à l'état « bulk » (pour des valeurs de Q très inférieures de 1 \AA^{-1}) et le liquide confiné montrent des valeurs de frictions importantes, faisant de Ω_Q un paramètre indispensable pour la comparaison

quantitative des données. De cette manière, les mouvements représentés par cette quantité sont originaires d'oscillations de densité exacerbée plutôt que de vibrations ayant une fréquence bien définie. De tels paramètres sont des outils particulièrement intéressants pour quantifier les effets de confinement et peuvent ainsi décrire ce phénomène.

Les symboles a_1 et a_2 de l'équation 3.1 sont des facteurs de poids ajustables. La contribution $S_2(Q, \omega)$ comprend la diffusion quasi-élastique à la fois cohérente et incohérente. Une séparation de ces deux composantes, comme cela a été effectué précédemment, n'a pas été faite ici à cause de la relativement faible résolution dans les énergies de transfert caractérisée par la fonction de résolution $R(\omega)$.

Les données de la Figure 3.10 montrent que pour des moments de transfert comparables la réponse du D₂ confiné est nettement plus évasée que dans le cas du liquide « bulk ». La contribution de MCM-41 qui a été ôtée après la soustraction de toutes les autres contributions (bruit de fond, signal de la cellule) est représentée par un pic élastique intense et par un faible mais non négligeable spectre d'excitation.

Les données pour le liquide confiné montrent dans la partie supérieure de la Figure 3.11 des valeurs plus grandes que celles obtenues dans le bulk. Un coup d'œil à la partie inférieure de la figure permet d'observer la croissance des fréquences d'excitation, pouvant en partie être attribuée à l'augmentation de la constante élastique résultant du confinement, résulte essentiellement d'un terme de plus forte contribution. En traduisant ceci en équations, et en ne perdant pas de vue la signification physique du terme Ω_Q , les courbes de dispersion peuvent être paramétrées sous la forme de l'équation 3.2.

$$\Omega_Q = c_0 Q \left(1 + \gamma Q^2 \frac{1 - (Q/Q_a)^2}{1 + (Q/Q_b)^2} \right) \quad (3.2)$$

avec c_0 la valeur hydrodynamique de la vitesse du son, Q_a et Q_b sont des constantes et le paramètre γ gouverne la cinématique du processus de décroissance des phonons.

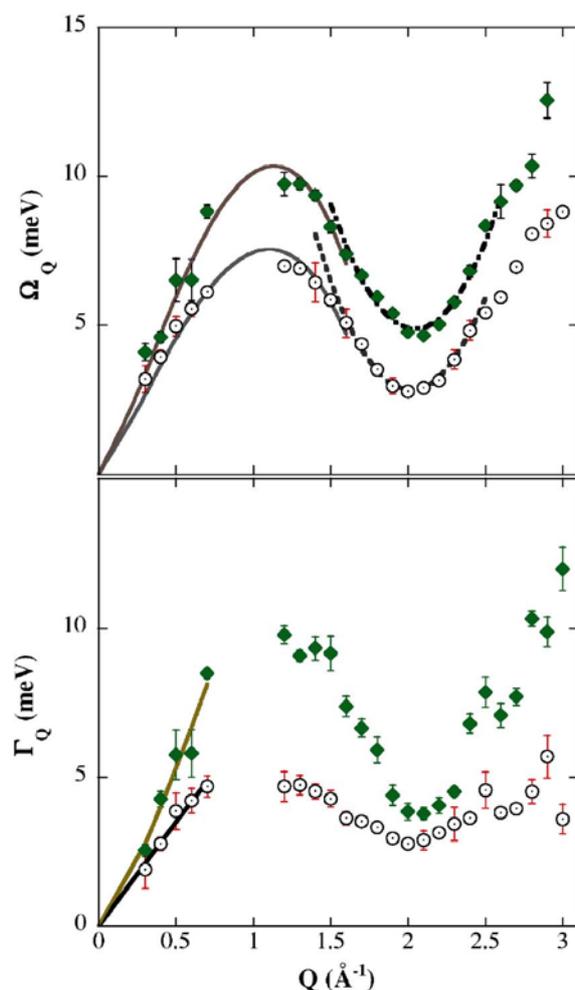


Figure 3.11. Le schéma du haut représente Ω_Q mesuré dans le cas du liquide « bulk » (cercles vides) et le fluide confiné (losanges pleins). Les lignes solides correspondent aux expressions paramétrées pour la dispersion et les lignes en pointillés sont les paraboles coïncidant avec les minima. Le schéma du bas montre les termes d'amortissement en fonction de Q .

Les estimations pour c_0 et γ donnent des valeurs respectives de $1139 \pm 120 \text{ m s}^{-1}$ et $4,33 \pm 0,54$ pour le liquide bulk et $1291 \pm 193 \text{ m s}^{-1}$ et $7,32 \pm 0,69$ pour le fluide confiné. Les termes d'amortissement ayant une valeur inférieure à $\approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ peuvent être approximés par $\Gamma_Q = D_\Gamma Q^\alpha$ puisque les valeurs des exposants ($1,05 \pm 0,11$ et $1,27 \pm 0,19$) sont nettement inférieures à la valeur $\alpha = 2$ attendue, et le facteur D_Γ passe de la valeur $6,9 \pm 0,5$ à la valeur $12,7 \pm 1,4$ à cause du confinement.

Le minimum de Ω_Q en fonction du vecteur d'onde est correctement approximé par une parabole sous la forme

$$\Omega_Q = \Delta + (Q - Q_R)^2 / W \quad (3.3)$$

où Δ correspond au saut permettant de passer de $2,79 \pm 0,05$ meV à $4,86 \pm 0,12$ meV quand le liquide est confiné, alors que la position des minima donnée par $Q_R = 2,02 \pm 0,05$ ne montre que de très faibles changements sous confinement, un comportement analogue étant constaté avec le terme $W = 0,072 \pm 0,003$.

Le comportement de Ω_Q est en relation avec la parabole de Landau utilisée pour décrire la dépendance par rapport au vecteur d'onde des fréquences au minimum du roton dans l'hélium-4 liquide. Cependant, à cause du grand terme de friction, les trois paramètres décrivant une telle courbe servent ici à quantifier les effets du confinement. Les résultats montrent que Q_R , qui est déterminé par la position du maximum du facteur de structure statique, est très fortement affecté par le confinement et ainsi la densité du liquide confiné doit être très proche de celle du liquide « bulk ». En considérant le terme de gap Δ , la variation significative sous confinement est comprise comme résultant d'une réduction en hauteur du pic principal de $S(Q)$, causée par la réduction de l'échelle spatiale.

D'autres différences significatives ont également été détectées dans la partie quasi-élastique du spectre. Alors que l'on doit considérer à la fois les composantes cohérentes et incohérentes, les premières citées sont supposées dominer la réponse pour des vecteurs d'onde faibles ($Q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$) alors que les autres doivent contribuer pour des moments de transfert plus élevés. En considérant $S(Q)$, les maxima pour certains fluides complexes sont exprimés par $\Delta\omega_{\text{coh}}(Q)$. Bien qu'il n'existe pas d'expression théorique de $\Delta\omega_{\text{coh}}(Q)$ pour des fluides réels tels que l'argon ou le néon, une bonne approximation pour un fluide dense sous forme de sphères dures donne l'expression suivante :¹⁹⁵

$$\Delta\omega_{\text{coh}}(Q) = \frac{D_E Q^2}{S(Q)[1 - j_0(Q\sigma) + 2j_2(Q\sigma)]} \quad (3.4)$$

où D_E est le coefficient de diffusion de la sphère dure, $j_0(x)$ et $j_2(x)$ sont les fonctions sphériques de Bessel respectivement de l'ordre 0 à 2, σ caractérise la taille des particules de fluide, et $S(Q)$ est le facteur de structure statique présentant un maximum à $Q\sigma \approx 2\pi$. Nous pouvons remarquer sur la **Figure 3.12** que cette équation reproduit bien le comportement de $\Delta\omega_{\text{coh}}(Q)$ pour des valeurs de Q telles que $1,5 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 3,0 \text{ \AA}^{-1}$.

De plus, les effets de confinement réduisent de manière conséquente le coefficient de diffusion par rapport au liquide « bulk ». Ainsi la forme de $\Delta\omega_{\text{q.el}}(Q)$ est très différente, puisque nous observons la présence d'un maximum au lieu d'un minimum pour $Q = 2,139 \text{ \AA}^{-1}$ comme cela est le cas pour l'hydrogène par exemple.¹⁹⁶

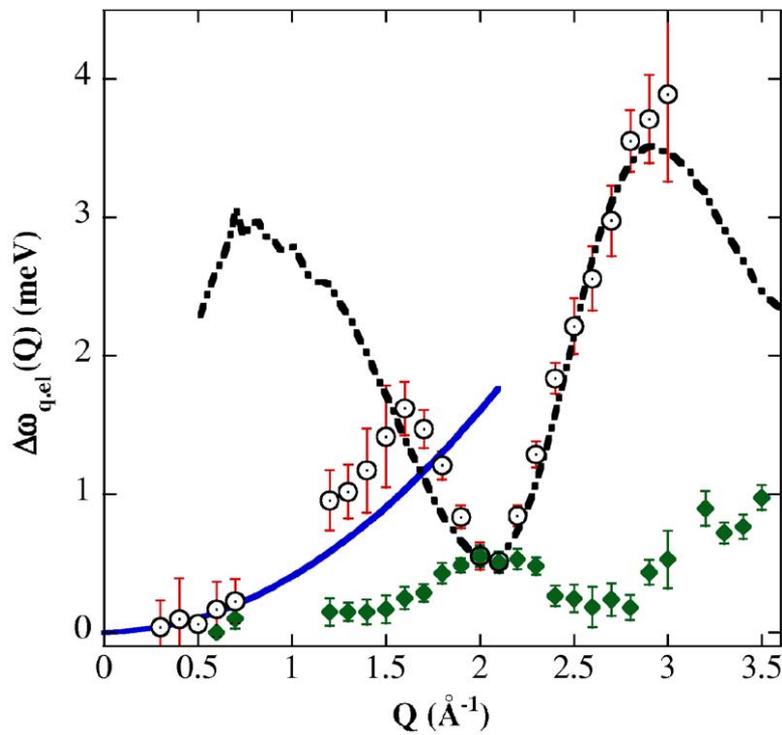


Figure 3.12. Dépendance de la largeur quasi-élastique $\Delta\omega_{\text{q.el}}(Q)$ en fonction du vecteur d'onde pour des liquides « bulk » (cercles) et confinés (losanges). La ligne bleue représente l'évolution du coefficient d'auto-diffusion. La ligne en pointillés décrit l'approximation calculée de la partie cohérente de la largeur quasi-élastique.

II.3.4 Bilan

Cette étude a mis en évidence les interactions fortes qui existent entre les couches adsorbées à la surface des pores et le liquide restant. En considérant le remplissage des pores tel qu'il a été effectué dans cette expérience et qui correspond à une condensation capillaire complète mais avec une pression partielle ($P / P_0 = 0,32$) bien en deçà de la pression de vapeur du liquide « bulk », nous avons observé une réduction substantielle de la durée de vie des excitations collectives, traduites par une importante augmentation de la largeur spectrale ainsi qu'une réduction de la diffusivité par rapport au liquide « bulk ». Augmenter la pression jusqu'à une valeur proche de la pression de vapeur du liquide « bulk » ($P / P_0 = 0,94$) ne produit aucun effet significatif. L'origine d'un tel phénomène peut provenir d'effets de friction du liquide s'écoulant dans les pores avec les couches adsorbées assimilées à un solide.

III – Dihydrogène dans différentes nanostructures carbonées

III.1 Introduction

Jusqu'à la découverte des fullerènes par Kroto, Curl et Smalley – ce qui leur valu l'attribution du Prix Nobel de Physique en 1985 – force est de constater que les seules variétés allotropiques connues du carbone étaient le diamant et le graphite. Ces fullerènes, dont les plus familiers sont constitués de 60 atomes de carbone (notés C_{60}) et découverts fortuitement, sont des structures en cage formées d'atomes de carbone hybridés sp^2 .¹⁹⁷ Les propriétés très particulières de ces nouvelles molécules ont incité différentes équipes de recherche à mettre au point des méthodes de synthèse en grande quantité,¹⁹⁸ et c'est lors de l'étude par microscopie électronique par transmission à haute résolution des suies obtenues lors d'une synthèse selon un tel procédé que Iijima *et al.* ont mis en évidence en 1991 l'existence de structures tubulaires, qui peuvent être assimilés à des nanotubes de carbone.¹⁹⁹

Cependant, comme le soulignent Monthieux et Kuznetsov, il est à noter que la découverte « initiale » des nanotubes de carbone pourrait être attribuée à une équipe russe dès 1952.^{200,201} En effet, il apparaît que la première observation de structures tubulaires de filaments carbonés nanométriques a été reportée cette année-là dans *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, aujourd'hui dénommé *Russian Journal of Physical Chemistry*. Néanmoins la faible accessibilité pour les chercheurs occidentaux des articles scientifiques russes durant la guerre froide, le fait qu'ils soient écrits en russe et non traduits en anglais, et enfin le fait que les publications en russe ne soient que très rarement mentionnées dans les bases de données de littérature scientifique tels que les Current Contents, ont encouragé la communauté scientifique à attribuer la paternité de la découverte des nanotubes de carbone à Iijima, environ 40 ans après.

Depuis, les méthodes de synthèse des nanotubes ont évolué et permettent d'obtenir des structures différentes. Dans ce paragraphe nous donnerons tout d'abord un bref aperçu des méthodes de synthèse des nanotubes de carbones dits « monoparois » ainsi que de leur structure et leurs principales propriétés, avant de nous intéresser aux autres nanostructures carbonées utilisées dans cette thèse, les « nanocornets » et les « peapods ».

III.2 Nanotubes de carbone

III.2.1 Synthèse des nanotubes de carbone

III.2.1.1 Arc électrique

La première méthode utilisée permettant la synthèse des nanotubes de carbone est la méthode de l'arc électrique.¹⁹⁹ Elle a été initialement utilisée pour former des fullerènes, et ensuite les nanotubes de carbone.²⁰² La création d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel sous une atmosphère inerte ou dans l'azote liquide permet d'obtenir des nanotubes multiparois en petite quantité.²⁰² Il est également possible d'obtenir des nanotubes en dopant

préalablement l'anode.^{203,204} Les diamètres internes des nanotubes obtenus par cette méthode varient entre 2 et 6 nm pour les multiparois et ont une valeur proche de 1,4 nm pour les monoparois. Un inconvénient de cette méthode est la présence de phases carbonées et de particules métalliques annexes.²⁰⁵

III.2.1.2 Ablation laser pulsé ou continu

Une autre méthode de synthèse à haute température est la synthèse par ablation laser pulsé ou continu proposée par l'équipe de Smalley.²⁰⁶⁻²⁰⁸ Elle consiste en la recombinaison de radicaux carbonés issus d'une phase vapeur. Une cible de graphite pur ou de graphite métal placée dans un four à 1200 °C est vaporisée à l'aide d'un faisceau laser infrarouge pulse (YAG ou CO₂). L'avantage de cette méthode est sa sélectivité : en effet si la cible est dopée, des nanotubes monoparois sont obtenus alors que des nanotubes multiparois sont produits en utilisant une cible de graphite pur. La différence essentielle entre les méthodes d'ablation laser – pulsé ou continu – réside dans la possibilité de faire des mesures *in situ* dans le cas de cette dernière, permettant l'étude détaillée et la modélisation des conditions de synthèse des nanotubes monoparois.²⁰⁴ Il faut également noter que les rendements entre les deux méthodes sont significativement différents puisque la méthode utilisant le laser pulsé produit 15 g/jour de suie riche en nanotubes, alors que la méthode utilisant le laser CO₂ continu permet de produire 70 mg/jour en moyenne de nanotubes monoparois.

III.2.1.3 Synthèse par décomposition catalytique ou thermique

Ces méthodes de synthèse par décomposition de précurseurs carbonés diffèrent des méthodes précédentes par la température de synthèse (qui se situe entre 500 et 1100 °C), par la présence ou non de catalyseurs et par la nature de la source carbonée. Dans le cas de la décomposition catalytique, un gaz carboné réactif (hydrocarbure ou monoxyde de carbone) est décomposé (ou dismuté) sur des nanoparticules de catalyseurs. La

méthode catalytique a été développée dans les années 1970 pour l'élaboration des carbones catalytiques filamenteux et pour la production des fibres déposées en phase gazeuse et des structures tubulaires.^{209,210} Afin d'obtenir des nanotubes de carbone multifeuillets cette méthode est ensuite adaptée, en décomposant l'acétylène sur des particules de fer.^{211,212} Puis quelques années plus tard, des nanotubes monoparois ont été obtenus par dismutation du monoxyde de carbone (CO) à 1200 °C sur des particules nanométriques de molybdène.²¹³ Les méthodes n'ont cessé d'évoluer depuis, et des nanotubes monoparois ont ainsi été obtenus par décomposition catalytique d'hydrocarbures à l'aide de différents catalyseurs supportés (sur alumine, zéolithe, silice, silicium, verre,...) à partir de précurseurs organométalliques tels que les métallocènes.²¹⁴⁻²¹⁷ Il est généralement admis que par cette méthode des nanotubes multiparois sont obtenus pour des températures entre 450 et 900 °C, alors que la gamme de température pour obtenir des nanotubes monoparois se situe entre 750 et 1200 °C.

Une autre méthode de décomposition, appelée décomposition thermique, repose sur l'utilisation de gabarits (également appelés selon leur terminologie anglaise « template ») ; ceux-ci peuvent être des membranes d'alumine, les canaux de zéolithes ou de silice mésoporeuse par exemple.^{218,219} L'avantage de cette méthode est la possibilité d'obtenir de nanotubes rectilignes possédant une large gamme de diamètres.²²⁰ Le carbone issu de la décomposition d'un hydrocarbure, généralement le propylène, se dépose sur les parois internes des pores du gabarit, les nanotubes formés ayant alors exactement la forme des pores du matériau hôte. L'épaisseur des parois et le diamètre interne des nanotubes ainsi obtenus sont donc proportionnels au temps de décomposition du gaz carboné.

Il est également possible d'obtenir des nanotubes de carbone à partir d'un gabarit poreux en imprégnant ce dernier d'un composé organique comme le poly(alcool furfurylique) qui est ensuite carbonisé à l'intérieur même des pores. Dans tous les cas, le gabarit est ensuite éliminé par un traitement acide.

Toutes ces méthodes sont particulièrement intéressantes puisqu'il devient aisé de choisir le gabarit selon le diamètre d'ouverture des nanotubes souhaité. Ainsi en utilisant des membranes d'alumine il est possible d'obtenir des nanotubes ayant des pores de 10 à

200 nm de diamètre, alors qu'en utilisant des zéolithes il est possible d'obtenir des pores beaucoup plus étroits, de l'ordre de 0,4 nm.

III.2.1.4 Autres méthodes de synthèse

D'autres méthodes existent, notamment la CVD (Chemical Vapor Deposition) assistée par plasma qui permet d'obtenir des nanotubes alignés monodisperses en diamètre.^{221,222} Des particules métalliques sont déposées sur un substrat en silicium ou en verre qui est mis à chauffer. Le précurseur carboné est alors décomposé par décharge radio-fréquence ou micro-onde, et la croissance des nanotubes est 40 fois plus rapide que par les méthodes citées précédemment.

Il existe également d'autres procédés comme par exemple les recuits sous vide de films C₆₀-C₇₀ + Nickel, formant des nanotubes multiparois,²²³ la synthèse par électrolyse ou en utilisant l'énergie solaire.²²⁴

III.2.2 Structure et propriétés des nanotubes de carbone

L'intérêt particulier porté sur les nanotubes de carbone réside essentiellement sur les propriétés remarquables qu'ils possèdent, et qui seront succinctement décrites ci-après. Or ces propriétés sont étroitement dépendantes de leur structure.²²⁵

III.2.2.1 Structure des nanotubes

Il est possible de construire une structure tubulaire de carbones hybridés sp^2 en enroulant des feuillets de graphène hexagonal, et ainsi former des arrangements « chiraux » et « non-chiraux ».²²⁴ L'angle de chiralité θ est défini comme étant le plus petit angle entre l'axe du nanotube et les liaisons carbone-carbone ($0 < \theta < \pi/6$).

D'un point de vue mathématique la chiralité peut être définie en terme de vecteur de chiralité \vec{C}_n tel que $\vec{C}_n = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ avec n et m les indices d'Hamada, qui représentent

les coordonnées de \vec{C}_n par rapport au système de vecteurs unitaires (\vec{a}_1, \vec{a}_2) du réseau de Bravais du feuillet de graphène.²²⁶ Ce vecteur de chiralité détermine donc la direction d'enroulement du feuillet. Il existe trois types d'enroulement : zigzag, chaise (plus communément appelé armchair) et chiral (**Figures 3.13 et 3.14**).

