



**HAL**  
open science

# Nanostructuration de ferrites de cobalt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : Effets sur la catalyse et la détection de gaz polluants

Indira Aritana Fernandes de Medeiros

## ► To cite this version:

Indira Aritana Fernandes de Medeiros. Nanostructuration de ferrites de cobalt  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : Effets sur la catalyse et la détection de gaz polluants. Matériaux. Université de Toulon; Universidade federal do Rio Grande do Norte (Natal, Brésil), 2018. Français. NNT : 2018TOUL0007 . tel-02275813

**HAL Id: tel-02275813**

**<https://theses.hal.science/tel-02275813>**

Submitted on 2 Sep 2019

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE 548**

**IM2NP UMR CNRS 7334**

**THÈSE** présentée par :

**Indira Aritana FERNANDES DE MEDEIROS**

soutenue le : **05 juillet 2018**

pour obtenir le grade de Docteur en chimie

Spécialité : sciences des matériaux

**Nanostructuration de ferrites de cobalt  
 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  : effets sur la catalyse et la  
détection de gaz polluants**

**THÈSE dirigée par :**

**Pr LEROUX Christine**

**Pr PEREIRA DE SOUZA Carlson**

Université de Toulon

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**JURY :**

**Pr. GIORGIO Suzanne**

rapporteur, Aix Marseille Université

**Pr. EON Jean Guillaume**

rapporteur, U. Federal do Rio de Janeiro

**Pr.SOUSA**

**João**

Membre du jury, U. Federal do Rio Grande do Norte

**Fernandes**

**Dr. BERGER, Franck**

Membre du jury, U. Bourgogne Franche Comté

**Dr.MADIGOU Véronique**

Co-encadrante, U. de Toulon

**Dr. ARAB Madjid**

Invité, U. de Toulon

**Dr. LOPES-MORIYAMA,**

Invité, U. Federal do Rio Grande do Norte

**André**

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>4</b>
<b>1. Synthèse et caractérisation de nanoparticules de <math>\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4</math>.....</b>	<b>6</b>
1.1 - Synthèse des nanoparticules.....	7
1.1.1 - Réactifs chimiques.....	7
1.1.2 - Synthèse hydro et solvo-thermale .....	8
1.1.2.1 - Précurseurs = nitrates.....	8
1.1.2.2 - Précurseurs = acétylacétonates .....	10
1.1.3 - Décomposition thermique .....	12
1.1.4 - Caractérisation des poudres.....	13
1.1.4.1 - Diffraction des rayons X (DRX).....	13
1.1.4.2 - Microscopie électronique à transmission (MET) .....	14
1.1.4.3 - Spectroscopie d'absorption infrarouge avec transformée de Fourier (FTIR).....	15
1.2 - Nanooctaèdres de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ( $x \geq 1$ ) synthétisés par voie hydrothermale avec des précurseurs nitrates, et différents surfactants .....	15
1.3 - Nanoparticules de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ( $x = 1$ et 1,8) obtenues par voie solvothermale avec des précurseurs nitrates, et de l'éthylène glycol comme solvant .....	30
1.4 - Nanocubes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ synthétisés par voie solvothermale avec des précurseurs acétylacétonates et différents surfactants .....	37
1.4.1 - Diffraction de rayons X et analyses chimiques EDS.....	38
1.4.2 - Surfactants : Acide oléique/Oleylamine, acide undécanoïque, acide oléique	39
1.4.3 - Surfactant : oleylamine.....	45
1.5 - Nanocubes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ par décomposition thermique de précurseurs acétylacétonates en présence de surfactants .....	57
<b>2. Propriétés de détection et de catalyse de <math>\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4</math>.....</b>	<b>62</b>
2.1 - Détermination des propriétés catalytiques .....	63
2.2 - Propriétés catalytiques des poudres sur l'oxydation du monoxyde de carbone .....	64
2.3 - Détermination des propriétés de détection .....	70
2.4 - Propriétés de détection des poudres .....	73
<b>Conclusion .....</b>	<b>83</b>
<b>References .....</b>	<b>86</b>





# Introduction

Ces dernières décennies ont vu émerger une préoccupation croissante des gouvernements et organisations internationales concernant les impacts environnementaux de gaz polluants comme CO, NO, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, qui proviennent essentiellement de la combustion de carburants fossiles. Parmi ces gaz, CO et NO<sub>2</sub> méritent une attention spéciale du fait de leur toxicité élevée (Bernstein et al., 2004). D'après Chen et al. (2007), de faibles concentrations de CO et NO<sub>2</sub> présentent de sérieux risques pour la santé humaine. Une diminution des quantités de ces gaz dans l'atmosphère est indispensable pour améliorer la qualité de vie et la santé de la population. Parallèlement, un contrôle efficace de ces gaz est aussi essentiel. Ainsi, les nouvelles normes environnementales exigent des mesures de gaz toxiques à l'état de traces (quelques ppm voire ppb). Des recherches sur de nouveaux matériaux pour des capteurs de gaz et/ou intervenant dans le développement d'énergies propres, s'inscrivent dans cette optique.