Il est possible de déterminer le type d'enroulement en fonction des valeurs des paramètres définissant la structure des nanotubes, à savoir les indices d'Hamada m et n , et l'angle de chiralité θ (**Figure 3.15**):

- Si $\theta = 0$ et m ou $n = 0$ non simultanément, alors la configuration des nanotubes est dite en « zigzag »,
- Si $\theta = \pm 30^\circ$ et $m = n$, alors les nanotubes sont de type « armchair »,
- Si $0 < \theta < \pi/6$ et $n \neq m \neq 0$, les nanotubes sont dits « chiraux ».

L'angle de chiralité θ et les indices d'Hamada sont reliés par la relation

$$\theta = \arctan \left[-\frac{\sqrt{3}n}{2m+n} \right]$$

et le diamètre des nanotubes de carbone peut être exprimé selon la relation

$$d = \frac{a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}$$

où $a = 1,421 \times \sqrt{3}$, exprimé en angströms, correspond à la constante de réseau du feuillet de graphite, puisque la distance entre deux atomes de carbone sp^2 (autrement dit dans le cas du graphite) vaut $1,421 \text{ \AA}$.²²⁷

La **figure 3.16** permet de visualiser les différentes manières d'enrouler les feuillets de graphène, et les valeurs de (m,n) correspondantes.

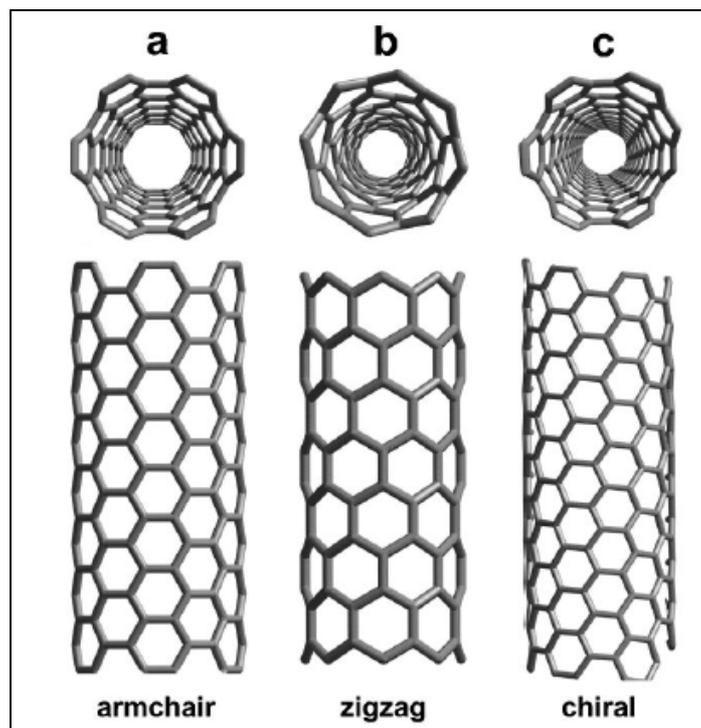


Figure 3.13. Modèles moléculaires de nanotubes de carbone monoparois représentant les différents types de chiralités (armchair, zigzag, chiral).²²⁴

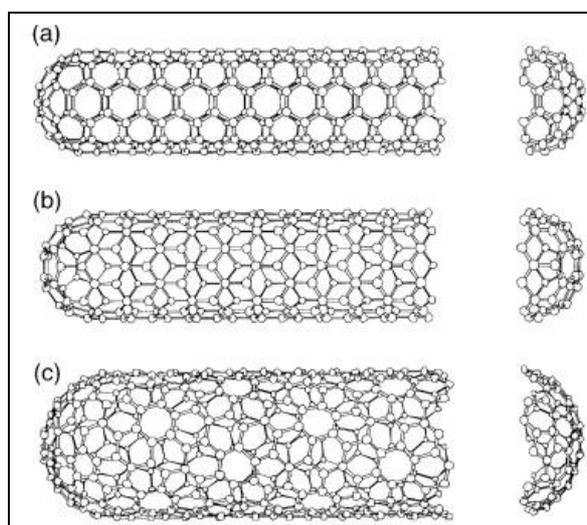


Figure 3.14. Représentation de nanotubes de carbone en configuration (a) « armchair », (b) « zigzag » et (c) chirale.

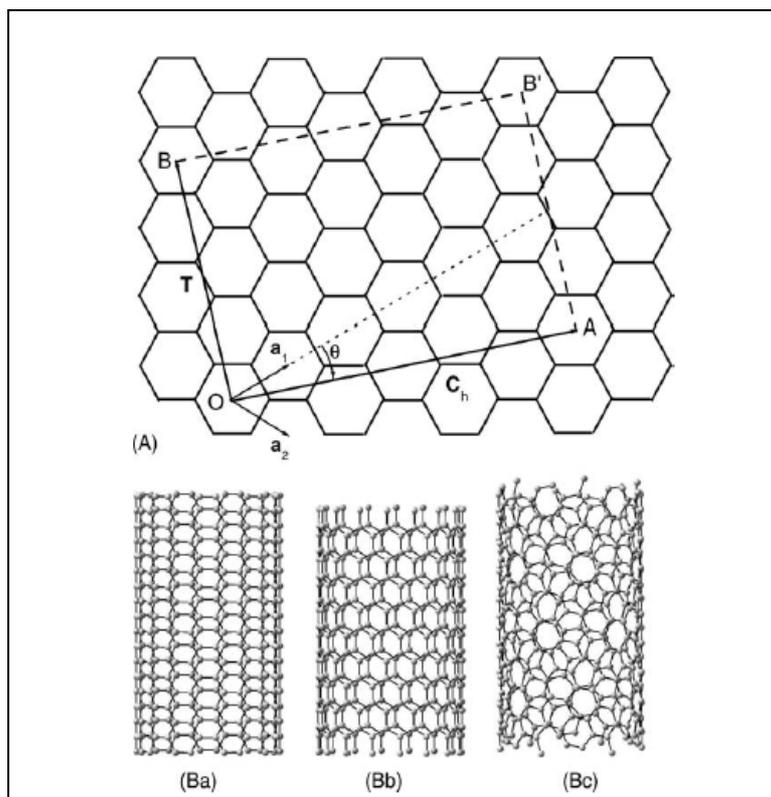


Figure 3.15. Représentation de la construction d'un nanotube par enroulement d'un feuillet de graphène.
Le vecteur chiral noté ici C_h relie deux points du réseau O et A.

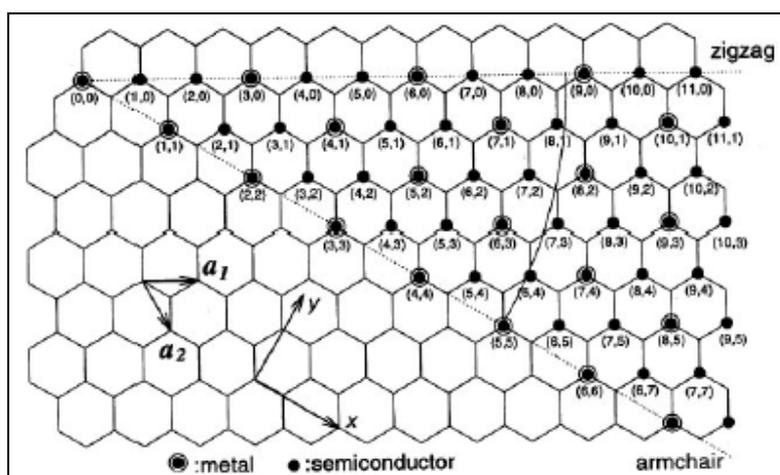


Figure 3.16. Configurations des nanotubes selon l'enroulement des feuillets de graphène.²²⁴

III.2.2.2 Propriétés électroniques des nanotubes

Des études théoriques sur les propriétés électroniques des nanotubes montrent que tous les nanotubes en configuration « armchair » sont métalliques, ainsi que les nanotubes en configuration « zigzag » dont les valeurs de m et n sont des multiples de trois.²²⁸ Il est ainsi possible d'exprimer la condition de transport métallique pour ces structures par la relation

$$\frac{(2m + n)}{3} = q$$

où q est un nombre entier.

Il est remarquable que les nanotubes de carbone monoparois présentent un caractère métallique ou semi-conducteur selon les valeurs des paramètres de structures m et n , alors que les liaisons chimiques entre les atomes de carbone sont identiques. Les conditions sont résumées ci-après :

- Si $n = m$, les nanotubes ont un comportement métallique,
- Si $n-m = 3q$ (q entier), les nanotubes sont semi-conducteurs à gap étroit,
- Si $n-m \neq 3q$, les nanotubes sont des semi-conducteurs à gap large ou sont isolants.

Bien évidemment les applications pour les nanotubes de carbone monoparois au comportement semi-conducteur sont rapidement apparues. Ainsi des transistors ont-ils été expérimentés de même que des circuits logiques tels que des inverseurs, des oscillateurs ou des mémoires.²²⁹⁻²³⁶

III.3 Stockage de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone.

III.3.1 Généralités

La première publication concernant l'insertion de l'hydrogène dans des nanostructures carbonées a permis d'estimer que les nanotubes de carbones monoparois possédaient une grande capacité de stockage pour des tubes purifiés à la température ambiante et à pression atmosphérique.¹⁶⁹ Cependant de nombreuses expériences ont été effectuées avec des résultats contradictoires, et parfois même non-reproductibles. Dans certains cas, la limite de 6,5 % en masse d'hydrogène imposée par l'USDOE est franchie largement, avec des valeurs atteignant 20 % avec des nanotubes dopés au lithium ou au potassium,²³⁷ valeur pondérée par Yang qui a attribué cette valeur à un gain en poids dû à de l'humidité dans l'hydrogène qui réagirait avec les espèces alcalines dans les tubes.²³⁸ Chambers *et al.* ont même reporté une valeur de 67 % en masse d'hydrogène adsorbé sur des nanofibres graphitiques, à température ambiante et en appliquant une pression de 12 MPa.²³⁹ Ce résultat plus que prometteur n'a néanmoins pas pu être répété, et les valeurs obtenues récemment sont très nettement inférieures, le plus souvent aux alentours de quelques %. Plusieurs études ont essayé de justifier ces divergences et il s'avère que l'élément majeur est, hormis les impuretés présentes dans les différents échantillons, l'absence de connaissance fondamentale des configurations locales de l'hydrogène adsorbé et des interactions physiques et électroniques avec l'environnement.²⁴⁰⁻²⁴²

Jusqu'à présent la diffusion inélastique des neutrons a été utilisée uniquement sur des nanotubes de carbone monoparois.^{194,243-248} Dans notre étude, l'hydrogène a été inséré dans diverses nanostructures carbonées : les nanotubes monoparois (SWNT), les C₆₀-peapods – en fait des fullerènes dans des nanotubes monoparois – et des nanocornets (ou nanohorns SWNH). La méthode utilisée pour obtenir les informations les plus précises possibles est la diffraction inélastique des neutrons à cause de la très grande section efficace de l'hydrogène (82,02 barns) comparée à celle du carbone (5,55 barns). De plus les neutrons peuvent facilement pénétrer différents types de conteneurs ce qui permet d'effectuer des mesures *in situ* de chargement/déchargement de l'hydrogène dans les échantillons sous haute pression et à basse ou haute température.

III.3.2 Expériences de stockage d'hydrogène dans des nanostructures carbonées

III.3.2.1 Echantillons

Les échantillons de haute pureté utilisés dans cette étude sont fournis par la société MER Corporation (Tucson, Arizona, USA). Les nanotubes de carbone monoparois ont un diamètre de 14 Å, les fullerènes C₆₀ présents dans les C₆₀-peapods ont un diamètre de 15 Å et les nanocornets présentent quant à eux une large distribution en taille (~ 50 Å).

Les C₆₀-peapods ont été obtenus la première fois par vaporisation du graphite par laser pulsé en présence de certains catalyseurs métalliques (**Figures 17**).²⁴⁹

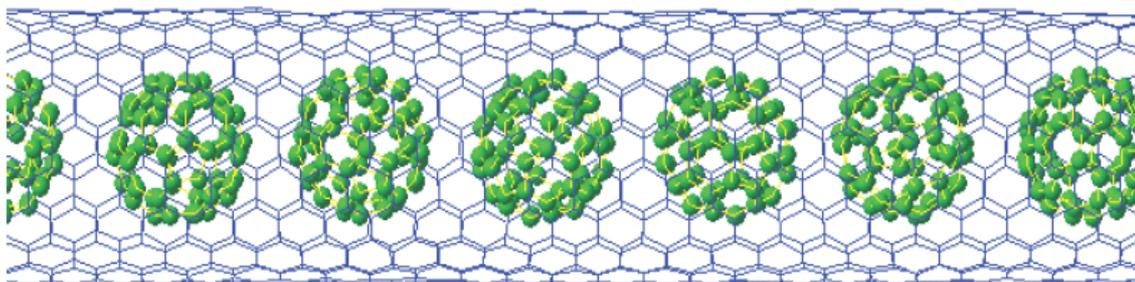


Figure 3.17a. Représentation schématique d'un C₆₀-peapod.

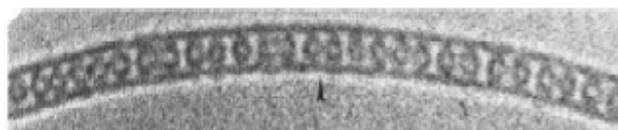


Figure 3.17b. Cliché de microscopie électronique par transmission à haute résolution d'un C₆₀-peapod.

Nous pouvons remarquer que le faisceau d'électron a initialisé la dimérisation des molécules de C₆₀, formant ainsi des paires aisément visibles.²⁵⁰

Initialement les peapods ont été obtenus fortuitement comme sous-produit de la purification de nanotubes monoparois, leur particularité étant de se former spontanément et de manière inattendue. Finalement la synthèse contrôlée des C_{60} -peapods a été possible lorsque des nanotubes de carbone monoparois ont été traités à l'acide sous vide en présence de fullerènes ajoutés. Il s'avère alors que la formation *in situ* de peapods pendant la synthèse de nanotubes monoparois ne représente que moins de 10 % du rendement contre 50 à 100 % lors d'une expérience de synthèse contrôlée.²⁵¹⁻²⁵³

Les nanocornets, ou selon la terminologie anglaise « nanohorns » (SWNH) sont une autre variété de nanostructure carbonée produite sous la forme d'une poudre de particules graphitiques d'environ 80 nm. Chaque particule est composée d'un agrégat de plusieurs structures de feuillets de graphène monoparois en forme de cornet (**Figures 3.18**).²⁵⁴ Les SWNH sont désormais produits en grande quantité et avec un bon rendement.²⁵⁵ La structure et les propriétés, ainsi que certaines méthodes de synthèse des nanotubes de carbone ont été présentées précédemment dans ce recueil (voir paragraphe III.2).

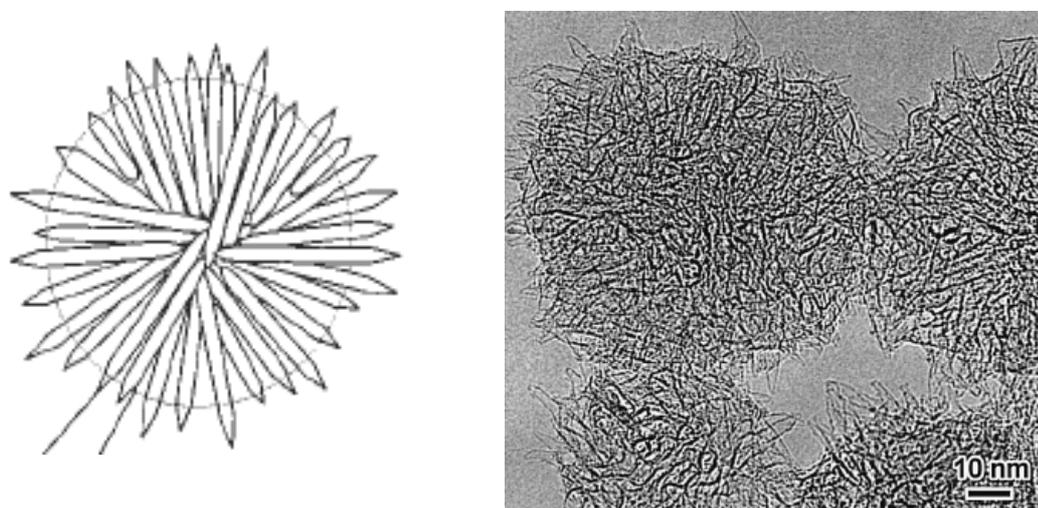


Figure 3.18. a) Représentation schématique d'une particule de nanocornets de carbone. Le diamètre moyen de ces particules est d'environ 80 Å. b) Cliché MET représentant des nanocornets de carbone.²⁵⁴

III.3.2.2 Expériences

Les expériences de diffusion inélastique des neutrons ont été réalisées sur le spectromètre à temps-de-vol à géométrie inverse QENS à la source pulsée de neutrons (Intense Pulsed Neutron Source) de Argonne National Laboratory capable de mesurer simultanément des spectres de diffusion inélastique sur une gamme d'énergie de 0-200 meV, couvrant une vaste gamme de transfert de moment de neutrons.

Typiquement, l'échantillon carboné (nanotubes monoparois ou C₆₀-peapods ou nanocornets) était préalablement séché sous vide pour enlever toute trace d'eau résiduelle. Une fois l'échantillon séché et placé dans la cellule de mesure (sous vide), celle-ci est connectée à une bouteille d'hydrogène ultra-pur. Avant de remplir la cellule avec l'hydrogène, l'air et l'éventuelle vapeur d'eau résiduelle sont pompés (10^{-7} Torr) pendant une demi-heure.

Ensuite seulement l'hydrogène est introduit dans le système à une pression de 110 bars, ceci pendant une demi-heure à température ambiante. Après avoir isolé la bouteille d'hydrogène du reste du système, la température est abaissée jusqu'à 10 K. Puis la température est augmentée régulièrement jusqu'à 23 K. A cette température, légèrement supérieure au point d'ébullition de l'hydrogène, le système est mis une nouvelle fois à pomper une demi-heure, ceci pour éliminer l'hydrogène résiduel non-confiné, et ainsi éviter tout risque de fuite, voire d'explosion lors de la montée en température vers l'ambiante.

Après être monté jusqu'à 23 K, l'échantillon est isolé du reste du système et refroidi jusqu'à 10 K, température à partir de laquelle l'expérience en elle-même peut commencer. La température est incrémentée de 5 K jusqu'à 70 K, et pour chaque température les données sont collectées pendant 6 heures environ donnant ainsi une statistique convenable. Après 70 K, la température est augmentée jusqu'à 150 K pour finalement atteindre la température ambiante (290 K). Après la collection des données à l'ambiante, la température de l'échantillon est à nouveau baissée jusqu'à 10 K, ceci afin de vérifier que l'hydrogène est resté confiné dans le carbone.

III.3.2.3 Résultats

Les résultats obtenus à partir des nanotubes de carbone monoparois confirment les observations précédentes, à savoir :

- L'hydrogène chargé à basses températures (< 40 K) se comporte comme de l'hydrogène moléculaire, comme le montre le pic observé à 14,7 meV caractérisant la transition rotationnelle para-ortho, quasiment identique à celle observée dans le cas de l'hydrogène solide « bulk » (**Figure 3.19**);

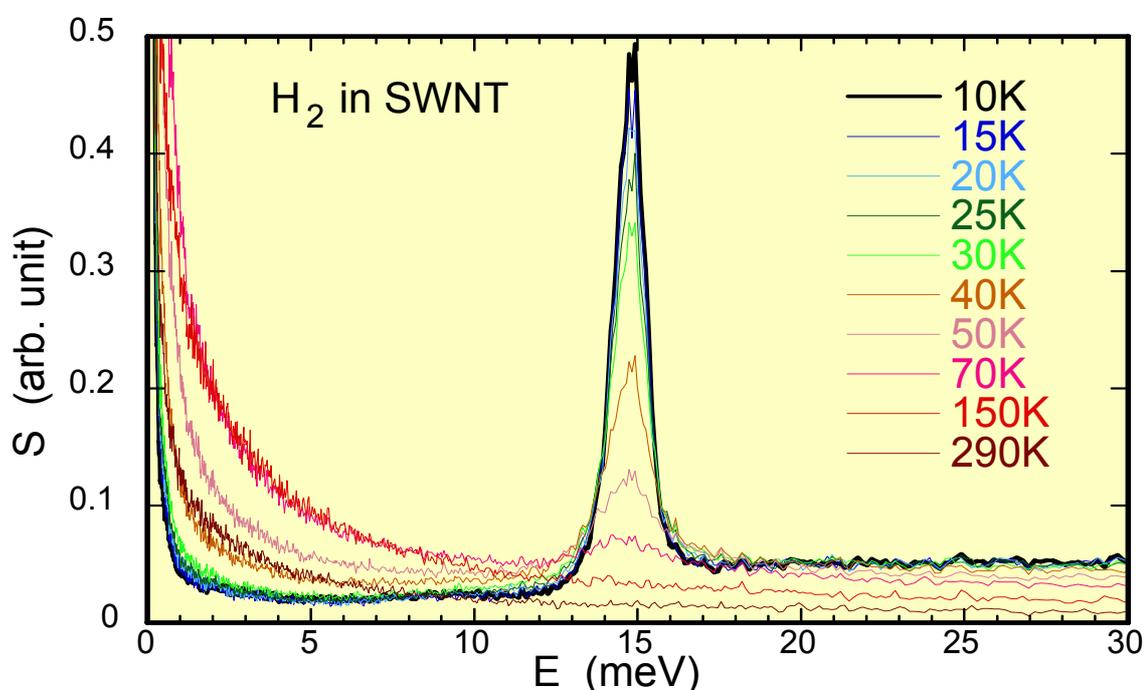


Figure 3.19. Observation de la transition rotationnelle para-ortho de l'hydrogène dans les nanotubes de carbone monoparois et la composante quasi-élastique à différentes températures.

- A des températures supérieures à 50 K l'intensité du pic para-ortho diminue et une composante quasi-élastique apparaît avec une intensité augmentant avec la température, indiquant le relargage de l'hydrogène de ses sites d'adsorption ;

- Après avoir atteint la température ambiante pratiquement tout l'hydrogène s'est échappé, indiquant que les nanotubes de carbone monoparois ne sont pas adaptés au stockage de l'hydrogène à température ambiante. Seulement un faible signal (~ 5 % de l'intensité initiale) est observé après que l'échantillon a été refroidi à 10 K.

Les C₆₀-peapods, semblaient être de sérieux candidats pour le stockage d'énergie, en considérant que l'interstice entre chaque fullerène d'une part, et entre les fullerènes et la paroi intérieure des nanotubes d'autre part paraissaient pouvoir favoriser l'adsorption et surtout la « non-désorption » de l'hydrogène, même à la température ambiante. Or il s'avère que les C₆₀-peapods ont un comportement tout à fait similaire aux nanotubes de carbone monoparois.

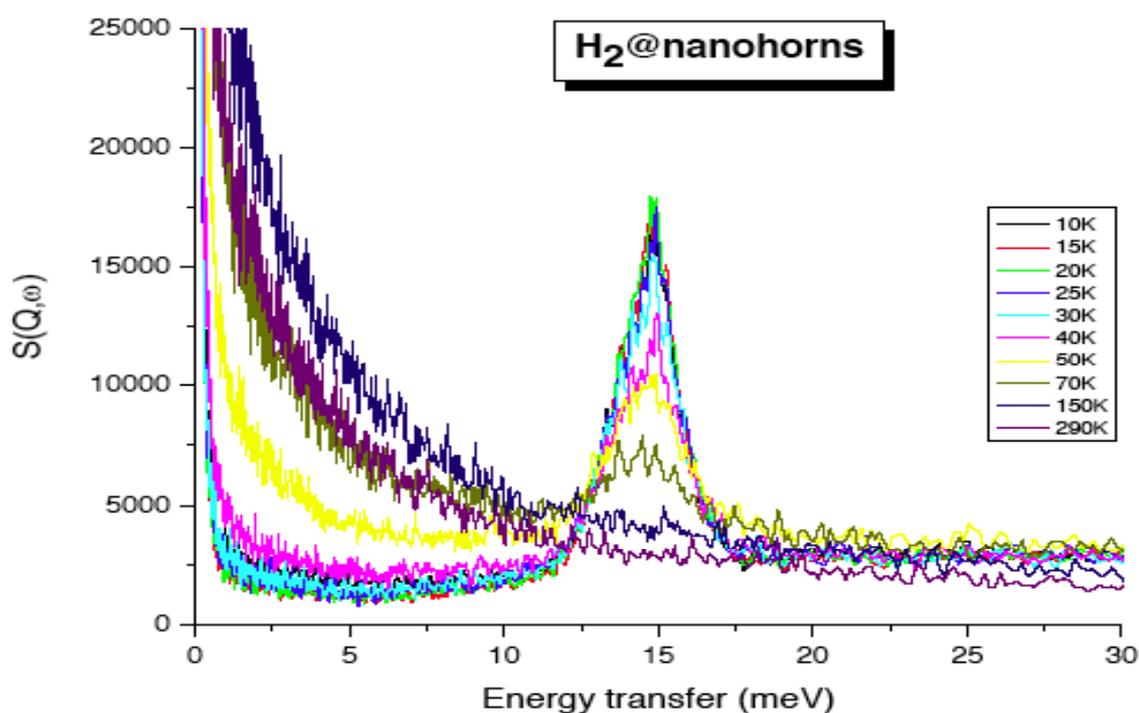


Figure 3.20. Observation de la transition rotationnelle para-ortho de l'hydrogène dans les nanocornets de carbone et la composante quasi-élastique à différentes températures.

Par contre, un comportement différent a été obtenu avec les nanocornets. En effet, d'une part la largeur du pic de la transition rotationnelle para-ortho est deux fois plus grande que celle observée dans le cas des nanotubes monoparois et les C₆₀-peapods (**Figure 3.20**). De plus, la composante quasi-élastique est beaucoup plus grande dans le domaine des hautes températures. Mais le résultat le plus important est que le pic à 14,7 meV, qui disparaît dans le cas des nanotubes et des peapods lorsque la température est redescendue à 10 K après avoir atteint l'ambiante, est parfaitement visible dans le cas des nanocornets (**Figure 3.21**). Cela signifie que l'hydrogène est retenu dans les nanocornets même à température ambiante, et qu'il est ensuite recondensé à l'intérieur de la structure lorsque la température devient inférieure à la température de fusion de l'hydrogène (20,3 K).

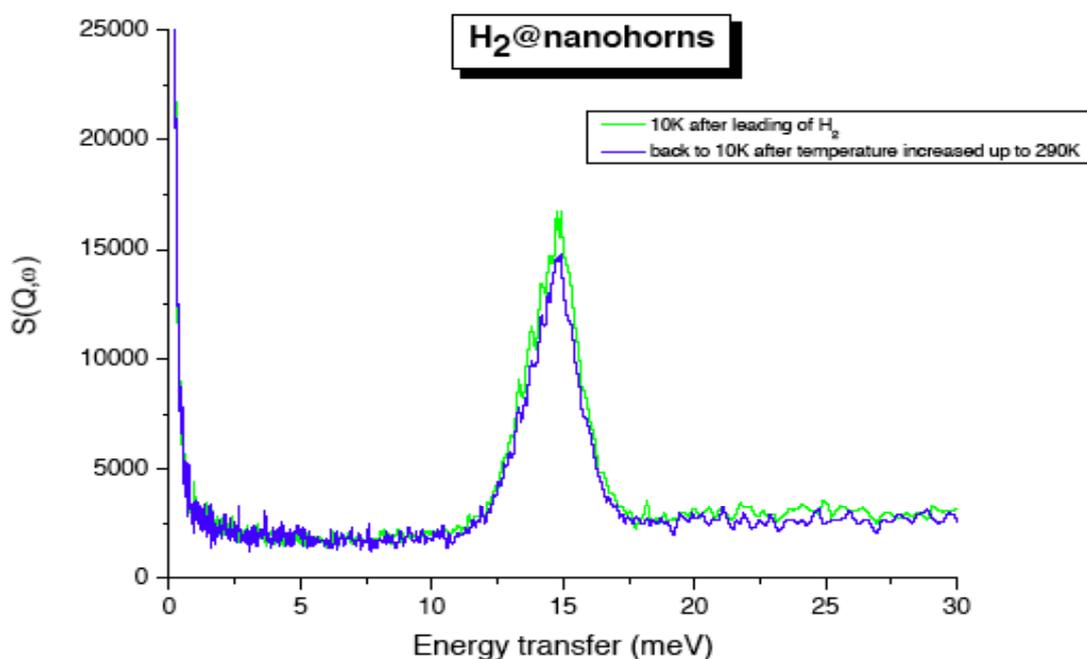


Figure 3.21. Observation du pic de translation rotationnelle para-ortho après introduction de l'hydrogène.

Cependant, en effectuant un nouveau cycle d'adsorption/désorption de l'hydrogène, nous nous apercevons que l'échantillon est totalement déshydrogéné à température ambiante. Comme nous pouvons le voir sur le cliché MET effectué au Centre

de Microscopie Electronique à Argonne (EMC, clichés effectués sur un JEM 4000EXII HREM) de la **Figure 3.22**, l'échantillon de nanocornets de carbone présente de nombreux défauts. Comme il a été discuté précédemment dans ce rapport, les nanotubes de carbone monoparois sont généralement métalliques quand les indices d'Hamada (n,m) sont tels que $n-m$ est divisible par 3, sans quoi les nanotubes sont semi-conducteurs.

La variance dans les combinaisons (n,m) d'un nanocornet, dépendante des défauts de structure, détermine donc son caractère métallique ou semi-conducteur. Or, de telles modifications d'états électroniques ont une importance essentielle notamment dans les effets stéréochimiques lors de l'adsorption d'hydrogène. Ainsi nous pouvons penser que le premier cycle adsorption/désorption observé a permis de « réorganiser » la structure des nanocornets et ainsi diminuer les défauts.

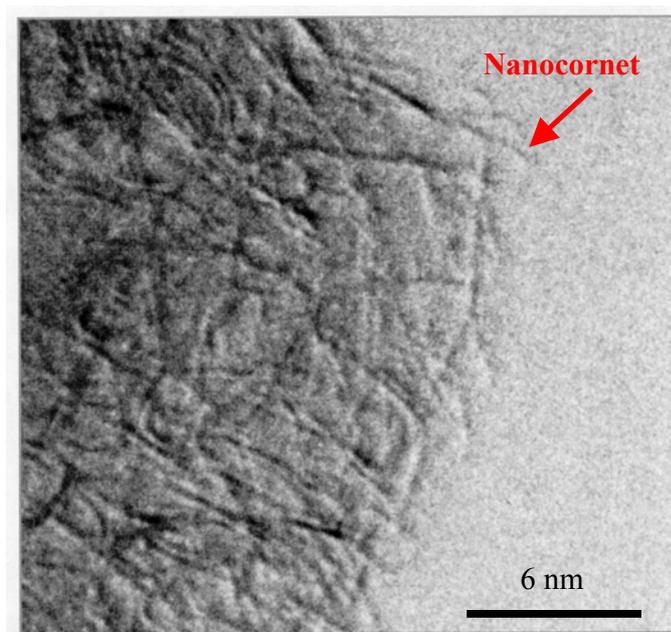


Figure 3.22. Cliché MET de nanocornets. L'échantillon utilisé pour les expériences d'adsorption/désorption

III.3.2.4 Bilan

Nous avons pu observer qu'en appliquant une pression de 100 bar (soit 10 MPa) l'hydrogène est adsorbé dans des nanostructures carbonées telles que les nanotubes de carbone monoparois, les C₆₀-peapods ou encore les nanocornets de carbone. Cependant H₂ devient mobile pour des températures supérieures à 50 K et ne peut être conservé à l'intérieur des tubes ou à l'interstice entre les tubes, lorsque nous atteignons la température ambiante. Les nanocornets de carbone semblent toutefois avoir une structure plus favorable pour le stockage de l'hydrogène puisqu'il est possible d'observer la même quantité d'hydrogène lorsque l'on rabaisse la température jusqu'à 10 K, après une élévation jusqu'à l'ambiante.

Cependant l'enthousiasme suscité par la perspective de voir ce type de nanomatériau carboné, à l'état brut (c'est-à-dire sans dopage ou autre manipulation intermédiaire), devenir la panacée concernant le stockage de l'hydrogène dans des conditions de température atmosphérique et de pression ambiante doit être tempéré.

Références Bibliographiques

- (1) McCusker, L. B.; Liebau, F. et Engelhardt, G. "Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001)." *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 381-394.
- (2) Chiola, V.; Ritsko, J. E. et Vanderpool, C. D. "Process for producing low-bulk density silica." *United States Patent Office 3556725*, **1971**.
- (3) Di Renzo, F.; Cambon, H. et Dutartre, R. "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica." *Microporous Materials* **1997**, *10*, 283-286.
- (4) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B. et Schlenkert, J. L. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834-10843.
- (5) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C. et Beck, J. S. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism." *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- (6) Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M. et Chmelka, B. F. "Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures." *Science* **1993**, *261*, 1299-1303.
- (7) Corma, A. "From microporous molecular sieve materials and their use in catalysis." *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 2373-2419.
- (8) Unger, K. K.; Kumar, D.; Grün, M.; Buchel, G.; Ludtke, S.; Adam, T.; Schumacher, K. et Renker, S. "Synthesis of spherical porous silicas in the micron and submicron size range: challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations." *Journal of Chromatography A* **2000**, *892*, 47-55.
- (9) Beck, J. S. et Vartuli, J. C. "Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves." *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, *1*, 76-87.
- (10) Morey, M. S.; Davidson, A. et Stucky, G. D. "Silica-based, cubic mesostructures: synthesis, characterization and relevance for catalysis." *Journal of Porous Materials* **1998**, *5*, 195-204.
- (11) Lindén, M.; Schacht, S.; Schüth, F.; Steel, A. et Unger, K. K. "Recent advances in nano- and macroscale control of hexagonal, mesoporous materials." *Journal of Porous Materials* **1998**, *5*, 177-193.
- (12) Ying, J. Y.; Mehnert, C. P. et Wong, M. S. "Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials." *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 56-77.
- (13) Ciesla, U. et Schüth, F. "Ordered mesoporous materials." *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 131-149.

- (14) Sayari, A. et Hamoudi, S. "Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials." *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3151-3168.
- (15) Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H. et Sheppardt, E. W. "Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications." *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 2317-2326.
- (16) Lawrence, M. J. "Surfactant systems: their use in drug delivery." *Chemical Society Reviews* **1994**, *23*, 417-424.
- (17) Myers, D. dans *Surfactant Science and Technology*; VCH, New York, **1992**.
- (18) Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li, H.-X. et Davis, M. E. "Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41." *Microporous Materials* **1993**, *2*, 27-34.
- (19) Zhao, X. S.; Lu, G. Q. M. et Millar, G. J. "Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 2075-2090.
- (20) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Retroff, P. M.; Schuth, F. et Stucky, G. D. "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials." *Nature* **1994**, *368*, 317-320.
- (21) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schuth, F. et Stucky, G. D. "Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays." *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1176-1191.
- (22) Tanev, P. T. et Pinnavaia, T. J. "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves." *Science* **1995**, *267*, 865-867.
- (23) Chen, C.-Y.; Li, H.-X. et Davis, M. E. "Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41." *Microporous Materials* **1993**, *2*, 17-26.
- (24) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Kennedy, G. J.; Kresge, C. T.; Roth, W. J. et Schramm, S. E. "Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves." *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1816-1821.
- (25) Malik, A.-S.; Dabbs, D. M.; Aksay, I. A. et Katz, H. E. "Disordered mesoporous silicates formed by templation of a liquid crystal (L₃)." *Materials Research Society: Symposium Proceedings* **2001**, *658*, GG7.5.1-GG7.5.5.
- (26) Khushalani, D.; Kuperman, A.; Coombs, N. et Ozin, G. A. "Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas." *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 2188-2193.
- (27) Yang, H.; Coombs, N. et Ozin, G. A. "Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica." *Nature* **1997**, *386*, 692-695.

- (28) Yang, H.; Ozin, G. A. et Kresge, C. T. "The role of defects in the formation of mesoporous silica fibers, films, and curved shapes." *Advanced Materials* **1998**, *10*, 883-887.
- (29) Yang, S. M.; Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Kresge, C. T. et Ozin, G. A. "Morphokinetics: growth of mesoporous silica curved shapes." *Advanced Materials* **1999**, *11*, 52-55.
- (30) Cai, W.; Tan, M.; Wang, G. et Zhang, L. "Reversible transition between transparency and opacity for the porous silica host dispersed with silver nanometer particles within its pores." *Applied Physics Letters* **1996**, *69*, 2980-2982.
- (31) Cai, W. et Zhang, L. "Characterization and the optical switching phenomenon of porous silica dispersed with silver nano-particles within its pores." *Journal of Physics: Condensed Matter* **1996**, *8*, L591-L596.
- (32) Cai, W. et Zhang, L. "Synthesis and structural and optical properties of mesoporous silica containing silver nanoparticles." *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, *9*, 7257-7267.
- (33) Brunauer, S.; Emmett, P. H. et Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers." *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319.
- (34) Cai, W.; Zhang, L.; Zhong, H. et He, G. "Annealing of mesoporous silica loaded with silver nanoparticles within its pores from isothermal sorption." *Journal of Materials Research* **1998**, *13*, 2888-2895.
- (35) Cai, W.; Zhang, Y.; Jia, J. et Zhang, L. "Semiconducting optical properties of silver/silica mesoporous composite." *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 2709-2711.
- (36) Cai, W.; Hofmeister, H. et Rainer, T. "Surface effect on the size evolution of surface plasmon resonances of Ag and Au nanoparticles dispersed within mesoporous silica." *Physica E* **2001**, *11*, 339-344.
- (37) Cai, W.; Hofmeister, H. et Dubiel, M. "Importance of lattice contraction in surface plasmon resonance shift for free and embedded silver particles." *The European Physical Journal D* **2001**, *13*, 245-253.
- (38) Cai, W.; Hofmeister, H.; Rainer, T. et Chen, W. "Optical properties of Ag and Au nanoparticles dispersed within the pores of monolithic mesoporous silica." *Journal of Nanoparticle Research* **2001**, *3*, 443-453.
- (39) Mandal, S. K.; Roy, R. K. et Pal, A. K. "Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver particles embedded in SiO₂ matrix." *Journal of Physics D: Applied Physics* **2002**, *35*, 2198-2205.
- (40) Huang, M. H.; Choudrey, A. et Yang, P. "Ag nanowire formation within mesoporous silica." *Chemical Communications* **2000**, 1063-1064.
- (41) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F. et Stucky, G. D. "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores." *Science* **1998**, *279*, 548-552.

- (42) Samarskaya, O. et Dag, Ö. "Silver nitrate/oligo(ethylene oxide) surfactant/mesoporous silica nanocomposite films and monoliths." *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 238, 203-207.
- (43) Chen, W.; Cai, W.; Lei, Y. et Zhang, L. "A sonochemical approach to the confined synthesis of palladium nanoparticles in mesoporous silica." *Materials Letters* **2001**, 50, 53-56.
- (44) Wu, Y.; Zhang, L.; Li, G.; Liang, C.; Huang, X.; Zhang, Y.; Song, G.; Jia, J. et Zhixiang, C. "Synthesis and characterization of nanocomposites with palladium embedded in mesoporous silica." *Materials Research Bulletin* **2001**, 36, 253-263.
- (45) Heung, L. K. et Wicks, G. G. "Silica embedded metal hydrides." *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 293-295, 446-451.
- (46) Correa-Duarte, M. A.; Giersig, M. et Liz-Marzán, L. M. "Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure." *Chemical Physics Letters* **1998**, 286, 497-501.
- (47) Patil, K. R.; Hwang, Y. K.; Kim, D.-K.; Chang, J.-S. et Park, S.-E. "Formation of CdS Nanoparticles within Cubic Mesoporous Silica Thin Films." *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2005**, 26, 1025-1026.
- (48) Parala, H.; Winkler, H.; Kolbe, M.; Wohlfart, A.; Fischer, R. A.; Schmechel, R. et von Seggern, H. "Confinement of CdSe nanoparticles inside MCM-41." *Advanced Materials* **2000**, 12, 1050-1055.
- (49) Shan, Y.; Gao, L. et Zheng, S. "A facile approach to load CdSe nanocrystallites into mesoporous SBA-15." *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 88, 192-196.
- (50) Wu, C.-G. et Bein, T. "Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host." *Science* **1994**, 264, 1757-1759.
- (51) MacLachlan, M. J.; Aroca, P.; Coombs, N.; Manners, I. et Ozin, G. A. "Ring-opening polymerization of a [1]silaferrocenophane within the channels of mesoporous silica: poly(ferrocenylsilane)-MCM-41 precursors to magnetic iron nanostructures." *Advanced Materials* **1998**, 10, 144-149.
- (52) Díaz, J. F. et Balkus Jr, K. J. "Enzyme immobilization in MCM-41 molecular sieve." *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **1996**, 2, 115-126.
- (53) Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L.-Q.; Kim, A. Y.; Liu, J. et Kemner, K. M. "Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports." *Science* **1997**, 276, 923-926.
- (54) Stöber, W.; Fink, A. et Bohn, E. "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range." *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, 26, 62-69.
- (55) Kang, S.; Hong, S. I.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S. et Kim, J. "Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process." *Polymer* **2001**, 42, 879-887.