Les ferrites de cobalt ont attiré l'attention de nombreux groupes de recherche du fait de leur sensibilité à différents gaz, de leur activité catalytique intéressante pour différentes réactions, alliées à un faible coût de production et une excellente stabilité chimique et une faible toxicité (Albuquerque et al., 2012 ; Kharisov et al. 2014 ; Šutka & Gross, 2016). Récemment, des études ont été réalisées sur la catalyse de l'oxydation du CO par des ferrites de cobalt, mais aussi sur la détection de NO<sub>2</sub>, qui montrent les potentialités de ces matériaux dans le domaine des capteurs et des énergies propres (Bagade & Rajpure, 2016 ; Thomas et al., 2017). L'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> est en effet une étape de purification dans la production d'hydrogène, H<sub>2</sub>, à partir du reformage du méthane (Bauen; Hart, 2000).

Actuellement le vaporeformage du méthane ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ ), suivi d'une "water-gas shift" conversion du CO ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), catalysée par des oxydes de fer, est la procédure utilisée pour la production d'hydrogène (Abbas et al., 2010). Le niveau de CO dans le mélange gazeux final est de 0.5 à 2%, alors que pour certaines applications comme les batteries à hydrogène, la concentration de CO doit être inférieure à 10 ppm (Liu & Fu ; Stephanopoulos, 2004). Il y a donc un intérêt à trouver de nouveaux matériaux ayant une meilleure efficacité catalytique dans l'oxydation préférentielle du CO en présence d'hydrogène (PROX).

De manière générale, la réactivité d'un matériau donné en présence d'un gaz dépend de nombreux paramètres dont le rapport surface/volume et les faces cristallographiques exposées (Wang et al., 2010). Ainsi, la réactivité d'une poudre peut être contrôlée, via la maîtrise de la taille des grains et de leur forme. Des nanoparticules exposant une seule famille de faces cristallographiques, comme les faces {100} d'un cube ou les faces {111} d'un octaèdre permettent d'étudier l'interaction de ces facettes cristallographiques spécifiques avec les gaz.

Récemment, Lopes-Moriyama et al. (2014) ont réalisé la catalyse du CO avec des nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Ces nanooctaèdres ont aussi montré une grande sensibilité au gaz  $\text{NO}_2$ , plus grande que celle de particules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de forme quelconque et de même taille. D'autre part, d'après Ajroudi et al. (2010) le taux de cobalt dans les ferrites  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  influence les propriétés catalytiques de ces poudres.

Ce travail de thèse porte sur la synthèse de nanoparticules de ferrites de cobalt,  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , de morphologies spécifiques (cubes et octaèdres) et de compositions différentes ( $x=1$ ,  $x=1,5$ ,  $x=1,8$ ) ainsi que sur l'influence de la morphologie et de la composition de nanopoudres sur l'oxydation du monoxyde de carbone CO et sur la détection du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ . Les nanoparticules de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ont été obtenues par différentes méthodes de synthèse, caractérisées par diffraction de rayons-X, microscopie électronique en transmission couplée à l'analyse chimique par spectroscopie dispersive en énergie. Les mesures de détection à différentes concentrations de  $\text{NO}_2$  ont été réalisées à l'IM2NP, Université de Toulon, alors que les expériences d'oxydation catalytique du CO ont été menées à l'UFRN, Natal.

Ce travail de thèse en co tutelle a été réalisé en partie dans le cadre d'un programme de coopération international PHC 777-13 entre l' Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN, Brésil) et l'Université de Toulon (UTLN, France).

Ce manuscrit, rédigé en français, est un résumé du manuscrit de thèse rédigé en portugais. Il est constitué de deux chapitres, l'un portant sur les synthèses et la caractérisation structurale des nanoparticules, qui constitue l'essentiel du travail de thèse, et l'autre chapitre portant sur les propriétés des nanoparticules en présence de gaz. Le manuscrit en portugais comprend un chapitre bibliographique, un chapitre de méthodologie, un chapitre de résultats et discussion sur les synthèses et caractérisations structurales. Le dernier chapitre porte sur les propriétés de réactivité de nanoparticules en présence de gaz.

---

# CHAPITRE I

## Synthèse et caractérisation de nanoparticules de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

---

*Ce chapitre présente les différentes méthodes de synthèse utilisées, ainsi que les caractérisations structurales, chimiques et morphologiques des nanoparticules obtenues.*

## 1.1 - Synthèse des nanoparticules

Les nanopoudres de ferrite de cobalt de composition  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x = 1, x= 1,5$  et  $x=1,8$ ) ont été élaborées par différentes méthodes de synthèse, avec comme objectif d'obtenir des particules de formes spécifiques, comme des nanocubes ou des nanooctaèdres. La méthode solvothermale, avec différents précurseurs, solvants et surfactants, ainsi que la méthode de décomposition thermique ont été utilisées.

### 1.1.1 - Réactifs chimiques

Tous les réactifs utilisés dans cette étude ont un grade analytique et ont été fournis par Alfa Aesar ou Sigma Aldrich. Le Tableau 1.1 présente les réactifs utilisés dans les différents protocoles de synthèse de ferrites de cobalt  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  de ce travail.

Tableau 1.1 Liste des réactifs utilisés pour la synthèse de ferrites de cobalt  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Réactifs	Formule chimique	Pureté
Nitrate de Fer (III) Nonahydraté	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98 %
Nitrate de Cobalt (II) Hexahydraté	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98 %
Acétylacétonate de Fer (III)	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ou $\text{Fe}(\text{acac})_3$	97 %
Acétylacétonate de Cobalt (II)	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ou $\text{Co}(\text{acac})_2$	98 %
Ethylène Glycol (EG)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,8 %
Alcool Benzylique (BA)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	99,8 %
Ether Dibenzilyque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	98 %
Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	99 %
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ $I_n$ M. W. = 40000	99,9 %
Cetyl Trimethyl Ammonium Bromure (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$	99 %
Oleylamine (OLA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$	70 %
Acide oléique (OA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	90%
Acide Undecanoïque (UDA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$	98 %
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	98 %
Acétate de sodium	$\text{CH}_3\text{COONa}$ ou $\text{NaAc}$	99 %

## 1.1.2 - Synthèse hydro et solvo-thermale

Les deux équipes de recherches, française et brésilienne, ont une expérience certaine en synthèse solvothermale de poudres; cette méthode a déjà montré son efficacité pour l'obtention de nanoparticules de ferrites de cobalt. Avec des précurseurs de type acétylacétonates et de l'alcool benzylique comme solvant, des nanoparticules de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (Ajroudi et al., 2010), de forme quelconque, ont été obtenues. L'utilisation de nitrates comme précurseurs, avec de l'eau comme solvant, et du CTAB comme surfactant, a permis d'élaborer des nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Lopes-Moriyama, et al., 2014). Cette méthode de synthèse a donc été privilégiée dans ce travail de thèse. Les différentes synthèses réalisées au cours de ce travail peuvent être regroupées suivant la nature des précurseurs utilisés.

### 1.1.2.1 - Précurseurs = nitrates

La procédure expérimentale et les conditions de synthèse s'inspirent du travail de Lopes-Moriyama et al. (2014). Le surfactant est d'abord dissout dans 15 ml d'eau désionisée, puis les nitrates de fer et de cobalt sont ajoutés; d'abord  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et après 15 minutes d'agitation,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . En effet, les solubilités dans l'eau de ces deux nitrates sont différentes. Le pH de la solution est ajusté à 12 par l'addition, goutte à goutte, d'une solution de NaOH 1M. Après 30 min d'agitation, la solution est transférée dans un autoclave de volume total 45 ml, lui même soumis à un traitement thermique, typiquement  $160^\circ\text{C}$  pendant 24h.

Pour toutes les synthèses réalisées avec les nitrates comme précurseurs, la concentration massique totale de précurseur a été fixée à 0,05 g/mL, et la proportion de nitrates de fer et de cobalt respectait la stoechiométrie des ferrites de cobalt  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , à savoir  $x=1$ ,  $x=1,5$  et  $x=1,8$ . La masse de surfactant est égale à la masse de nitrate de fer (Lopes Moriyama et al., 2014). La poudre obtenue, suite au traitement hydrothermal, est lavée avec de l'eau désionisée jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage atteigne le pH de l'eau désionisée, puis avec de l'éthanol absolu, et enfin séchée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 10h. Le surfactant résiduel après lavage est éliminé par un traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  (Lopes Moriyama et al., 2014 ; Singh ; Bedi, 2011 ; Sivakumar, 2013).

Pour les ferrites de composition  $x=1$  et  $x=1,8$ , de l'éthylène glycol a aussi été utilisé comme solvant. Dans ce cas, pour corriger le pH initial de la solution, 15 mmol de NaOH anhydre ont été ajoutées directement.