- (56) Reculosa, S.; Poncet-Legrand, C.; Ravaine, S.; Mingotaud, C.; Duguet, E. et Bourgeat-Lami, E. "Syntheses of raspberry-like silica/polystyrene materials." *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 2354-2359.
- (57) Büchel, G.; Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A. et Tsutsumi, K. "Tailored synthesis of nanostructured silicas: control of particle morphology, particle size and pore size." *Supramolecular Science* **1998**, *5*, 253-259.
- (58) Izutsu, H.; Mizukami, F.; Nair, P. K.; Kiyozumi, Y. et Maedab, K. "Preparation and characterization of porous silica spheres by the sol-gel method in the presence of tartaric acid." *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*, 767-771.
- (59) Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A. et Tsutsumi, K. "Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology." *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 207-216.
- (60) Büchel, G.; Unger, K. K.; Matsumoto, A. et Tsutsumi, K. "A novel pathway for synthesis of submicrometer-size solid core/mesoporous shell silica spheres." *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1036-1038.
- (61) Huo, Q.; Feng, J.; Schüth, F. et Stucky, G. D. "Preparation of hard mesoporous silica spheres." *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 14-17.
- (62) Fowler, C. E.; Khushalani, D.; Lebeau, B. et Mann, S. "Nanoscale materials with mesostructured interiors." *Advanced Materials* **2001**, *13*, 649-652.
- (63) Lu, Y.; Fan, H.; Stump, A.; Ward, T. L.; Rieker, T. et Brinker, C. J. "Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles." *Nature* **1999**, *398*, 223-226.
- (64) Gundiah, G.; Eswarimuthy, M.; Neeraj, S.; Natarajan, S. et Rao, C. N. R. "Synthesis and characterization of submicron-sized mesoporous aluminosilicate spheres." *Proceedings of the Indian Academy of Science (Chemical Science)* **2001**, *113*, 227-234.
- (65) van Blaaderen, A. et Vrij, A. "Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres." *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *156*, 1-18.
- (66) Liz-Marzán, L. M. et Philipse, A. P. "Synthesis and optical properties of gold-labeled silica particles." *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, *176*, 459-466.
- (67) Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M. et Mulvaney, P. "Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles." *Langmuir* **1996**, *12*, 4329-4335.
- (68) Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M. et Mulvaney, P. "Homogeneous silica coating of vitreophobic colloids." *Chemical Communications* **1996**, 731-732.
- (69) Ung, T.; Liz-Marzán, L. M. et Mulvaney, P. "Controlled method for silica coating of silver colloids. Influence of coating on the rate of chemical reactions." *Langmuir* **1998**, *14*, 3740-3748.
- (70) Hardikar, V. V. et Matijevic, E. "Coating of nanosize silver particles with silica." *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *221*, 133-136.

- (71) Kobayashi, Y.; Katakami, H.; Mine, E.; Nagao, D.; Konno, M. et Liz-Marzán, L. M. "Silica coating of silver nanoparticles using a modified Stöber method." *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 283, 392-396.
- (72) Mie, G. "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen." *Annalen der Physik (Leipzig)* **1908**, 25, 377-445.
- (73) Ohmori, M. et Matijevic, E. "Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles." *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, 160, 288-292.
- (74) Philipse, A. P.; van Bruggen, M. P. B. et Pathmamanoharan, C. "Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core." *Langmuir* **1994**, 10, 92-99.
- (75) Liu, Q.; Xu, Z.; Finch, J. A. et Egerton, R. "A novel two-step silica-coating process for engineering magnetic nanocomposites." *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 3936-3940.
- (76) Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. et Tanaka, R. "Fe₂O₃ particles coated with silica using TEOS." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2003**, 76, 217-223.
- (77) Aslam, M.; Fu, L.; Li, S. et Dravid, V. P. "Silica encapsulation and magnetic properties of FePt nanoparticles." *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 290, 444-449.
- (78) Kishida, M.; Tago, T.; Hatsuta, T. et Wakabayashi, K. "Preparation of silica-coated rhodium nanoparticles using water-in-oil microemulsion." *Chemistry Letters* **2000**, 29, 1108-1109.
- (79) Tago, T.; Shibata, Y.; Hatsuta, T.; Miyajima, K.; Kishida, M.; Tashiro, S. et Wakabayashi, K. "Synthesis of silica-coated rhodium nanoparticles in reversed micellar solution." *Journal of Materials Science* **2002**, 37, 977-982.
- (80) Chang, S.-y.; Liu, L. et Asher, S. A. "Preparation and properties of tailored morphology, monodisperse colloidal silica-cadmium sulfide nanocomposites." *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 6739-6744.
- (81) Armand, P.; Goldbach, A.; Cramer, C.; Csencsits, R.; Iton, L. E.; Price, D. L. et Saboungi, M.-L. "Semiconductors in the disordered state: from bulk to nanoscale." *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, 205-207, 797-802.
- (82) Margottet, J. "Recherches sur les sulfures, les séléniures et les tellures métalliques." *Annales Scientifiques de l'É.N.S.* **1879**, 2^e série, tome 8, 247-298.
- (83) De Rycke, G. L. et Henderickx, F. "Silver sulphide sol with ultrafine particle size." *European Patent Application 89205613.9*, **1990**.
- (84) Sadanga, R. et Sueno, S. "X-ray study on the α - β transition of Ag₂S." *Mineralogical Journal (Japan)* **1967**, 5, 124-143.
- (85) Cava, R. J.; Reidinger, F. et Wuensch, B. J. "Single-crystal neutron diffraction study of the fast-ion conductor β -Ag₂S between 186 and 325°C." *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, 31, 69-80.
- (86) Cava, R. J. et McWhan, D. B. "Diffuse X-ray scattering study of the fast-ion conductor β -Ag₂S." *Physical Review Letters* **1980**, 45, 2046-2050.

- (87) Akamatsu, K.; Takei, S.; Mizuhata, M.; Kajinami, A.; Deki, S.; Takeoka, S.; Fujii, M.; Hayashi, S. et Yamamoto, K. "Preparation and characterization of polymer thin films containing silver and silver sulfide nanoparticles." *Thin Solid Films* **2000**, 359, 55-60.
- (88) Meherzi-Maghraoui, H.; Dachraoui, M.; Belgacem, S.; Buhre, K. D.; Kunst, R.; Cowache, P. et Lincot, D. "Structural, optical and transport properties of Ag₂S films deposited chemically from aqueous solution." *Thin Solid Films* **1996**, 288, 217-233.
- (89) Kitova, S.; Eneva, J.; Panov, A. et Haefke, H. "Infrared photography based on vapor-deposited silver sulfide thin films." *Journal of Imaging Science and Technology* **1994**, 38, 484-488.
- (90) Enderby, J. E. et Barnes, A. C. "Liquid semiconductors." *Reports on Progress in Physics* **1990**, 53, 85-179.
- (91) Saboungi, M.-L.; Geertsma, W. et Price, D. L. "Ordering in liquid alloys." *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, 41, 207-244.
- (92) Ohno, S.; Barnes, A. C. et Enderby, J. E. "The electrical conductivity and thermopower of liquid Ag_{1-x}S_x alloys near the stoichiometric composition Ag₂S." *Journal of Physics: Condensed Matter* **1990**, 2, 7707-7714.
- (93) Ohno, S.; Barnes, A. C. et Enderby, J. E. "The electronic properties of liquid Ag_{1-x}Se_x." *Journal of Physics: Condensed Matter* **1994**, 6, 5335-5350.
- (94) Schnyders, H. S.; Hahn, J.; Streutker, D. et Van Zytveldyx, J. B. "The electronic transport properties of liquid Ag-Te." *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, 9, 10121-10128.
- (95) Mohandas, K. S.; Sanil, N. et Rodriguez, P. "Construction and calibration of a conductance cell for electrical conductivity measurements of molten salts at elevated temperatures." *Bulletin of Electrochemistry* **2000**, 16, 1-4.
- (96) Faraday, M. "Experimental researches in electricity vol. I." *Philosophical Transactions of the Royal Society (London)* **1839**.
- (97) Tubandt, C. et Lorenz, E. "Molekularzustand und elektrisches Leitvermögen kristallisierter Salze." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1914**, 24, 513-543.
- (98) Padma Kumar, P. et Yashonath, S. "Ionic conduction in the solid state." *Journal of Chemical Science* **2006**, 118, 135-154.
- (99) Hull, S. "Superionics: crystal structures and conduction processes." *Reports on Progress in Physics* **2004**, 67, 1233-1314.
- (100) Kobayashi, M. "Review on structural and dynamical properties of silver chalcogenides." *Solid State Ionics* **1990**, 39, 121-149.
- (101) Henshaw, G.; Parkin, I. P. et Shaw, G. A. "Convenient, room-temperature liquid ammonia routes to metal chalcogenides." *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 231-236.
- (102) Henshaw, G.; Parkin, I. P. et Shaw, G. A. "Convenient, low-energy synthesis of metal sulfides and selenides; PbE, Ag₂E, ZnE, CdE (E = S, Se)." *Chemical Communications* **1996**, 1095-1096.

- (103) Bonneau, P. R.; Shibao, R. K. et Kaner, R. B. "Low-temperature precursor synthesis of crystalline nickel disulfide." *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 2511-2514.
- (104) Parkin, I. P. "Solid state metathesis reaction for metal borides, silicides, pnictides and chalcogenides: ionic or elemental pathways." *Chemical Society Reviews* **1996**, *25*, 199-207.
- (105) Shaw, G. A. et Parkin, I. P. "Liquid ammonia mediated metathesis: synthesis of binary metal chalcogenides and pnictides." *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6940-6947.
- (106) Fitzgerald, M. E.; Griffing, V. et Sullivan, J. "Chemical effects of ultrasonics - "Hot Spot" chemistry." *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *25*, 926-933.
- (107) Suslick, K. S. dans *Modern Synthetic Methods*; Springer-Verlag, New York, **1986**; Vol. 4.
- (108) Suslick, K. S. dans *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects*; VCH Publishers, New York, **1986**.
- (109) Suslick, K. S. "Sonochemistry." *Science* **1990**, *247*, 1439-1445.
- (110) Doktycz, S. J. et Suslick, K. S. "Interparticle collisions driven by ultrasound." *Science* **1990**, *247*, 1067-1069.
- (111) Chatakundu, K.; Green, M. L. H.; Thompson, M. E. et Suslick, K. S. "The enhancement of intercalation reactions by ultrasound." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1987**, 900-901.
- (112) Suslick, K. S.; Choe, S.-B.; Cichowlas, A. A. et Grinstaff, M. W. "Sonochemical synthesis of amorphous iron." *Nature* **1991**, *353*, 414-416.
- (113) Suslick, K. S.; Hammerton, D. A. et Cline Jr, R. E. "The sonochemical hot spot." *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 5641-5642.
- (114) Suslick, K. S. et Price, G. J. "Applications of ultrasound to materials chemistry." *Annual Review of Materials Chemistry* **1999**, *29*, 295-326.
- (115) Ohtani, T.; Nonaka, T. et Araki, M. "Sonochemical synthesis of copper and silver chalcogenides." *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, *138*, 131-134.
- (116) Li, B.; Xie, Y.; Huang, J. et Qian, Y. "Sonochemical synthesis of silver, copper and lead selenides." *Ultrasonics Sonochemistry* **1999**, *6*, 217-220.
- (117) Li, B.; Xie, Y.; Liu, Y.; Huang, J. et Qian, Y. "Sonochemical synthesis of nanocrystalline silver tellurides Ag₂Te and Ag₇Te₄." *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, *158*, 260-263.
- (118) Dusastre, V.; Omar, B.; Parkin, I. P. et Shaw, G. A. "Convenient, room-temperature, amine-assisted routes to metal sulfides, selenides and tellurides." *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 3505-3508.
- (119) Tamura, S.; Takeuchi, K.; Mao, G.; Csencsits, R.; Fan, L.; Otomo, T. et Saboungi, M.-L. "Colloidal silver iodide: synthesis by a reverse micelle method and investigation by a small-angle neutron scattering study." *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *559*, 103-109.
- (120) Rouvière, J.; Couret, J.-M.; Lindheimer, M.; Dejardin, J.-L. et Marrony, R. "Structure des agrégats inverses d'AOT. 1- Forme et taille des micelles." *Journal de Chimie Physique* **1979**, *76*, 289-296.

- (121) Eastoe, J.; Robinson, B. H.; Visser, A. J. W. G. et Steyler, D. C. "Rotational dynamics of AOT reversed micelles in near-critical and supercritical alkanes." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87*, 1899-1903.
- (122) Buschmann, V.; van Tendeloo, G.; Monnoyer, P. et Nagy, J. B. "Structural characterization of colloidal Ag₂Se nanocrystals." *Langmuir* **1998**, *14*, 1528-1531.
- (123) Ziman, J. M. dans *Electrons and Phonons.*; Clarendon Press, Oxford, **1963**.
- (124) Beck, G.; Korte, C.; Janeka, J.; Gruhl, F. et Kreutzbruck, M. "The magnetoresistance of homogeneous and heterogeneous silver-rich silver selenide." *Journal of Applied Physics* **2004**, *96*, 5619-5624.
- (125) White, R. L. "Giant magnetoresistance materials and their potential as read head sensors." *IEEE Transactions on Magnetics* **1994**, *30*, 346-352.
- (126) Lenssen, K.-M. H.; Kuiper, A. E. T. et Roozeboom, F. "Robust giant magnetoresistance material system for magnetic sensors." *Journal of Applied Physics* **1999**, *85*, 5531-5533.
- (127) McFadyen, I. R.; Fullerton, E. E. et Carey, M. J. "State-of-the-art magnetic hard disk drives." *MRS Bulletin* **2006**, *31*, 379-383.
- (128) Janek, J.; Mogwitz, B.; Beck, G.; Kreutzbruck, M.; Kienle, L. et Korte, C. "The magnetoresistance of metal-rich Ag_{2+x}Se - A prototype nanoscale metal/semiconductor dispersion?" *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, *32*, 179-205.
- (129) Junod, P. "Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons Ag₂S, Ag₂Se, Cu₂Se." *Helvetica Physica Acta* **1959**, *32*, 567-614.
- (130) Xu, R.; Husman, A.; Rosenbaum, T. F.; Saboungi, M.-L.; Enderby, J. E. et Littlewood, P. B. "Large magnetoresistance in non-magnetic silver chalcogenides." *Nature* **1997**, *390*, 57-60.
- (131) Lee, M.; Rosenbaum, T. F.; Saboungi, M.-L. et Schnyders, H. S. "Band-gap tuning and linear magnetoresistance in the silver chalcogenides." *Physical Review Letters* **2002**, *88*, 066602.
- (132) Schnyders, H. S.; Saboungi, M.-L. et Rosenbaum, T. F. "Magnetoresistance in *n*- and *p*-type Ag₂Te: mechanisms and applications." *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 1710-1712.
- (133) Ogorelec, Z.; Hamzic, A. et Basletic, M. "On the optimization of the large magnetoresistance of Ag₂Se." *Europhysics Letters* **1999**, *46*, 56-61.
- (134) Abrikosov, A. A. "Quantum linear magnetoresistance; solution of an old mystery." *Journal of Physics A: Mathematical and General* **2003**, *36*, 9119-9131.
- (135) Junod, P.; Hediger, H.; Kilchör, B. et Wulfschleger, J. "Metal-non-metal transition in silver chalcogenides." *Philosophical Magazine* **1977**, *36*, 941-958.
- (136) Abrikosov, A. A. "Quantum magnetoresistance." *Physical Review B* **1998**, *58*, 2788-2794.
- (137) Abrikosov, A. A. "Quantum linear magnetoresistance." *Europhysics Letters* **2000**, *49*, 789-793.
- (138) Ramirez, A. P. "Colossal magnetoresistance." *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, *9*, 8171-8199.

- (139) Fontcuberta, J.; Balcells, L.; Bibes, M.; Navarro, J.; Frontera, J.; Santiso, J.; Fraxedas, J.; Martínez, B.; Nadolski, S.; Wojcik, M.; Jedryka, E. et Casanove, M. J. "Magnetoresistive oxides: new developments and applications." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2002**, 242-245, 98-104.
- (140) Tokura, Y. "Critical features of colossal magnetoresistive manganites." *Reports on Progress in Physics* **2006**, 69, 797-851.
- (141) Schiffer, P.; Ramirez, A. P.; Bao, W. et Cheong, S.-W. "Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$." *Physical Review Letters* **1995**, 75, 3336-3339.
- (142) Zener, C. "Interactions between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds with perovskite structure." *Physical Review* **1951**, 82, 403-405.
- (143) de Gennes, P.-G. "Effects of double exchange in magnetic crystals." *Physical Review* **1960**, 118, 141-154.
- (144) Jin, S.; Tiefel, T. H.; McCormack, M.; Fastnacht, R. A.; Ramesh, R. et Chen, L. H. "Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films." *Science* **1994**, 264, 413-415.
- (145) Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Nguyen Van Dau, F.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A. et Chazelas, J. "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices." *Physical Review Letters* **1988**, 61, 2472-2475.
- (146) Barthelemy, A.; Cros, V.; Duvail, J. L.; Fert, A.; Morel, R.; Parent, F.; Petroff, F. et Steren, L. B. "Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures." *Nanostructured Materials* **1995**, 6, 217-226.
- (147) Zhang, S.; Levy, P. M. et Fert, A. "Conductivity and magnetoresistance of magnetic multilayered structures." *Physical Review B* **1992**, 45, 8689-8702.
- (148) Cundy, C. S. et Cox, P. A. "The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time." *Chemical Reviews* **2003**, 103, 663-701.
- (149) Goldbach, A.; Saboungi, M.-L. et Price, D. L. "Stabilization of selenium in zeolites: an anomalous X-ray scattering study." *Chemical Communications* **1999**, 997-998.
- (150) Goldbach, A. et Saboungi, M.-L. "Optical spectroscopy on Se_8 clusters and Se chains embedded in zeolite matrices." *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* **1997**, 101, 1660-1664.
- (151) Leon, V.; Ren, Y. et Saboungi, M.-L. "Effect of nanoscale confinement on β - α phase transition in Ag_2Se ." *à paraître* **2006**.
- (152) Das, V. D. et Karunakaran, D. "Variations of energy gap, resistivity, and temperature coefficient of resistivity in annealed β - Ag_2Se thin films." *Physical Review B* **1989**, 39, 10872-10878.
- (153) Kumar, M. C. S. et Pradeep, B. "Structural, electrical and optical properties of silver selenide thin films." *Semiconductor Science and Technology* **2002**, 17, 261-265.

- (154) Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kruk, M.; Antochshuk, V. et Jaroniec, M. "Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore-micropore network?" *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11465-11471.
- (155) Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F. et Fajula, F. "True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature." *Langmuir* **2001**, *17*, 8328-8335.
- (156) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F. et Stucky, G. D. "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures." *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024-6036.
- (157) Ma, X.-D.; Qian, X.-F.; Yin, J. et Zhu, Z.-K. "Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-selenide nanocomposites at room temperature." *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 663-666.
- (158) Yu, T.; Shen, Z. X.; Toh, W. S.; Xue, J. M. et Wang, J. "Size effect on the ferroelectric phase transition in SrBi₂Ta₂O₉ nanoparticles." *Journal of Applied Physics* **2003**, *94*, 618-620.
- (159) Buffat, P. et Borel, J.-P. "Size effect on the melting temperature of gold particles." *Physical Review A* **1976**, *13*, 2287-2298.
- (160) Jackson, C. L. et McKenna, G. B. "The glass transition of organic liquids confined to small pores." *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *131-133*, 221-224.
- (161) Colucci, D. M.; McKenna, G. B.; Filliben, J. L.; Lee, A.; Curliss, D. B.; Bowman, K. B. et Russell, J. D. "Isochoric and isobaric glass formation: similarities and differences." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1997**, *35*, 1561-1573.
- (162) Alba-Simionesco, C.; Dosseh, G.; Dumont, E.; Frick, B.; Geil, B.; Morineau, D.; Teboul, V. et Xia, Y. "Confinement of molecular liquids: consequences on thermodynamic, static and dynamical properties of benzene and toluene." *The European Physical Journal E* **2003**, *12*, 19-28.
- (163) Alba-Simionesco, C.; Coasne, B.; Dosseh, G.; Dudziak, G.; Gubbins, K. E.; Radhakrishnan, R. et Sliwinska-Bartkowiak, M. "Effects of confinement on freezing and melting." *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, *18*, R15-R68.
- (164) Alcoutlabi, M. et McKenna, G. B. "Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale." *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, *17*, R461-R524.
- (165) Schultz, M. G.; Dielh, T.; Brasseur, G. P. et Zittel, W. "Air pollution and climate-forcing impacts of a global hydrogen economy." *Science* **2003**, *302*, 624-627.
- (166) Jacobson, M. Z.; Colella, W. G. et Golden, D. M. "Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles." *Science* **2005**, *308*, 1901-1905.
- (167) Verizoglu, T. N. et Barbir, F. "Hydrogen: the wonder fuel." *International Journal of Hydrogen Energy* **1992**, *17*, 391-401.
- (168) Muradov, N. Z. et Verizoglu, T. N. "From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy." *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 225-237.