Pour les ferrites de cobalt  $x=1$ , élaborées en utilisant de l'eau comme solvant, un surfactant cationique, CTAB, un surfactant anionique, SDS, et un surfactant non ionique, PVP, ont été testés. La Figure 1.1 résume les différents paramètres étudiés lors de la synthèse hydrothermale de ferrites de cobalt  $x=1$ . Dans le cas du surfactant anionique SDS, deux quantités différentes ont été utilisées, avec des rapports de masse 1:1 et 2:1 (masse SDS: masse nitrate de fer).

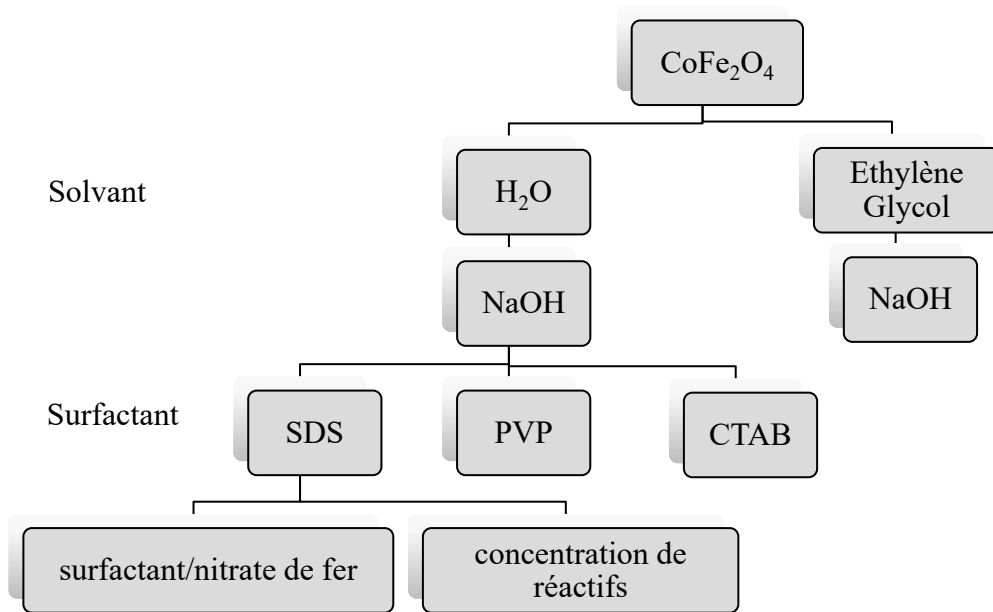


Figure 1.1 : Paramètres de la synthèse hydrothermale de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Des poudres de composition  $x=1,5$  ont été élaborées en reprenant la méthode de synthèse mise au point pour  $x=1$  par Lopes Moriyama et al., 2014. Des poudres de composition  $x=1,8$  ont été obtenues en utilisant l'ethylène glycol (EG) comme solvant, pur ou mélangé à de l'eau, dans des proportions volumiques  $(\text{H}_2\text{O})_{(1-y)}:(\text{EG})_y$  ( $y = 1, 0,5$  et  $0,9$ ). Dans ce cas, l'influence de l'emploi d'un surfactant (CTAB), la température de précipitation, ainsi que la durée du traitement solvothérmal (24 ou 48h), ont été analysées. Un schéma résumant les paramètres de synthèse des poudres  $\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$  est représenté Figure 1.2.

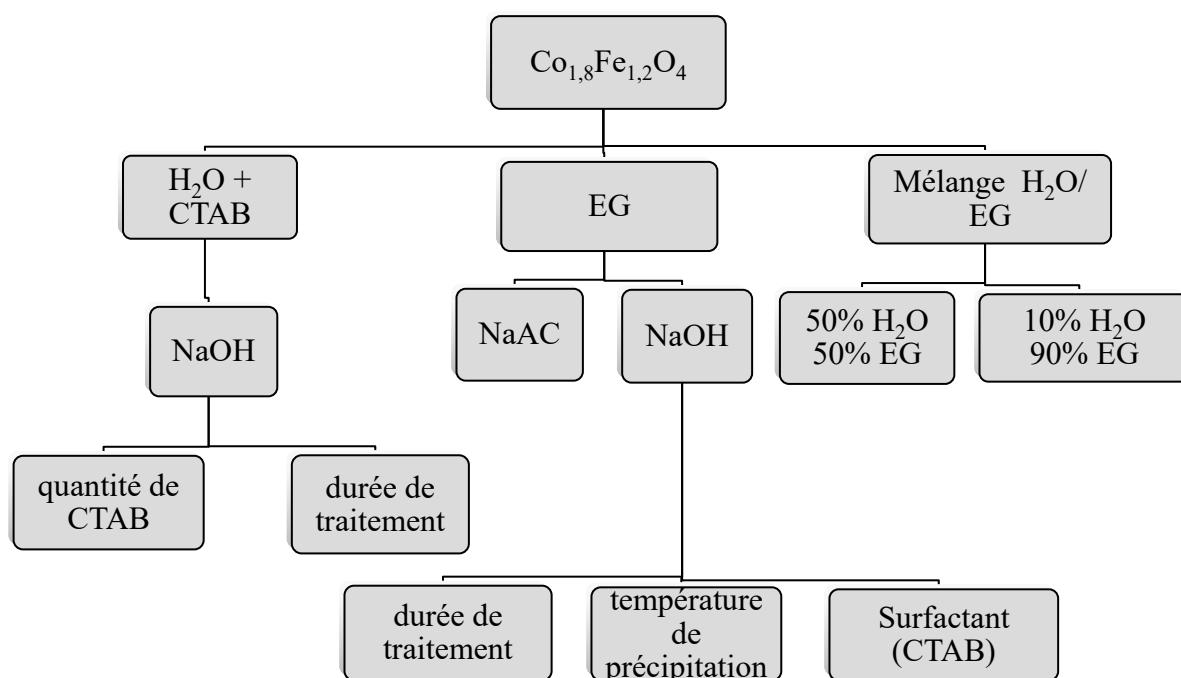


Figure 1.2 : Paramètres de synthèse solvothermale de  $\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$ .

### 1.1.2.2 - Précurseurs = acétylacétonates

La procédure expérimentale s'inspire du travail réalisé lors de la thèse de L. Ajroudi (2010). L'utilisation de l'alcool benzylique comme solvant lors de synthèses solvothermales permet l'obtention de nanoparticules parfaitement cristallisées d'oxydes simples, sans ajout de surfactants (Niederberger et al., 2005). Par contre, les particules produites par cette méthode n'ont généralement pas de forme particulière. Dans cette étude, l'influence de surfactants sur la forme des nanoparticules et sur leur composition a été étudiée.

Lors d'une synthèse typique, le surfactant est dissous dans 20 mL d'alcool benzylique (BA). Les acétylacétonates de fer et de cobalt sont dissous en deux temps, du fait de leur différence de solubilité. Tout d'abord, 1 mmol d'acétylacétonate de cobalt (II) est ajouté, puis, après 2h d'agitation, 2 mmol d'acétylacétonate de fer (III). La solution est ensuite agitée pendant 2h avant d'être transférée dans l'autoclave, pour un traitement de 48h à 175°C. Les solvant et surfactant sont ensuite éliminés par une succession de lavages-centrifugations à l'éthanol absolu, et avec un mélange dichlorométhane-acétone. La poudre après lavage est séchée à 80°C pendant 10h. La Figure 1.3 résume les différents paramètres de synthèse.

Un mélange équimolaire d'acide oléique (OA) et d'oleylamine (OLA), noté OA/OLA, ainsi que OA et OLA séparément, et de l'acide undécanoïque (UDA), ont été utilisés comme

surfactants, avec différentes quantités, repérées par la concentration molaire de surfactant/concentration molaire de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ . Deux essais, avec comme solvant le benzyl éther et l'acide oléique ont été réalisés. En effet, l'acide oléique est connu pour avoir un double rôle : surfactant et solvant. Différentes températures et durées de synthèse ont également été étudiées.