- (169) Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S. et Heben, M. J. "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes." *Nature* **1997**, *386*, 377-379.
- (170) Floquet, N.; Coulomb, J.-P.; Llewellyn, P.; Andre, G. et Kahn, R. "Growth mode of hydrogen in mesoporous MCM-41. Adsorption and neutron scattering coupled studies." *Adsorption* **2005**, *11*, 679-684.
- (171) Liu, C. et Cheng, H.-M. "Carbon nanotubes for clean energy applications." *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, *38*, R231-R252.
- (172) Edler, K. J.; Reynolds, P. A.; Branton, P. J.; Trouw, F. R. et White, J. W. "Structure and dynamics of hydrogen sorption in mesoporous MCM-41." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997**, *93*, 1667-1674.
- (173) Mondelli, C.; González, M. A.; Albergamo, F.; Carbajo, C.; Torralvo, M. J.; Enciso, E.; Bermejo, F. J.; Fernández-Perea, R.; Cabrillo, C.; Leon, V. et Saboungi, M.-L. "Collective excitations in liquid D₂ confined within the mesoscopic pores of a MCM-41 molecular sieve." *Physical Review B* **2006**, *73*, 094206.
- (174) Christenson, H. K. "Confinement effects on freezing and melting." *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, *13*, R95-R133.
- (175) Dash, J. G. "Frost heave in helium & other substances" *Journal of Low Temperature Physics* **1992**, *89*, 277-285.
- (176) Albergamo, F.; Bossy, J.; Averbuch, P.; Schober, H. et Glyde, H. R. "Phonon-roton excitations in liquid ⁴He at negative pressures." *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 235301.
- (177) Pearce, J. V.; Bossy, J.; Schober, H.; Glyde, H. R.; Daughton, D. R. et Mulders, N. "Excitations of metastable superfluid ⁴He at pressures up to 40 bars." *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 145303.
- (178) Babaev, E.; Sudbø, A. et Ashcroft, N. W. "A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen." *Nature* **2004**, *431*, 666-668.
- (179) Tell, J. L. et Maris, H. J. "Specific heats of hydrogen, deuterium and neon in porous Vycor glass." *Physical Review B* **1983**, *28*, 5122-5125.
- (180) Kondo, Y.; Schindler, M. et Pobell, F. "Hydrogen in an oscillating porous Vycor glass." *Journal of Low Temperature Physics* **1995**, *101*, 195-204.
- (181) Sokol, P. E.; Azuah, R. T.; Gibbs, M. R. et Bennington, S. M. "A neutron scattering study of hydrogen in vycor glass." *Journal of Low Temperature Physics* **1996**, *103*, 23-33.
- (182) De Kinder, J.; Bouwen, A. et Schoemaker, D. "Molecular hydrogen in porous Vycor glass." *Physical Review B* **1995**, *52*, 15872.
- (183) Torii, R. H.; Maris, H. J. et Seidel, G. M. "Heat capacity and torsional oscillator studies of molecular hydrogen in porous Vycor glass." *Physical Review B* **1990**, *41*, 7167-7182.
- (184) Rall, M.; Brison, J. P. et Sullivan, N. S. "Supercooling of molecular hydrogen in zeolite." *Physical Review B* **1991**, *44*, 9639-9643.

- (185) Fu, H.; Trouw, F. R. et Sokol, P. E. "A quasi-elastic and inelastic neutron scattering study of H₂ in zeolite." *Journal of Low Temperature Physics* **1999**, *116*, 149-165.
- (186) Glanville, Y. J.; Pearce, J. V.; Sokol, P. E.; Newalker, B. et Komarneni, S. "Study of H₂ confined in the highly ordered pores of MCM-48." *Chemical Physics* **2006**, *292*, 289-293.
- (187) Floquet, N.; Coulomb, J. P. et Andre, G. "Hydrogen sorption in MCM-41 by neutron diffraction study. Characterization of the porous structure of MCM-41 and the growth mode of the hydrogen confined phases." *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *72*, 143-152.
- (188) Plantevin, O.; Fåk, B.; Glyde, H. R.; Mulders, N.; Bossy, J. et Coddens, G. "Excitations of superfluid ⁴He in porous media: Aerogel and Vycor." *Physical Review B* **2001**, *63*, 224508.
- (189) Albergamo, F.; Glyde, H. R.; Daughton, D. R.; Mulders, N.; Bossy, J. et Schober, H. "Excitations of liquid ⁴He in disorder and boson localization." *Physical Review B* **2004**, *69*, 014514.
- (190) Anderson, C. R.; Andersen, K. H.; Stirling, W. G.; Sokol, P. E. et Dimeo, R. M. "Dynamics of superfluid ⁴He confined in xerogel glass." *Physical Review B* **2002**, *65*, 174509.
- (191) Glyde, H. R.; Albergamo, F.; Azuah, R. T.; Bossy, J. et Fåk, B. "Dynamics of quantum liquids in confinement, theory and experiment." *The European Physical Journal E* **2003**, *12*, 63-68.
- (192) Albergamo, F.; Bossy, J.; Glyde, H. R. et Dianoux, A.-J. "Elementary excitations in liquid ⁴He confined in MCM-41." *Physical Review B* **2003**, *67*, 224506.
- (193) Brown, D. W.; Sokol, P. E. et Fitzgerald, S. A. "Rotational dynamics of *n*-H₂ in porous Vycor glass." *Physical Review B* **1999**, *59*, 13258-13266.
- (194) Narehood, D. G.; Kostov, M. K.; Eklund, P. C.; Cole, M. W. et Sokol, P. E. "Deep inelastic neutron scattering of H₂ in single-walled carbon nanotubes." *Physical Review B* **2002**, *65*, 233401.
- (195) Cohen, E. G. D.; Westerhuijs, P. et de Schepper, I. M. "Half width of neutron spectra." *Physical Review Letters* **1987**, *59*, 2872-2874.
- (196) Dawidowski, J.; Bermejo, F. J.; Ristig, M. L.; Fåk, B.; Cabrillo, C.; Fernández-Pera, R.; Kinugawa, K. et Campo, J. "Static structure factor of liquid parahydrogen." *Physical Review B* **2004**, *69*, 014207.
- (197) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F. et Smalley, R. E. "C₆₀: Buckminsterfullerene." *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- (198) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K. et Huffman, D. R. "Solid C₆₀ - A new form of carbon." *Nature* **1990**, *348*, 354-358.
- (199) Iijima, S. "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- (200) Radushkevich, L. V. et Lukyanovich, V. M. "O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte." *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1952**, *26*, 88-95.
- (201) Monthieux, M. et Kuznetsov, V. L. "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *Carbon* **2006**, *44*, 1621-1623.

- (202) Jung, S. H.; Kim, M. R.; Jeong, S. H.; Kim, S. U.; Lee, O. J.; Lee, K. H.; Suh, J. H. et Park, C. K. "High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen." *Applied Physics A, Materials Science and Processing* **2003**, 76, 285-286.
- (203) Seraphin, S. et Zhou, D. "Single-walled carbon nanotubes produced at high-yield by mixed catalysts." *Applied Physics Letters* **1994**, 64, 2087-2089.
- (204) Gavillet, J.; Loiseau, A.; Journet, C.; Willaime, F.; Ducastelle, F. et Charlier, J.-C. "Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes." *Physical Review Letters* **2001**, 87, 275504.
- (205) Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; Lamy de la Chapelle, M.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R. et Fischer, J. E. "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique." *Nature* **1997**, 388, 756-758.
- (206) Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization." *Chemical Physics Letters* **1995**, 243, 49-54.
- (207) Guo, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Tománek, D.; Colbert, D. et Smalley, R. E. "Self-assembly of tubular fullerenes." *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 10694-10697.
- (208) Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, H. Y.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D.; Scuseria, G.; Tománek, D.; Fischer, J. E.; Rao, A. M.; Eklund, P. C. et Smalley, R. E. "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes: process, product, and characterization." *Applied Physics A, Materials Science and Processing* **1998**, 67, 29-37.
- (209) Baker, R. T. K. et Harris, P. J. F. dans *Chemistry and Physics of Carbon.*; Thrower, P. A., Ed.; Marcel Dekker, New York, **1978**; Vol. 14; pp 83.
- (210) Oberlin, A.; Endo, M. et Koyama, T. "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition." *Journal of Crystal Growth* **1976**, 32, 335-349.
- (211) Yacamán, M. J.; Oshida, M. M.; Rendon, L. et Santiesteban, J. G. "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure." *Applied Physics Letters* **1993**, 62, 202-204.
- (212) Ivanov, V.; Nagy, J. B.; Lambin, P.; Lucas, A.; Zhang, X. B.; Bernaerts, D.; Van Tendeloo, G.; Amelynckx, S. et Van Landuyt, J. "The study of carbon nanotubules produced by catalytic method." *Chemical Physics Letters* **1994**, 223, 329-335.
- (213) Dai, H.; Rinzler, A. G.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. et Smalley, R. E. "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide." *Chemical Physics Letters* **1996**, 260, 471-475.
- (214) Kong, J.; Cassel, A. M. et Dai, H. "Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes." *Chemical Physics Letters* **1998**, 292, 567-574.
- (215) Cheng, H.-M.; Li, F.; Su, G.; Pan, H. Y.; He, L. L.; Sun, X. et Dresselhaus, M. S. "Large scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons." *Applied Physics Letters* **1998**, 72, 3282-3284.

- (216) Flahaut, E.; Gonvidaraj, A.; Peigney, A.; Laurent, C.; Rousset, A. et Rao, C. N. R. "Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions." *Chemical Physics Letters* **1999**, *300*, 236-242.
- (217) Flahaut, E.; Peigney, A.; Laurent, C. et Rousset, A. "Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes." *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 249-252.
- (218) Kyotani, T.; Tsai, L. et Tomita, A. "Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminium oxide film." *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 2109-2113.
- (219) Sayari, A. et Yang, Y. "SBA-15 templated mesoporous carbon: new insights into the SBA-15 pore structure." *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 6108-6113.
- (220) Tang, Z. K.; Sun, H. D.; Wang, J.; Chen, J. et Li, G. "Mono-sized single-walled carbon nanotubes formed in channels of AlPO₄-5 single crystal." *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 2287-2289.
- (221) Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Bush, P.; Siegel, M. P. et Provencio, P. N. "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass." *Science* **1998**, *282*, 1105-1107.
- (222) Seo, J. W.; Couteau, E.; Umek, P.; Hernadi, K.; Marcoux, P.; Lukic, B.; Mikó, C.; Milas, M.; Gaál, R. et Forró, L. "Synthesis and manipulation of carbon nanotubes." *New Journal of Physics* **2003**, *5*, 120.1-120.22.
- (223) Czerwos, E. et Dluzewski, P. "From fullerenes to carbon nanotubes by Ni catalysis." *Diamond and Related Materials* **2000**, *9*, 901-905.
- (224) Terrones, M. "Science and Technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes." *Annual Review of Materials Research* **2003**, *33*, 419-501.
- (225) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. et Avouris, P. "Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties, and Applications." dans *Topics in Applied Physics*; Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2001**.
- (226) Hamada, N.; Sawada, S. I. et Oshiyama, A. "New one-dimensional conductor, graphite microtubules." *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 1579-1581.
- (227) Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. "Electronic structure of chiral graphene tubules." *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 2204-2206.
- (228) Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. "Electronic structure of graphen tubules based on C₆₀." *Physical Review B* **1992**, *46*, 1804-1811.
- (229) Trans, S.; Verschuere, A. et Dekker, C. "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube." *Nature* **1998**, *393*, 49-52.
- (230) Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H. R.; Hertel, T. et Avouris, P. "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors." *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 2447-2449.

- (231) Appenzeller, J.; Martel, R.; Solomon, P.; Chan, K.; Avouris, P.; Knoch, J.; Benedict, J.; Tanner, M.; Thomas, S.; Wang, K. L. et del Alamo, J. A. "Scheme for the fabrication of ultrashort channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistors." *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 298-300.
- (232) Collins, P. G.; Arnold, M. S. et Avouris, P. "Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown." *Science* **2001**, *292*, 706-709.
- (233) Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T. et Dekker, C. "Logic circuits with carbon nanotube transistors." *Science* **2001**, *294*, 1317-1320.
- (234) Choi, W. B.; Chung, D. S.; Kang, J. H.; Kim, H. Y.; Jin, Y. W.; Han, I. T.; Lee, Y. H.; Jung, J. E.; Lee, N. S.; Park, G. S. et Kim, J. M. "Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display." *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 3129-3131.
- (235) Saito, Y.; Uemura, S. et Hamaguchi, K. "Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters." *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **1998**, *37*, L346-L348.
- (236) Saito, Y.; Hamaguchi, K.; Uemura, S.; Uchida, K.; Tasaka, T.; Ikazaki, F.; Yumura, M.; Kasuya, A. et Nishina, Y. "Field emission from multi-walled carbon nanotubes and its application to electron tubes." *Applied Physics A, Materials Science and Processing* **1998**, *67*, 95-100.
- (237) Chen, P.; Wu, X.; Lin, J. et Tan, K. L. "High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures." *Science* **1999**, *285*, 91-93.
- (238) Yang, R. T. "Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited." *Carbon* **2000**, *38*, 623-626.
- (239) Chambers, A.; Park, C.; Baker, R. T. K. et Rodriguez, N. M. "Hydrogen storage in graphite nanofibers." *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4253-4256.
- (240) Cheng, H.-M.; Yang, Q.-H. et Liu, C. "Hydrogen storage in carbon nanotubes." *Carbon* **2001**, *39*, 1447-1454.
- (241) Ding, R. G.; Lu, G. Q.; Yan, Z. F. et Wilson, M. A. "Recent advances in the preparation and utilization of carbon nanotubes for hydrogen storage." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2001**, *1*, 7-39.
- (242) Hirscher, M.; Becher, M.; Haluska, M.; von Zeppelin, F.; Chen, X.; Dettlaff-Weglikowska, U. et Roth, S. "Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium?" *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *356-357*, 433-437.
- (243) Brown, C. M.; Yildirim, T.; Neumann, D. A.; Heben, M. J.; Gennett, T.; Dillon, A. C.; Alleman, J. L. et Fischer, J. E. "Quantum rotation of hydrogen in single-wall carbon nanotubes." *Chemical Physics Letters* **2000**, *329*, 311-316.
- (244) Schimmel, H. G.; Nijkamp, G.; Kearley, G. J.; Riveraa, A.; de Jong, K. P. et Mulder, F. M. "Hydrogen adsorption in carbon nanostructures compared." *Materials Science and Engineering B* **2004**, *108*, 124-129.

- (245) Schimmel, H. G.; Kearley, G. J.; Nijkamp, M. G.; Visser, C. T.; de Jong, K. P. et Mulder, F. M. "Hydrogen adsorption in carbon nanostructures: comparison of nanotubes, fibers, and coals." *Chemistry: A European Journal* **2003**, *9*, 4764-4770.
- (246) Georgiev, P. A.; Ross, D. K.; De Monte, A.; Montaretto-Marullo, U.; Edwards, R. A. H.; Ramirez-Cuesta, A. J. et Colognesi, D. "Hydrogen site occupancies in single-walled carbon nanotubes studied by inelastic neutron scattering." *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, *16*, L73-L78.
- (247) Georgiev, P. A.; Ross, D. K.; De Monte, A.; Montaretto-Marullo, U.; Edwards, R. A. H.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Adams, M. A. et Colognesi, D. "In situ inelastic neutron scattering studies of the rotational and translational dynamics of molecular hydrogen adsorbed in single-wall carbon nanotubes (SWNTs)." *Carbon* **2005**, *43*, 895-906.
- (248) Ren, Y. et Price, D. L. "Neutron scattering study of H₂ adsorption in single-walled carbon nanotubes." *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 3684-3686.
- (249) Smith, B. W.; Monthieux, M. et Luzzi, D. E. "Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes." *Nature* **1998**, *396*, 323-324.
- (250) Smith, B. W. et Luzzi, D. E. "Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis." *Chemical Physics Letters* **2000**, *321*, 169-174.
- (251) Hirahara, K.; Suenaga, K.; Bandow, S.; Kato, H. et Okazaki, T. "One-dimensional metallofullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes." *Physical Review Letters* **2000**, *85*, 5384-5387.
- (252) Suenaga, K.; Tence, M.; Mory, C.; Colliex, C. et Kato, H. "Element-selective single atom imaging." *Science* **2000**, *290*, 2280-2282.
- (253) Kataura, H.; Maniwa, Y.; Kodama, T.; Kikuchi, K.; Hirahara, K.; Suenaga, K.; Iijima, S.; Suzuki, S.; Achiba, Y. et Krätschmer, W. "High-yield fullerene encapsulation in single-wall carbon nanotubes." *Synthetic Metals* **2001**, *121*, 1195-1196.
- (254) Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F. et Takahashi, K. "Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns." *Chemical Physics Letters* **1999**, *309*, 165-170.
- (255) Kasuya, D.; Yudasaka, M.; Takahashi, K.; Koakai, F. et Iijima, S. "Selective production of single-wall carbon nanohorn aggregates and their formation mechanism." *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 4947-4951.

Conclusion et Perspectives

Au cours des différents chapitres qui constituent ce mémoire, nous avons mis en évidence différents types de confinements, pouvant être moléculaire dans le cas du dihydrogène et du deutérium, ou particulaire lorsque nous considérons le séléniure d'argent. Pour cela nous avons utilisé différents types de matériaux confinant, à savoir la silice mésoporeuse et certaines nanostructures carbonées, avec leurs spécificités propres.

Ainsi nous avons pu montrer dans le premier chapitre tout le potentiel de la silice mésoporeuse, grâce en particulier à l'ordonnement des pores. Les méthodes de synthèse sont très nombreuses, dépendant essentiellement du type d'agent de porosité utilisé, celui-ci pouvant être polarisé, comme dans le cas de la silice MCM-41, pour laquelle nous utilisons le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB). La MCM-41 est la silice mésoporeuse la plus utilisée en ce qui concerne le confinement, mais aussi la catalyse, du fait de sa « redécouverte » dès 1992 et ainsi de l'étude extensive dont ce matériau a fait l'objet. Les avantages d'un tel matériau ont été rapidement mis en exergue et MCM-41, encore aujourd'hui, est le matériau poreux de prédilection, grâce à ses pores ordonnés formant un réseau hexagonal. De plus le diamètre d'ouverture de ces pores est généralement compris entre 2 et 20 nm, une dimension intermédiaire entre la microporosité (diamètres plus petits - par exemple : les nanotubes de carbone) et la macroporosité. Un autre avantage est leur résistance thermique et structurale.

Une des raisons pour laquelle nous souhaitons utiliser la silice mésoporeuse est le confinement d'un matériau aux propriétés spectaculaires : le séléniure d'argent (Ag_2Se). Dans le chapitre I nous avons fait un rapide tour d'horizon des différents matériaux confinés dans la silice, en particulier des métaux comme l'argent ou l'or, mais aussi des composés du sélénium ou d'autres chalcogènes (soufre et tellure). Nous avons alors pu remarquer que les propriétés de ces matériaux confinés n'étaient pas perdues, ce qui constitue un avantage indéniable. En présentant les propriétés et particularités du séléniure d'argent dans le Chapitre II, nous avons pu remarquer qu'en condition stœchiométrique, Ag_2Se présente la particularité d'être superionique au-delà d'une certaine température appelée température de transition de phase β - α , la mobilité des ions Ag^+ étant alors exacerbée. Mais la propriété la plus remarquable se situe en condition non-stœchiométrique. Il a été montré qu'avec un très léger excès en argent, la résistance électrique du séléniure d'argent, dans un champ magnétique homogène, évolue de manière linéaire en fonction du champ magnétique appliqué, ceci même pour des champs très intenses atteignant des valeurs proches de 55 Teslas. Cette propriété remarquable de

magnétorésistance est d'intérêt tout particulier dans le domaine des sondes magnétiques ou encore dans les têtes de lecture.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés au confinement de ce matériau dans la silice mésoporeuse, non pas dans de la silice de type MCM-41, mais dans une silice de type SBA-15. La différence essentielle dans le cas de cette dernière est que l'on peut faire varier le diamètre d'ouverture des pores sur une plus large gamme de taille que dans le cas des MCM-41. Ainsi, nous avons vu qu'en jouant sur la longueur des chaînes polymères constituant l'agent de porosité il est possible d'obtenir des pores ayant un diamètre d'ouverture allant de 2 à 20 nm dans notre étude. En utilisant des silices possédant des pores de tailles différentes, nous avons mis en évidence dans le Chapitre III une forte dépendance de la température de transition de phase β - α en fonction de la taille des pores, et donc un effet de confinement particulièrement important. Nous avons montré que plus la taille des pores est petite, plus la température de transition de phase est élevée, ceci dans des proportions significatives puisque cette température est de 146 °C dans des pores de 2 nm contre 140 °C dans des pores de 20 nm, tout comme dans l'état « bulk ». Ce résultat est un argument essentiel posant les interactions entre le séléniure d'argent et la surface des pores de la silice comme étant la force directrice expliquant les effets de taille sur la température de transition de phase.