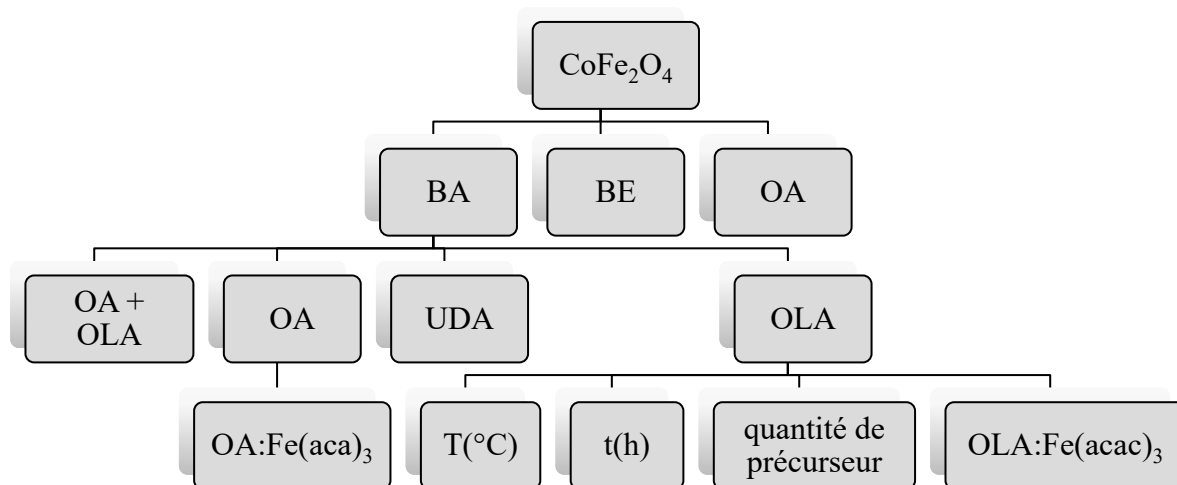


Figure 1.3 : Paramètres de synthèse de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  avec des précurseurs acétylacétonates.

Pour des applications en catalyse ou de détection de gaz, les nanoparticules doivent être débarrassées de la moindre trace de surfactant, ce qui n'est pas complètement assuré par l'étape de lavage avec des alcools. Différentes méthodes d'élimination de résidus de surfactant ont été testées, par traitement thermique et par purification chimique, en s'inspirant du travail de Li et al. (2012). La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier a permis d'étudier la présence éventuelle de surfactant résiduel dans la poudre, après les étapes d'élimination post-synthèse.

- Post traitement thermique

Dans cette méthode, deux températures  $175^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$  ont été testées, ainsi que des durées de 10h et 24h.

- Purification chimique

L'élimination chimique du surfactant peut être menée lors de l'étape de lavage, ou en post traitement. Dans le premier cas, le processus de lavage se fait avec un mélange d'acide acétique-acétone en proportion volumique 1:3 au lieu des alcools décrits précédemment. La poudre est mise en suspension dans de l'acide acétique pur, et l'ensemble agité à  $80^\circ\text{C}$  pendant 10h, puis lavé à l'éthanol. La poudre est finalement séchée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 10h.



### 1.1.3 - Décomposition thermique

Lors d'une synthèse typique, 2 mmol d'acétylacétonate de fer (III) et 1 mmol d'acétylacétonate de cobalt (II) ont été ajoutées à un mélange d'éther benzylique (10,4g) et d'acide oléique (1,13g) dans un ballon de 250 ml à 3 becs équipés respectivement d'un condenseur, d'un thermomètre et d'un accessoire permettant une agitation magnétique. L'ensemble est agité sous flux d'argon pendant 40 min à température ambiante, puis monté en température à la vitesse de 15°C/min jusqu'à un palier à 290°C pendant 30 min. On observe à ce stade, l'apparition d'une poudre noire en suspension. Le refroidissement jusqu'à la température ambiante se fait aussi sous flux d'argon. Les nanoparticules sont récupérées en ajoutant de l'hexane et en centrifugeant. Finalement la poudre est lavée avec du chloroforme. Cette méthode de synthèse a déjà été utilisée avec des éthers pour l'obtention de nanoparticules de ferrites de cobalt, par contre, nous n'avons pas trouvé trace dans la littérature de l'utilisation d'alcool benzylique pour cette méthode (Lu et al., 2015). Dans la synthèse par décomposition thermique, le palier de température doit être la température d'ébullition du solvant. Dans le cas de l'alcool benzylique, la température d'ébullition est de 205°C. La poudre obtenue par décomposition thermique avec l'alcool benzylique a été récupérée via le processus de lavage-centrifugation précédemment décrit. Les effets de différents solvants, de différents surfactants, ainsi que la durée de synthèse (30 min et 2h) ont été analysés.

La Figure 1.4 résume les paramètres de la synthèse de ferrite de cobalt par décomposition thermique d'acétylacétonates.

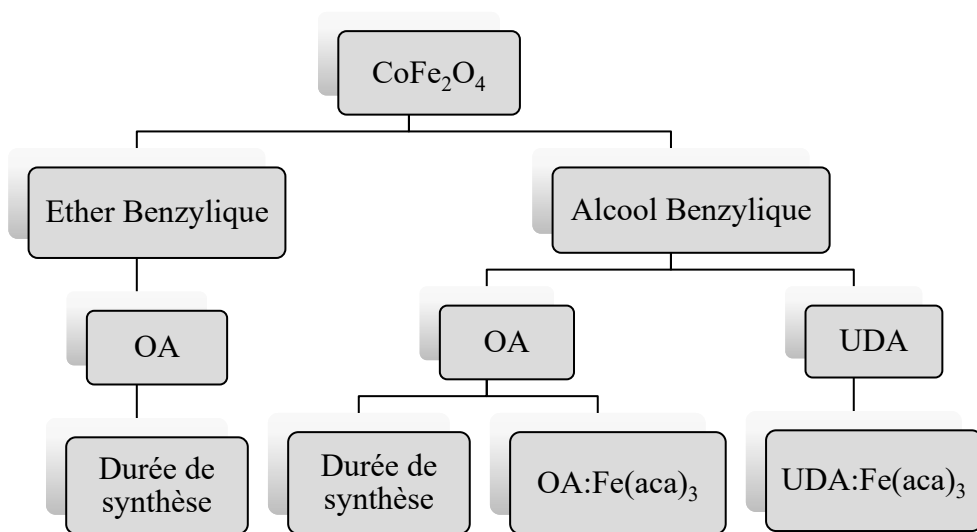


Figure 1.4 : Paramètres de synthèse de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par décomposition thermique

## 1.1.4 - Caractérisation des poudres

### 1.1.4.1 - Diffraction des rayons X (DRX)

La phase cristalline et la taille des cristallites ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres ont été enregistrés dans un diffractomètre Empyrean (PANalytical) équipé de  $\text{CuK}\alpha$  comme source de rayonnement ( $\lambda = 0,15406$  nm). Les diagrammes sont enregistrés sur une gamme de  $2\theta$  de 25 à 65 ° avec un pas de 0,02°. Les conditions d'émission nominales (tension VRX/courant IRX) étaient de 45 kV/35 mA. Ce diffractomètre n'est pas équipé d'un monochromateur arrière, et le phénomène de fluorescence du fer a rendu les diagrammes RX très bruités et donc difficilement exploitables en termes d'affinement Rietveld. Pour obtenir des informations sur l'intensité des pics de diffractions, les diagrammes ont été traités à l'aide du logiciel Origin et les pics proches déconvolués.

L'identification des phases cristallines a été faite en comparant le diffractogramme obtenu avec les profils existants dans la base de données du Centre international de données de diffraction (ICDD).

La taille des cristallites a été estimée en intégrant la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics d'intensité les plus élevés de la structure spinelle, et en utilisant la formule de Scherrer (équation (1)).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Où D est la taille des cristallites (nm), k est le facteur de forme avec une valeur égale à 0,9,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X de l'anticathode de cuivre ( $K\alpha = 0,15406$  nm),  $\beta$  est la FWHM des pics de diffraction et  $\theta$  est l'angle de Bragg.

La précision sur la taille des cristallites par cette méthode est difficile à quantifier, mais il semble raisonnable d'avoir une erreur de  $\pm 1$  nm sur des tailles d'une vingtaine de nanomètres, c'est-à-dire une précision de l'ordre de 5%.

En plus de la taille de cristallites, des informations sur la distribution cationique ont été aussi obtenues par des diagrammes de diffraction des rayons X à partir des rapports d'intensité de certains pics de diffraction.

Dans le cas des ferrites de cobalt de structure spinelle, seuls les sites tétraédriques contribuent au facteur de structure des plans d'indice de Miller tels que  $h+k+l=4n$ , alors que

pour les plans tels que  $h+k+l=4n+2$ , seuls les sites octaédriques contribuent. Donc, les sites tétraédriques ne contribuent qu'à la diffraction des plans (220) et (422), alors que les sites octaédriques ne contribuent qu'à la diffraction des plans (222). Ainsi, les rapports d'intensité  $I_{(220)}/I_{(222)}$ ,  $I_{(422)}/I_{(222)}$  donnent une indication de l'occupation des sites tétraédriques et octaédriques, respectivement.

L'intensité des pics a été extraite à l'aide du logiciel Origin. Pour la détermination de la distribution cationique, des diffractogrammes théoriques avec différents cations distribués dans les sites A (sites tétraédriques) et B (sites octaédriques) ont été construits en utilisant le logiciel Carine. Les rapports  $I_{(220)}/I_{(222)}$  et  $I_{(422)}/I_{(222)}$  des diffractogrammes théoriques ont également été calculés et, enfin, les résultats obtenus ont été comparés aux résultats expérimentaux, permettant de déterminer la distribution cationique de l'échantillon.

#### **1.1.4.2 - Microscopie électronique à transmission (MET)**

Les morphologies, les tailles des cristallites, la structure cristalline et les compositions chimiques des nanoparticules ont été déterminées par MET (Tecnai G2 200 kV avec une source LaB6) couplé à un spectromètre dispersif en énergie (EDS). Les images ont été obtenues à basse et haute résolution et pour chaque échantillon, plusieurs analyses EDS ont été réalisées à différentes échelles, afin de garantir des résultats statistiques fiables.