Concernant l'adsorption (et la désorption) de l'hydrogène dans la silice mésoporeuse et dans les nanostructures de carbone, nous avons pu mettre deux points en exergue : tout d'abord, l'ambition de stocker l'hydrogène dans des structures poreuses pour ensuite le relarguer à température ambiante, avec un rendement économiquement raisonnable tel qu'il a été défini par l'USDOE – en l'occurrence 6,5 % en masse d'hydrogène dans le système confinant, avec une densité volumétrique de 62 kg d'hydrogène par m³ – reste un défi. Cependant, nous avons pu observer que dans le cas du carbone, la structure joue un rôle déterminant puisque si le stockage à température ambiante et à pression atmosphérique donne un rendement quasi nul dans le cas des nanotubes de carbone monoparois et des « peapods ». Par contre des résultats très intéressants et très prometteurs ont été obtenus avec les structures en « nanocornets », ce qui laisse présager une application privilégiée de ces structures plutôt que les nanotubes de carbone habituellement utilisés.

Les résultats présentés à propos du séléniure d'argent sont particulièrement prometteurs et doivent être désormais confirmés pour un autre type de semi-conducteur présentant non pas une, mais deux températures de transition de phase, le tellure d'argent

(Ag₂Te). Comme le sélénure d'argent il présente des propriétés de magnétorésistance à température ambiante, et l'étape suivante est clairement la synthèse contrôlée des formes non-stœchiométriques de sélénure et tellure d'argent dans la silice mésoporeuse afin d'étudier les effets de confinement sur la magnétorésistance.

Annexes

Annexe 1 – Technique : Neutrons et Rayons X

Annexe 2 – Récapitulatif des expériences effectuées sur les Très Grands Instruments

Annexe 1 – Techniques : Neutrons et Rayons X**I. Introduction**

Déterminer les positions relatives et les mouvements des atomes dans un échantillon, solide ou liquide, est une condition essentielle quant à la caractérisation des matériaux quels qu'ils soient. Il s'est rapidement avéré que la simple observation à l'œil nu ne suffisait pas ! En effet la limite d'observation avec la lumière visible se situe à environ un micromètre (10^{-6} mètre), c'est-à-dire que l'on ne peut plus distinguer deux objets séparés par une distance inférieure au millionième de mètre. Or la distance interatomique dans un solide est environ mille fois plus petite. Il a donc été nécessaire de trouver des moyens d'observations possédant des longueurs d'onde beaucoup plus petites que celles caractéristiques de la lumière visible, qui se situent typiquement entre 400 et 800 nm (soit respectivement 4×10^{-7} et 8×10^{-7} m).

Les rayons X, découverts par Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) en 1895 à Würzburg, Allemagne (découverte qui lui valut le premier Prix Nobel de Physique en 1901) possèdent des longueurs d'onde très inférieures à celles de la lumière visible, et peuvent ainsi être utilisés pour déterminer les positions atomiques. Les rayons X sont diffractés par le matériau, et il est alors possible de trouver la position relative des atomes à l'aide du réseau de points créé par les rayons diffractés sur une plaque photographique. Cependant tous les atomes ne sont pas « visibles » par les rayons X de manière identique ! Si ce phénomène est particulièrement intéressant pour les professions médicales, il est *a contrario* particulièrement gênant pour les scientifiques des matériaux.

Les rayons X sont diffractés par les électrons entourant le noyau d'un atome. Ainsi les atomes dits lourds (comme le mercure ou l'or par exemple) possédant beaucoup d'électrons, diffractent beaucoup plus les rayons X que les atomes légers tels que l'oxygène et bien sûr l'hydrogène. Ces derniers étant quasiment « invisibles » aux rayons X des informations capitales peuvent rester inaccessibles, comme dans le cas typique des superconducteurs contenant des atomes lourds comme le cuivre et l'yttrium, mais aussi des atomes d'oxygène, dont il était impossible de déterminer la position par la méthode des rayons X.

Une méthode pour remédier à ce problème pourrait être l'utilisation de faisceaux d'électrons puisque selon la mécanique quantique les électrons possèdent les propriétés d'une onde, et en changeant la longueur d'onde des électrons par la modification de leur énergie, il

serait possible de l'adapter aux distances interatomiques. Cependant se pose le problème de l'interaction entre charges électriques. Les électrons déjà présents autour de l'atome repousseraient les électrons du faisceau et donc ces derniers ne pourraient pénétrer très profondément dans la matière (**Figure 1**). Leur utilité se limite donc à la microstructure des matériaux, c'est-à-dire pour des tailles ne pouvant être inférieures à quelques dizaines de nanomètres dans le cas de la microscopie électronique à balayage, voire le nanomètre dans le cas de la microscopie électronique en transmission (**Figure 2**).

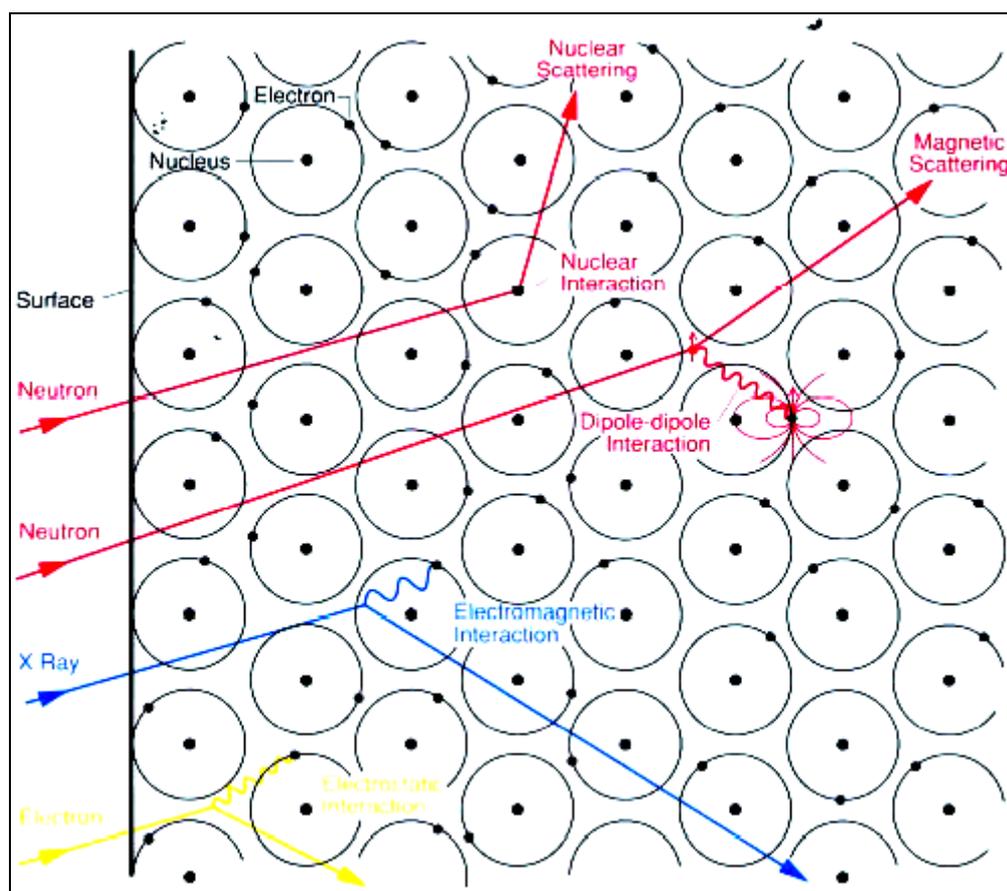


Figure 1. Différents types d'interactions avec la matière.

Afin de remédier à ces problèmes, il convenait de trouver une source de rayonnement qui puisse pénétrer à longue distance dans la matière. Avec sa charge nulle et son moment électrique dipolaire pratiquement inexistant, le neutron fait figure de candidat idéal.

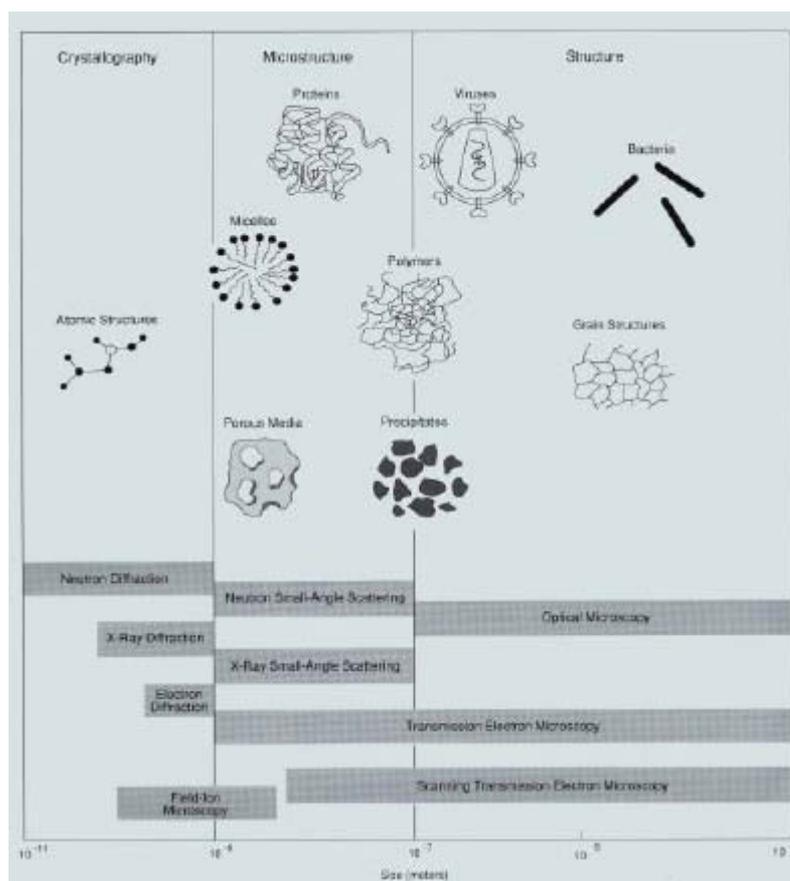


Figure 2. Différentes techniques permettant de visualiser la structure de la matière.

Découverts par Sir James Chadwick (1891-1974) en 1932 à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni - ce qui lui vaudra d'obtenir le Prix Nobel de Physique en 1935 - les neutrons interagissent avec les atomes *via* les forces « nucléaires » plutôt que les forces électriques, l'ordre de grandeur de ces forces nucléaires étant de quelques fermis (1 fermi = 10^{-15} mètre). De plus, comme la taille des centres diffuseurs (noyaux) est 100000 fois plus petite que la distance entre ces centres, il est coutume de considérer que la matière est suffisamment peu dense pour que les neutrons puissent parcourir des longues distances dans la matière sans être diffusés ni absorbés. En prenant l'exemple de l'aluminium, l'atténuation d'un courant de neutrons de faible énergie est d'environ 1% par millimètre de matière traversée, alors que cette valeur atteint 99% avec les rayons X. Cette différence se reflète de façon flagrante lorsque la profondeur de pénétration est reportée en fonction du numéro atomique des éléments chimiques (**Figure 3**).

Les neutrons ont tout de même quelques inconvénients. Ainsi, une fois qu'ils ont traversé le porte-échantillon et atteint l'échantillon à analyser, ils ne sont que très faiblement diffusés. Pour détecter ces « faibles » neutrons, il faut alors utiliser des détecteurs constitués

des éléments qui absorbent beaucoup les neutrons, à savoir le bore, l'hélium-3 ou le lithium, et ensuite mesurer l'énergie d'ionisation induite. De plus, les sources de neutrons ont des intensités, et donc des flux, très faibles si elles sont comparées avec les sources de rayons X. Alors qu'il est possible d'atteindre un flux d'environ 10^{14} photons/seconde/mm² en utilisant un rayonnement synchrotron de dernière génération, le flux de neutrons pour un instrument de diffraction des neutrons, dans la même gamme d'énergie, ne dépasse pas 10^4 neutrons/seconde/mm².

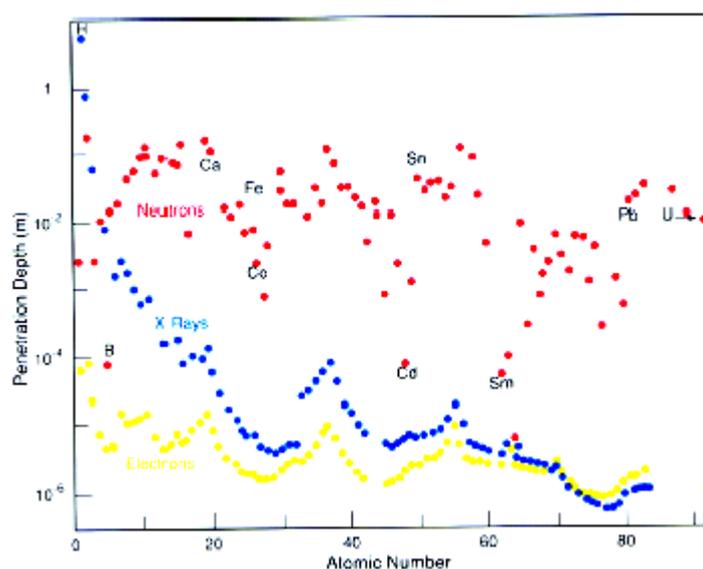


Figure 3. Les points montrent la profondeur de pénétration d'un courant d'électrons, de rayons X et de neutrons thermiques dans un élément déterminé sous forme solide ou liquide, jusqu'à ce que ce courant soit réduit d'un facteur $1/e$, soit environ 37% de l'intensité initiale. Les neutrons avaient une longueur d'onde de 1,4 Å.

Nous pouvons immédiatement remarquer que les trois techniques présentées ici sont complémentaires et nécessaires afin de comprendre la plus vaste gamme de propriétés d'un matériau. Parce que la nature des interactions entre la matière et les radiations est différente dans chaque cas, des informations différentes pourront être atteintes (**Figure 1**). Par exemple, les neutrons interagissent avec les noyaux alors que les rayons X et les électrons ne « voient » que les électrons de la matière.

II. Les neutrons

II.1 Généralités.

Le neutron est une particule subatomique dont les principales caractéristiques sont résumées dans le **Tableau 1**. Il présente plusieurs particularités comme le fait de n'avoir ni charge électrique ni moment électrique dipolaire, autrement dit il n'a pas de propriétés électriques. Les neutrons obéissent essentiellement à l'interaction nucléaire.

Masse	$m_n = 1,675 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Charge	0
Spin	$\frac{1}{2}$
Moment magnétique dipolaire	$\mu_n = -1,913 \mu_N$
Magnéton nucléaire	$\mu_N = eh/4\pi m_p = 5,051 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$

Tableau 1. Principales caractéristiques du neutron.

II.2 Notion de section efficace

La diffusion d'un neutron se décrit en terme de section efficace d'absorption, qui peut être assimilée à la surface « présentée » par un noyau au neutron incident. Elle est généralement notée σ et son unité de mesure est le barn ($1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$) (**Figure 4**). Cette section efficace d'absorption est reliée au coefficient d'absorption massique $\frac{\mu}{\rho}$ par la relation :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i = \sigma_i \frac{N_0}{A_i} \quad (1)$$

où μ est le coefficient linéaire d'absorption du matériau étudié (exprimé en cm^{-1}), ρ est la masse volumique de ce matériau (en g cm^{-3}) N_0 est le nombre d'Avogadro ($N_0 = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et A_i est la masse de l'élément i . L'absorption est due à la diffusion cohérente, la

diffusion incohérente élastique ou la diffusion inélastique, la diffusion réelle. La section efficace d'absorption totale peut alors s'écrire :

$$\sigma = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}} + \sigma_{\text{abs}} \quad (2)$$

avec σ , σ_{coh} , σ_{inc} et σ_{abs} respectivement section efficace d'absorption totale, de diffusion cohérente, de diffusion incohérente et d'absorption réelle.

L'absorption due à la diffusion incohérente est due principalement à la diffusion incohérente du spin des neutrons par les spins des atomes des échantillons et par le désordre dû au fait que les atomes des échantillons sont un mélange d'isotopes. Par exemple, du fait de la diffusion incohérente du spin du neutron par l'hydrogène ^1H , la section efficace d'absorption (35 barns) est plus grande que la section efficace de diffusion cohérente (1,76 barns) pour une longueur d'onde de 1\AA . Pour éviter la diffusion incohérente des atomes d'hydrogène qui donne du bruit de fond les échantillons peuvent être deutérés, les atomes d'hydrogène étant remplacés par le deutérium ^2H .

L'absorption réelle (σ_{abs}) des neutrons (similaire à la fluorescence pour les rayons X) est quant à elle principalement due à une capture du neutron par un atome de l'échantillon. Par exemple le cadmium capture un neutron pour donner un isotope avec émission de rayons γ selon la réaction suivante: $^{113}\text{Cd} + n \rightarrow ^{114}\text{Cd} + \text{rayons } \gamma$

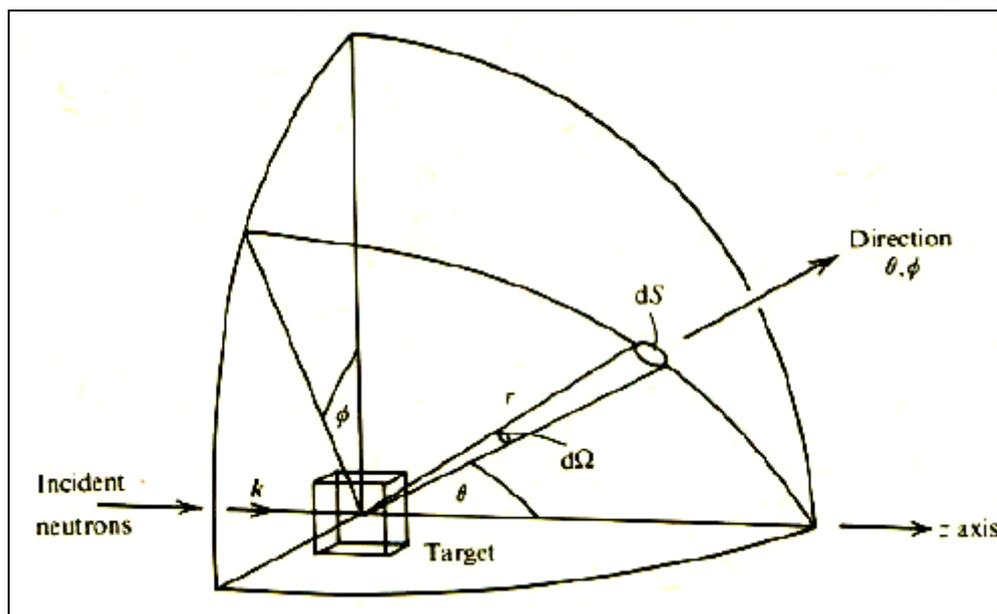


Figure 4. Représentation de la section efficace d'un atome.

Pour quelques éléments tels que B, Cd, Gd,... l'absorption est importante aux longueurs d'onde usuelles car un noyau résonnant se forme. D'un isotope à l'autre la section efficace d'absorption peut varier de plusieurs ordres de grandeur: par exemple $\sigma = 0,25$ barns pour ^{162}Dy et 306 barns pour ^{164}Dy .

Z	Eléments	σ_{coh}	σ_{inc}	σ_{abs}	σ
1	^1H	1,7568	80,26	0,3326	82,02
	^2H	5,592	2,05	0,000519	7,04
	^3H	2,89	0,14	~ 0	3,03
2	^3He	4,42	1,53	0,07	6,04
	^4He	1,34	0	0	1,34
3	^6Li	0,51	0,46	~ 0	0,97
	^7Li	0,62	0,78	0,05	1,40
6	^{12}C	5,559	0	~ 0	5,56
	^{13}C	4,81	0,034	0,00137	4,84
7	^{14}N	11,03	0,50	1,91	11,54
	^{15}N	5,21	0,00005	0,000024	5,21
8	^{16}O	4,23	0	0,0001	4,23
	^{17}O	4,20	0,004	~ 0	4,20
	^{18}O	4,29	0	0,00016	4,29
9	^{19}F	4,017	0,0008	0,0096	4,018

Tableau 2. Quelques exemples de sections efficaces pour différents isotopes (les sections efficaces sont données en barns) Les valeurs de σ_{abs} sont les sections efficaces d'absorption données pour des neutrons ayant une vitesse de 2200 m/s.

II.3 Diffusion des neutrons par la matière.

Pour comprendre comment sont diffusés les neutrons dans la matière, il suffit d'ajouter toutes les diffusions correspondant à chaque noyau individuel. A première vue cela paraît extrêmement long et fastidieux. Heureusement, les détails des calculs ne sont pas vraiment importants, et le résultat est relativement simple.

Comme dans toute collision classique le moment total est conservé : quand un neutron est diffusé par la matière, l'énergie perdue par le neutron est récupérée par l'échantillon de matière. En considérant l'équation (3) qui lie le vecteur de magnitude k ($k = 2\pi/\lambda$ avec λ la longueur d'onde du neutron) et le moment mv du neutron il est facile de voir que le moment de transfert – quantité de moment cédée par le neutron durant la collision – s'écrit suivant l'équation (4), où \mathbf{k} est le vecteur d'onde incident et \mathbf{k}' est le vecteur d'onde des neutrons diffractes.

$$\frac{\hbar\mathbf{k}}{2\pi} = m\mathbf{v} \quad (3)$$

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (4)$$

où h est la constant de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J s) et \hbar la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$). $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ est appelé vecteur de diffusion et ses magnitude et direction sont déterminées par la magnitude des vecteurs d'onde des neutrons incidents et diffusés, mais également par l'angle 2θ , appelé angle de diffusion.

Dans le cas de diffusion élastique (Figure 5a) $k = k'$ et il est aisé d'en déduire l'équation (5).

$$Q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (5)$$

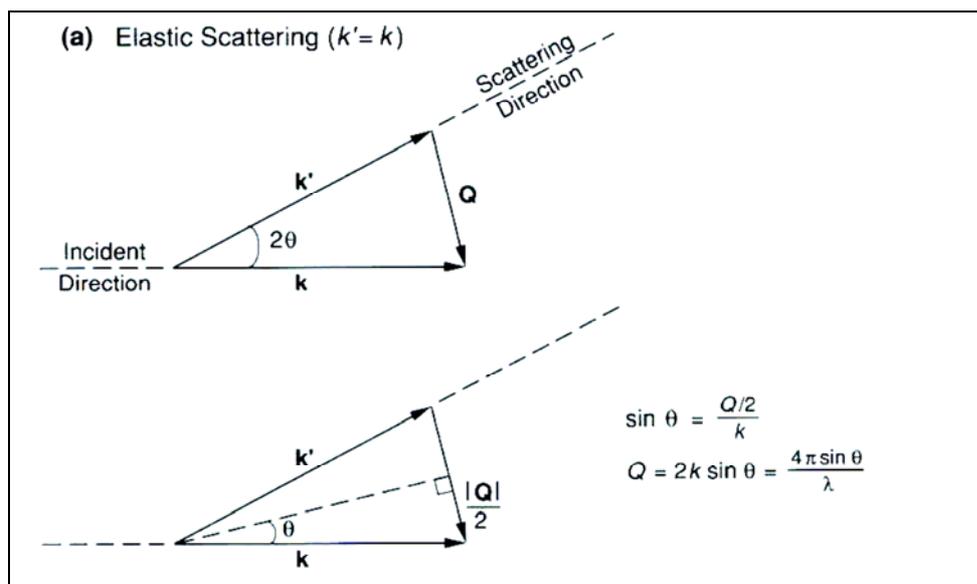


Figure 5a. Triangles de diffusion permettant de visualiser le vecteur de diffusion selon la magnitude et la direction des vecteurs d'onde des neutrons incidents et des neutrons diffusés.

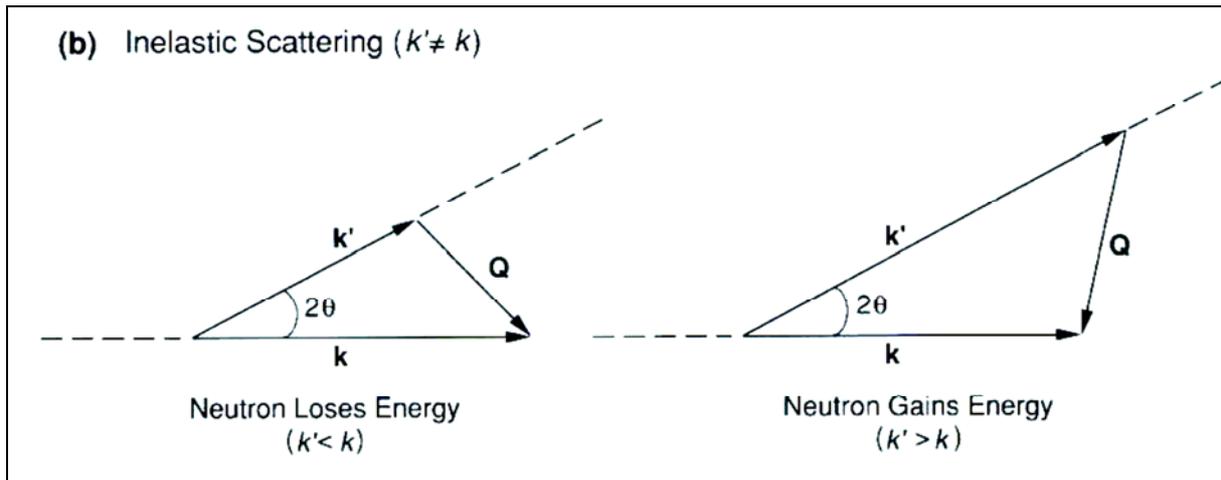


Figure 5b. Triangles de diffusion permettant de visualiser le vecteur de diffusion inélastique.

Cependant la quantité mesurée lors d'une expérience de diffusion des neutrons est l'intensité $I(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ où ε est l'énergie de transfert. En 1954, Van Hove a obtenu une expression générale de $I(\mathbf{Q}, \varepsilon)$, en se basant sur une observation de Fermi selon laquelle l'interaction entre un neutron et un noyau peut être remplacée par un *pseudo*-potentiel beaucoup plus faible, mais qui provoque la même diffusion. L'approximation de Born dit que la probabilité qu'une onde plane incidente de vecteur d'onde \mathbf{k} soit diffusée par un potentiel $V(\mathbf{r})$ en une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k}' est proportionnelle à :

$$\left| \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} d^3r \right|^2 = \left| \int e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3r \right|^2 \quad (6)$$

Le pseudo-potentiel de Fermi est donné (pour un noyau unique) par $b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, où b_j est la longueur de diffusion d'un noyau j situé à la position \mathbf{r}_j , et δ est la fonction delta de Dirac, qui est nulle sauf si \mathbf{r} coïncide avec \mathbf{r}_j . Ainsi pour une assemblée d'atomes, la somme des interactions neutron-noyau est :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (7)$$

Des deux équations précédentes Van Hove a déduit la loi de diffusion, qui est en fait le nombre de neutrons diffusés par neutron incident.

$$I(\mathbf{Q}, \varepsilon) = \frac{1}{h} \frac{k'}{k} \sum_{j,k} b_j b_k \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_k(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j(t)} \rangle e^{-i\varepsilon t} dt \quad (8)$$

Dans un souci de clarification de cette expression, il est d'usage de traiter l'équation (8) de manière classique alors que les vecteurs de position \mathbf{r}_j sont des opérateurs de mécanique quantique. Ainsi l'équation (8) peut se réécrire :

$$\sum_{j,k} b_j b_k \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot[\mathbf{r}_k(0) - \mathbf{r}_j(t)]} \rangle = \sum_{j,k} b_j b_k \int_{-\infty}^{\infty} \delta\langle(\mathbf{r} - [\mathbf{r}_k(0) - \mathbf{r}_j(t)])\rangle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3 r \quad (9)$$

En supposant que les longueurs de diffraction de tous les atomes dans l'échantillon, on peut poser $b_j = b_k = b$ et ainsi le terme de droite dans l'équation (9) devient

$$Nb^2 \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3 r \quad (10)$$

avec

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j,k} \delta\langle(\mathbf{r} - [\mathbf{r}_k(0) - \mathbf{r}_j(t)])\rangle \quad (11)$$

où N est le nombre d'atomes dans l'échantillon. La fonction delta dans la définition de $G(\mathbf{r}, t)$ est zéro sauf quand un atome k à un temps zéro et un atome j à un temps t sont séparés par un vecteur \mathbf{r} . $G(\mathbf{r}, t)$ est communément appelée une fonction de corrélation de paires dépendante du temps – ou selon la terminologie anglaise time-dependent pair-correlation function – car elle décrit comment la corrélation entre deux particules évoluent dans le temps.

Finalelement la loi de diffusion des neutrons de Van Hove peut s'écrire :

$$I(\mathbf{Q}, \varepsilon) = \frac{Nb^2}{h} \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\varepsilon t} d^3r dt = Nb^2 S(\mathbf{Q}, \varepsilon) \quad (12)$$

L'expression de l'équation (12) nous permet de voir que $I(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ est proportionnel aux transformations de Fourier spatiale et temporelle de la fonction de corrélation de paires dépendante du temps. Ce résultat général donne une description unifiée pour toutes les expériences de diffusion des neutrons et représente une base pour définir la diffusion des neutrons comme un champ. De plus, le fait que $I(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ soit la transformée de Fourier d'une fonction qui donne la probabilité de trouver deux atomes à une certaine distance et un certain déplacement temporel t l'un de l'autre traduit la puissance de la diffusion des neutrons. En effet, à travers l'équation (12) il est possible d'obtenir des informations à la fois sur la structure et sur la dynamique de la matière condensée.

II.4 Diffraction ou diffusion de Bragg.

II.4.1 Cohérent – incohérent ; élastique – inélastique

Il existe deux types de diffusion des neutrons. Le premier est appelé diffusion cohérente, pour lequel l'onde de neutrons interagit avec l'échantillon dans son ensemble, et ainsi les ondes diffusées par différents noyaux interagissent entre elles. Ce type de diffusion dépend de la distance relative entre les atomes et donne ainsi des informations sur la structure du matériau étudié.

La diffusion cohérente élastique donne quant à elle des informations sur la structure d'équilibre, alors que la composante inélastique nous informe sur les mouvements collectifs des atomes, comme ceux provoqués par des ondes de vibration dans un réseau cristallin.

Le second type de diffusion est appelée incohérent car l'onde de neutrons incidente interagit indépendamment avec chaque noyau du matériau. Il n'existe donc pas d'interférences entre les ondes diffusées, et les intensités pour chaque noyau s'additionnent.

II.4.2 Diffraction

Le type de diffusion cohérente de neutrons le plus simple est la diffraction. En supposant que les atomes sont arrangés à des positions fixes dans un réseau et qu'un faisceau de neutrons atteint ce réseau, nous pouvons imaginer que tous les neutrons se déplaçant à la même vitesse et selon la même direction il n'existe qu'une seule valeur pour le vecteur d'onde \mathbf{k} (**Figure 6**). Et comme les atomes et leur noyaux sont considérés immobiles, les neutrons ne changent pas d'énergie et la diffusion est donc élastique ($\mathbf{k}' = \mathbf{k}$).

Quand les neutrons incidents arrivent sur chaque atome, ceux-ci deviennent le centre de diffusion d'ondes sphériques particulières. La **Figure 6** montre clairement (en deux dimensions) que les ondes circulaires se renforcent ou bien s'annihilent, ce qui caractérise le phénomène d'interférences.

Les directions dans lesquelles les ondes se propagent dépendent de la symétrie du réseau et de l'espacement des sites de diffusion. Ainsi cette technique dite de diffraction permet de déduire la symétrie d'un réseau et l'espacement des atomes dans ce réseau à partir de la connaissance des directions des ondes diffusées. La diffraction étant un processus cohérent et élastique, la loi de diffusion de Van Hove peut être simplifiée. Dans le cas d'un réseau tri-dimensionnel ne comprenant qu'un seul isotope, cette loi peut s'écrire

$$I(\mathbf{Q}) = b_{coh}^2 \sum_{j,k} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} e^{-\frac{1}{2}Q^2 \langle u^2 \rangle} \equiv S(\mathbf{Q}) \quad (13)$$

avec \mathbf{r}_j et \mathbf{r}_k les positions respectives des atomes j et k dans le réseau, et b_{coh} la longueur de diffusion cohérente de ces atomes. $S(\mathbf{Q})$ est généralement appelé le facteur de structure. Les valeurs de \mathbf{Q} pour lesquelles on observe une diffraction des neutrons sont gouvernées par la même loi découverte par William et Lawrence Bragg en 1912 pour les rayons X. Cette loi s'écrit :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

où d est la distance inter planaire, λ est la longueur d'onde incidente, θ est l'angle entre le faisceau diffracté et les plans du réseau, et n est un entier (**Figure 7**).

Selon l'équation (13), l'intensité des neutrons diffusés est proportionnelle au carré de la densité d'atomes dans les plans atomiques responsables de la diffusion. Ainsi l'observation des pics de Bragg permet de déduire l'espacement des plans ainsi que la densité d'atomes dans les plans.

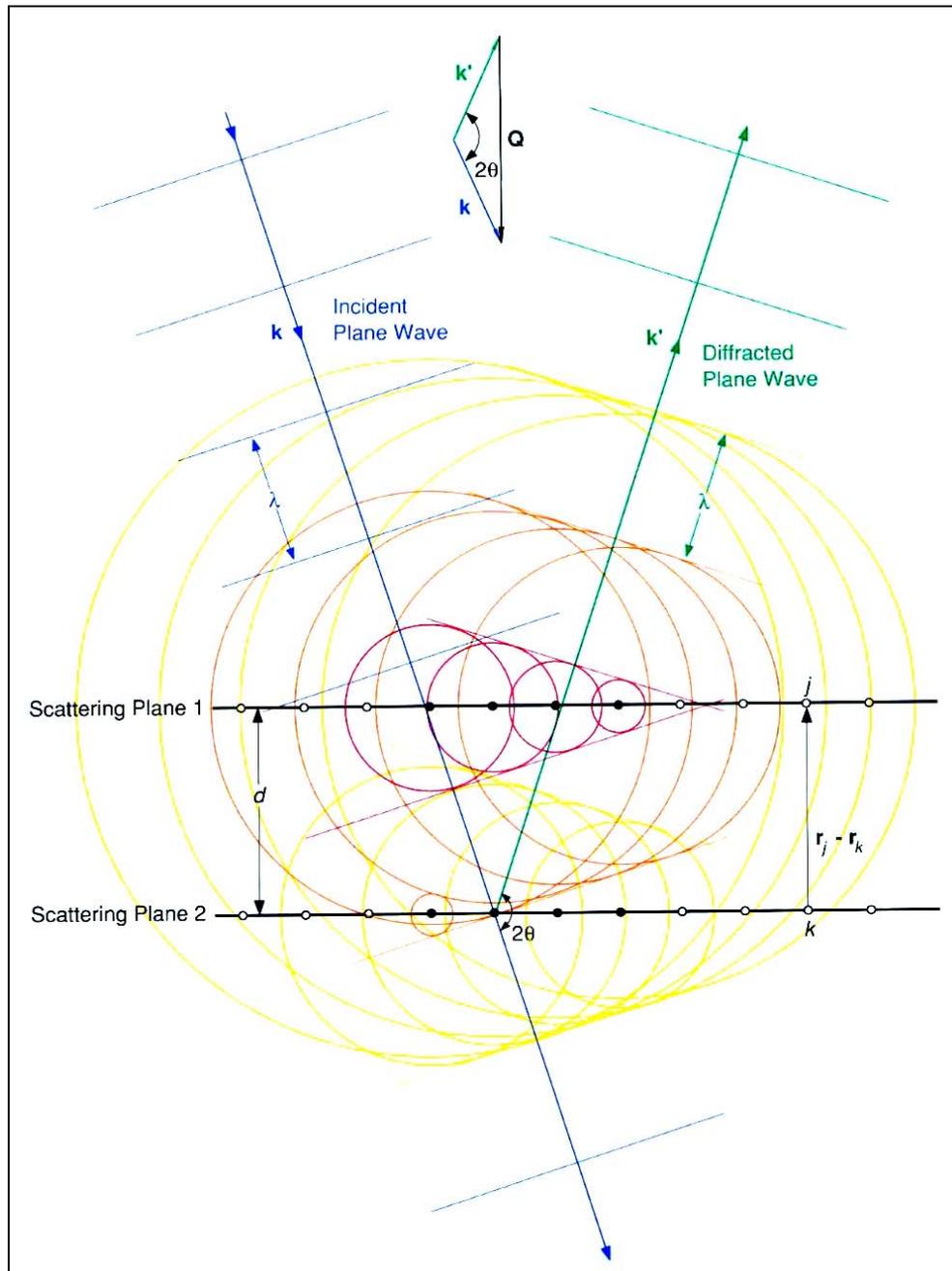


Figure 6. Diffraction de neutrons dans un réseau d'atomes.

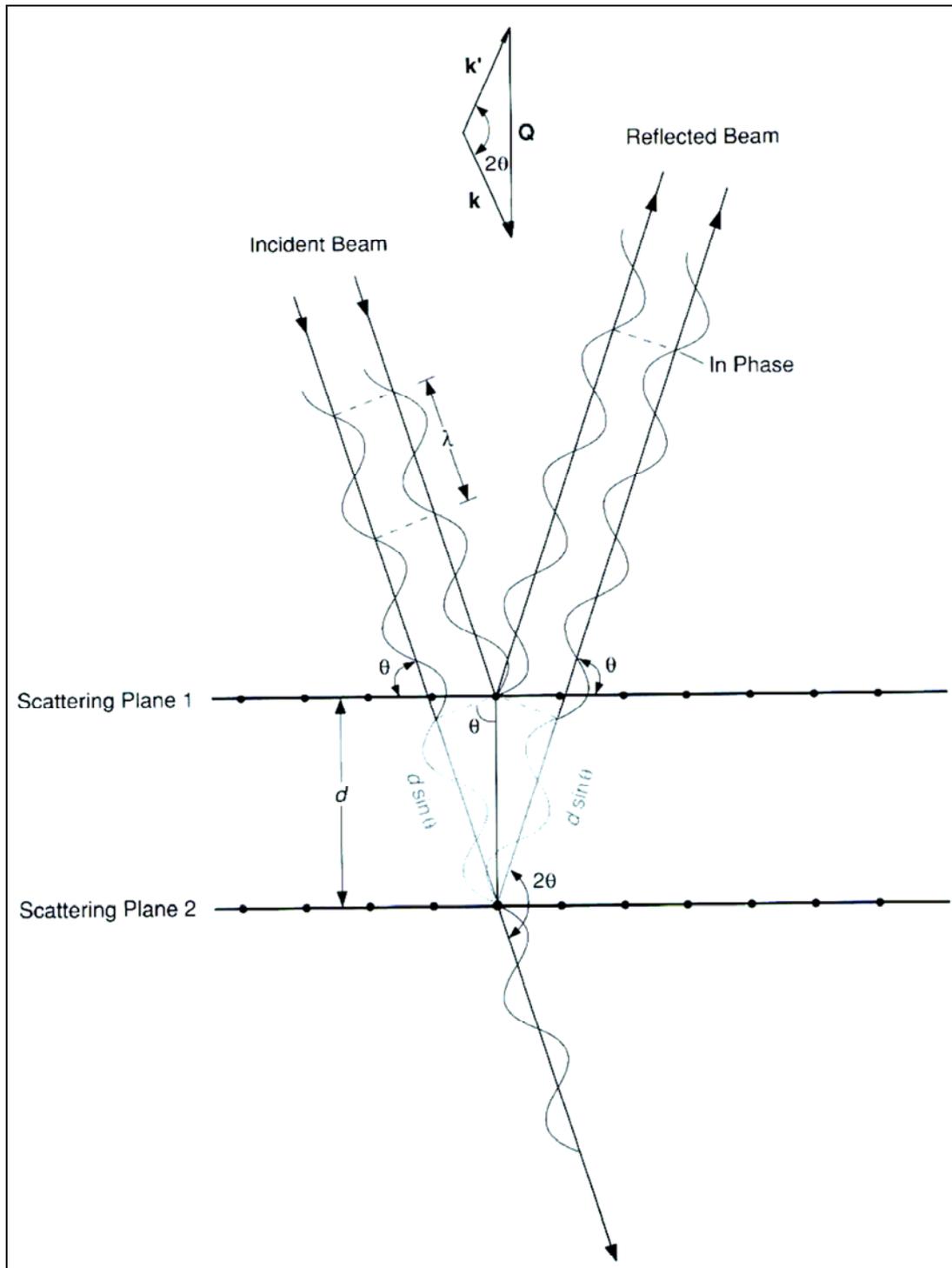


Figure 7. Illustration de la loi de Bragg

II.5 Production des neutrons

II.5.1 Modérateur

Deux méthodes sont utilisées pour produire les neutrons, soit dans des réacteurs nucléaires, soit dans des accélérateurs de particules à haute énergie. Les neutrons produits ont des énergies pouvant atteindre quelques centaines de méga électrons-volts (MeV), et leurs longueurs d'onde correspondantes sont beaucoup trop courtes pour pouvoir étudier la matière condensée. Les neutrons doivent donc être « refroidis » avant d'atteindre l'échantillon à analyser. Pour cela ils sont préalablement introduits dans un modérateur, qui est constitué de matériau possédant une large section efficace comme l'eau et l'hydrogène liquide. Après quelques dizaines de collisions avec les atomes du modérateur, les neutrons ont perdu suffisamment d'énergie jusqu'à atteindre une valeur en énergie proche de celle des atomes du modérateur. L'énergie moyenne des neutrons obtenus après avoir traversé un modérateur à eau à température ambiante est environ 25 meV alors que dans le cas d'un modérateur à hydrogène liquide (20 K) cette énergie moyenne atteint la valeur de 5 meV. La longueur d'onde d'un neutron de 25 meV d'énergie est de 1,8 Å qui est typique des distances inter atomiques.

II.5.2 Neutrons produits dans les réacteurs.

Ces neutrons sont des produits de fission d'atomes d'uranium (**Figure 8**). Ils sont produits de manière continue mais doivent subir un traitement préalable avant d'atteindre l'échantillon afin de former un faisceau monochromatique. Cette sélection se fait généralement par réflexion de Bragg en utilisant des matériaux à forte réflexion comme le graphite pyrolytique, le germanium ou le cuivre.

Lorsqu'un neutron thermique est envoyé sur un noyau d'uranium-235, environ 2,5 neutrons rapides sont produits avec la production d'environ 180 MeV d'énergie par fission. Typiquement 1 neutron est nécessaire pour initier une réaction de fission, 0,5 neutrons sont absorbés par un autre matériau et 1 neutron quitte la surface et est utilisé pour les mesures de diffusion.

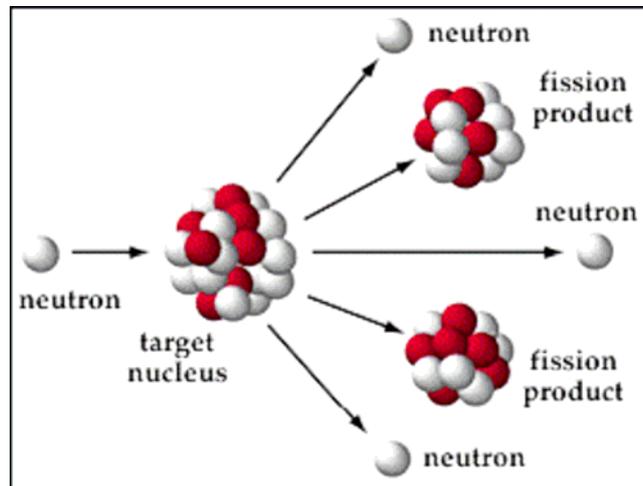


Figure 8. Réaction de fission d'un atome d'uranium-235 par un neutron thermique.

II.5.3 Neutrons produits par spallation

Les neutrons par spallation sont produits dans les accélérateurs. Des protons, sont produits par paquets, puis accélérés avant de percuter un noyau de la cible. Par exemple à LANSCE (Los Alamos), 20 paquets de protons d'une énergie de 800 MeV sont produits par seconde. Chaque proton génère ensuite environ 20 neutrons (**Figure 9**). Un des avantages des sources à spallation est qu'une faible énergie (environ 27 MeV par neutron) est dégagée de la cible par les protons, ce qui est 4 à 5 fois moins important que dans le cas des réactions de fission nucléaire. La proportion en neutrons à haute énergie est beaucoup plus importante comme nous pouvons clairement le voir sur la **figure 10**.

Un autre avantage est que les neutrons arrivent par impulsions, ce qui rend l'utilisation d'un monochromateur inutile. De plus, tous les neutrons sont utilisés, alors que dans le cas d'un réacteur il faut sélectionner ceux qui se trouvent dans une étroite bande d'énergie.

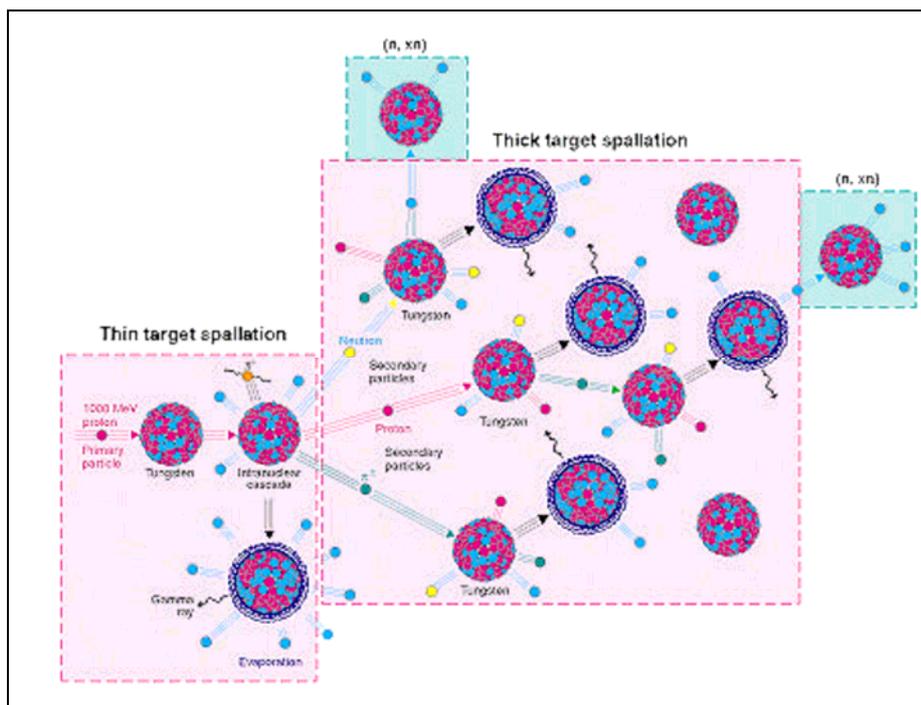


Figure 9. Neutrons produits par spallation en bombardant une cible de tungstène par des protons de 1 GeV.

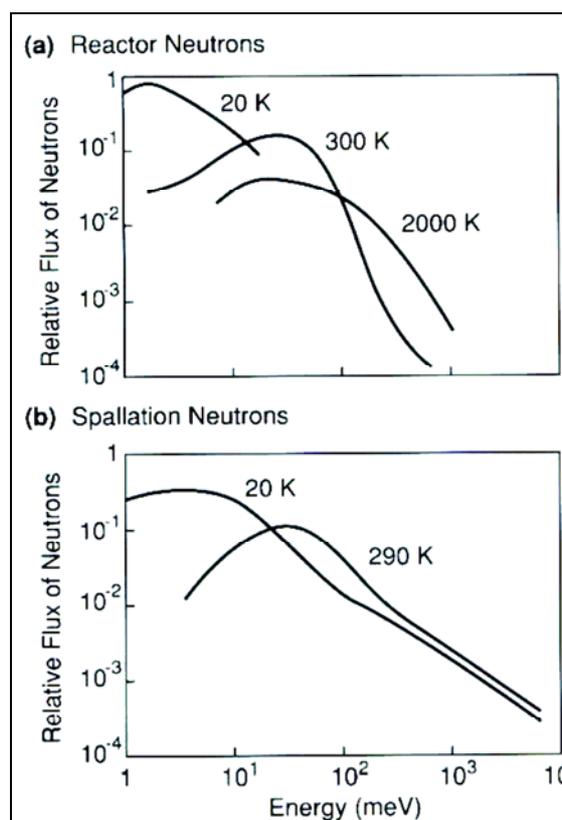


Figure 10. Spectre d'énergie des neutrons produits dans des réacteurs ou par spallation.

II.6 Instruments

II.6.1 QENS, Argonne National Laboratory

QENS est un spectromètre à « géométrie inverse » capable de mesurer les diffusions quasi-élastiques et inélastiques de neutrons sur toute la gamme d'énergie allant de $-2,5$ à 200 meV. Les données sont collectées par 22 branches d'analyseurs sur une gamme de Q allant de $0,3$ jusqu'à $2,6 \text{ \AA}^{-1}$ avec une résolution énergétique de 90 \mu eV . De plus, deux séries de détecteurs ont été placées pour des mesures de diffraction à haut et faible Q , couvrant ainsi une gamme globale allant de $0,05$ à $25,0 \text{ \AA}^{-1}$.

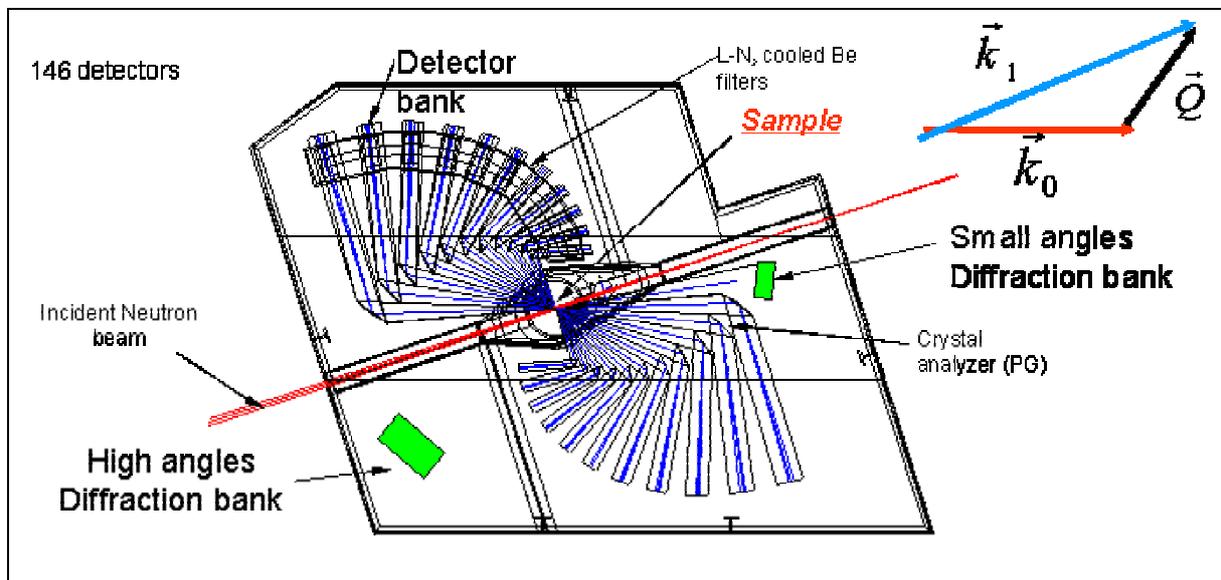


Figure 11. Description de QENS

QENS est un des instruments présents à l'Intense Pulsed Neutron Source (IPNS) à Argonne National Laboratory.

II.6.2 Institut Laue Langevin

L'instrument de l'ILL avec lequel nous avons enregistré des données est le spectromètre à temps de vol IN4, adapté pour étudier les excitations dans la matière condensée, et il utilisant les neutrons thermiques sur une gamme allant de 10 à 100 meV. Les

principaux composants de la partie conditionnant le faisceau sont deux « background choppers » qui ont un rôle de filtre du faisceau par leur rotation rapide (5000 rpm). Ils éliminent la plupart des neutrons rapides et des rayons gamma qui pourraient donner un bruit de fond trop important. Ensuite, l'énergie adéquate est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur cristallin. Cet assemblage de 55 morceaux de cristaux concentre le faisceau incident sur une petite zone à l'endroit où se trouve l'échantillon. La courbure du monochromateur est un élément capital pour optimiser les conditions spatiales et temporelles de la focalisation du faisceau. Enfin, les choppers de Fermi tournent à une vitesse de 40000 rpm et transmettent de brèves impulsions de neutrons (10 à 50 μ s) jusqu'à l'échantillon. Le temps de vol des neutrons jusqu'à l'échantillon peut être ensuite mesuré de façon précise.

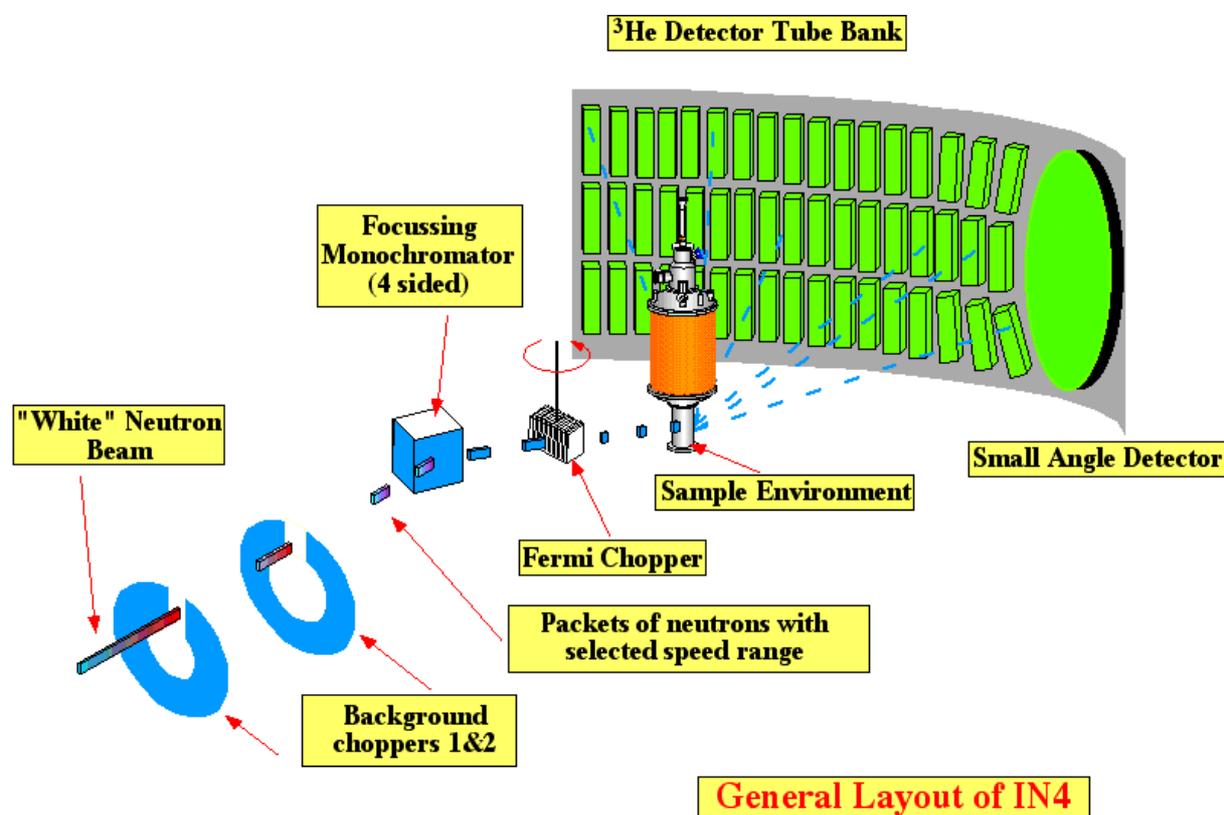


Figure 12. Description du spectromètre à temps de vol IN4 à l'ILL.

III. Les rayons X

Les principes qui régissent la diffusion et la diffraction des rayons X ne sont pas différents de ceux exposés précédemment pour les neutrons. Pour caractériser les matériaux

synthétisés lors des travaux présentes dans ce manuscrit, le rayonnement synchrotron a été utilisé, et plus particulièrement celui propose par l'Advanced Photon Source d'Argonne National Laboratory.

Les électrons sont tout d'abord émis depuis une cathode chauffée à ~ 1100 °C. Les électrons sont accélérés dans un accélérateur linéaire (Linac) jusqu'à 450 MeV. A cette énergie (autrement dit à cette vitesse) les électrons ont un comportement relativiste et voyagent à une vitesse d'environ 99,999% fois la vitesse de la lumière dans le vide (299792458 m/s).

Ces électrons sont ensuite injectés dans un booster, qui est un anneau situé après le Linac et avant l'anneau de stockage, où leur vitesse passe de 450 MeV à 7GeV en une demi-seconde ! Les électrons atteignent alors une vitesse d'environ 99,999999% fois la vitesse de la lumière dans le vide, accélérés par des électroaimants situés tout le long du booster.

Les électrons à 7 GeV sont ensuite injectés dans l'anneau de stockage de 1104 m de circonférence, entouré de plus de 1000 électroaimants.

Annexe 2 – Récapitulatif des expériences effectuées sur les Très Grands Instruments

Type d'expérience	Lieu de l'expérience	Instrument	Sujet du proposal	Collaborateurs	Dates de l'expérience	Durée de l'expérience
Neutrons	IPNS, Argonne National Laboratory	SAND	"SANS study of silver selenide inside mesoporous silica."	C.K. Loong, P. Thiyagarajan	2003	1 jour
	IPNS, Argonne National Laboratory	QENS	"QENS study of hydrogen adsorption and dynamics in mesoporous silica."	Y. Ren, M.L. Saboungi	13-20/9/2003	8 jours
	IPNS, Argonne National Laboratory	QENS	"QENS study of hydrogen storage inside carbon peapods."	A. Kolesnikov, C.K. Loong	1-5/4/2004	5 jours
	IPNS, Argonne National Laboratory	QENS	"QENS study of hydrogen storage inside carbon nanohorns."	A. Kolesnikov, C.K. Loong	26-29/4/2004	4 jours
	IPNS, Argonne National Laboratory	QENS	"QENS study of hydrogen storage inside carbon nanohorns."	A. Kolesnikov, C.K. Loong	17-24/5/2004	8 jours
	Institut Laue Langevin, Grenoble	IN4	"Study of hydrogen and deuterium dynamics in mesoporous silica."	F.J. Bermejo, M. Gonzalez, C. Mondelli, M.L. Saboungi	29/7-1/8/2005	4 jours
	APS, Argonne National Laboratory	11-ID-C	"High energy x-rays study of the confinement of silica chalcogenide inside mesoporous silica."	Y. Ren, M.L. Saboungi	30/3-7/4/2005	9 jours
	Rayons X					

RÉSUMÉ

Les propriétés physico-chimiques des matériaux sous forme nanoscopique sont modifiées parfois de manière drastique, à cause par exemple des effets quantiques apparaissant à des tailles aussi petites, mais aussi en raison des effets de confinement. Le but des travaux effectués durant cette thèse est de montrer que la nature du matériau confinant et la taille des sites de confinement - autrement dit les pores ou cavités – ont une influence essentielle sur les propriétés des matériaux ou fluides confinés. Nous avons ainsi tout d'abord démontré l'effet de la taille des pores de la silice mésoporeuse sur la température de transition de phase solide-solide d'un semi-conducteur aux propriétés de magnétorésistance exacerbées dans des conditions non-stœchiométriques, le séléniure d'argent. Il s'avère que plus les pores sont étroits, c'est-à-dire pour des diamètres d'ouverture passant de 20 nm à environ 2 nm, cette température de transition de phase passe de 139°C à 146 °C, les forces directrices expliquant ce phénomène étant les interactions entre la surface du milieu confinant et le matériau confiné. Les effets de confinement ont également été étudiés dans le cas de fluides, l'hydrogène et le deutérium, dans les nanostructures carbonées organisées, avec dans ce cas un effet de structure très important, les cycles adsorption/désorption étant particulièrement efficaces avec les structures en nanocornets contrairement aux C₆₀-peapods et aux nanotubes de carbone.

Mots-clefs : confinement, séléniure d'argent, nanoparticules, silice mésoporeuse, stockage d'hydrogène, deutérium, nanotubes de carbone, nanocornets, C₆₀-peapods, structure, diffusion des neutrons, rayonnement synchrotron, diffraction des rayons X.

ABSTRACT

Confinement effect in mesoporous silica and some carbon nanostructures

Nanoscaled materials physico-chemical properties can be strongly modified, because of quantum effects appearing at such small scales, but also because of confinement effect. The aim of the work described in this thesis is to show that both the nature of the confining material and the size of pores and cavity have a strong impact on confined materials and fluids. We first show the effect of mesoporous silica pores size on the solid-solid phase transition temperature of silver selenide, a semiconducting material with enhanced magnetoresistive properties in non stoichiometric conditions. The narrower the pores (from 20 nm to 2 nm) the higher the phase transition temperature (from 139 °C to 146 °C). This result being explained if considering interactions between confining and confined materials as driving force. Effect of confinement is also studied in the case of hydrogen and deuterium inside cavities of organized carbon nanostructures. A strong structure effect is revealed with adsorption/desorption cycles being far more effective using carbon nanhorns as host material than C₆₀-peapods and single walled carbon nanotubes.

Keywords : confinement, silver selenide, nanoparticles, mesoporous silica, hydrogen storage, deuterium, carbon nanotubes, nanohorns, C₆₀-peapods, structure, neutron scattering, synchrotron, X-ray diffraction.

Travaux effectués au Centre de Recherche de la Matière Divisée (CRMD)
UMR 6619 Université d'Orléans – CNRS
1B rue de la Férollerie 45071 Orléans Cedex 2, France