Pour la préparation des échantillons pour les analyses MET, une petite quantité de poudre a été dispersée dans 5 mL d'éthanol ou d'hexane. La dispersion a été maintenue sous ultrasons pendant 15 minutes. Ensuite, un petit volume a été retiré et quatre gouttes de ce volume ont été déposées sur une grille en cuivre recouverte d'une fine pellicule de carbone. Le solvant s'évapore naturellement à température ambiante.

L'étude statistique sur la taille des cristallites a été réalisée sur plus de 200 cristallites pour chaque échantillon. Les tailles ont été mesurées sur différentes images à l'aide du logiciel Gatan Digital Micrograph. Pour chaque poudre, un histogramme a été construit à partir duquel la taille moyenne a été déterminée.

### **1.1.4.3 - Spectroscopie d'absorption infrarouge avec transformée de Fourier (FTIR)**

La FTIR a été utilisée pour la caractérisation de poudres synthétisées en utilisant l'oleylamine comme surfactant. Cette technique a permis d'évaluer l'efficacité des méthodes de purification des poudres.

Les spectres des poudres ont été obtenus à partir d'un spectromètre Bruker-Tensor 27, de l'ordre de  $500\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et  $16\text{ scans.min}^{-1}$ . Pour l'analyse, les échantillons ont été mélangés avec du KBr préséché dans la proportion de 0,5 à 1% en masse pour 100 mg de KBr, puis le mélange a été compacté à une pression de 100 bars pendant 8 minutes.

Les spectres de l'oleylamine ont été obtenus grâce à un spectromètre Bruker modèle FT-IR VERTEX 70 dans la même gamme de nombre d'onde, la même résolution et les mêmes conditions d'acquisition que celles des spectres de poudres. L'échantillon analysé était sous forme liquide.

## **1.2 - Nanooctaèdres de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ( $x \geq 1$ ) synthétisés par voie hydrothermale avec des précurseurs nitrates, et différents surfactants**

Pour une synthèse de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  avec une composition typique  $x = 1$ , des surfactants de nature anionique, cationique et non ionique ont été utilisés afin d'en évaluer l'influence sur la composition et la morphologie des nanoparticules. Dans un cas particulier de surfactant (surfactant anionique), l'influence de la quantité de surfactant a aussi été analysée. La nature du solvant a aussi été modifiée.

En ce qui concerne les poudres de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  de composition  $x \geq 1$ , les différents paramètres de synthèse qui ont varié sont présentés au paragraphe 1.1.2.1. La proportion de précurseurs à base de fer et de cobalt respecte la stoechiométrie  $x$  visée.

Le

Tableau 1.2 indique les différents échantillons de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  élaborés avec les surfactants utilisés dans la synthèse hydrothermale, ainsi que leur quantité caractérisée par le rapport entre la masse de surfactant et la masse de nitrate de fer.

Tableau 1.2 Nature et quantité de surfactant de la synthèse hydrothermale de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

<b>Echantillon</b>	<b>x</b>	<b>Surfactant</b>	<b>m<sub>(surfactant)</sub>:m<sub>(nitrate de Fe (III))</sub></b>
1S1	1	SDS	1
1S2	1	SDS	2
1S3	1	SDS	0,5
1PV	1	PVP	1
1CT	1	CTAB	1
1,5CT	1,5	CTAB	1
1,8CT	1,8	CTAB	1

L'échantillon 1CT a été synthétisé comme dans le travail de Lopes-Moriyama et al. (2014). Les résultats des caractérisations et analyses ont montré que cette poudre était identique à celle obtenue par les auteurs de ce travail. Ainsi, les résultats originaux obtenus dans cette thèse seront directement comparés aux résultats de Lopes-Moriyama et al. (2014).

Les nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont tout d'abord été caractérisées par diffraction de rayons X. La Figure 1.5 présente les diagrammes de diffraction des poudres synthétisées en utilisant SDS et PVP comme surfactants. La poudre 1S2 présente le même diagramme de diffraction que la poudre 1S1 et n'a donc pas été inséré dans la Figure 1.5.

Les diagrammes de diffraction de rayons X de la Figure 1.5 montrent que les poudres sont bien cristallisées et confirment une structure cubique de type spinelle avec le groupe d'espace  $Fd-3m$ , en accord avec la fiche ICDD 22-1086. Alors que la poudre 1S1 est monophasée, on observe dans le diagramme de diffraction de la poudre 1S3, un petit pic additionnel correspondant au pic le plus intense de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Une trace de ce pic peut aussi être observée dans le diagramme de la poudre 1PV.

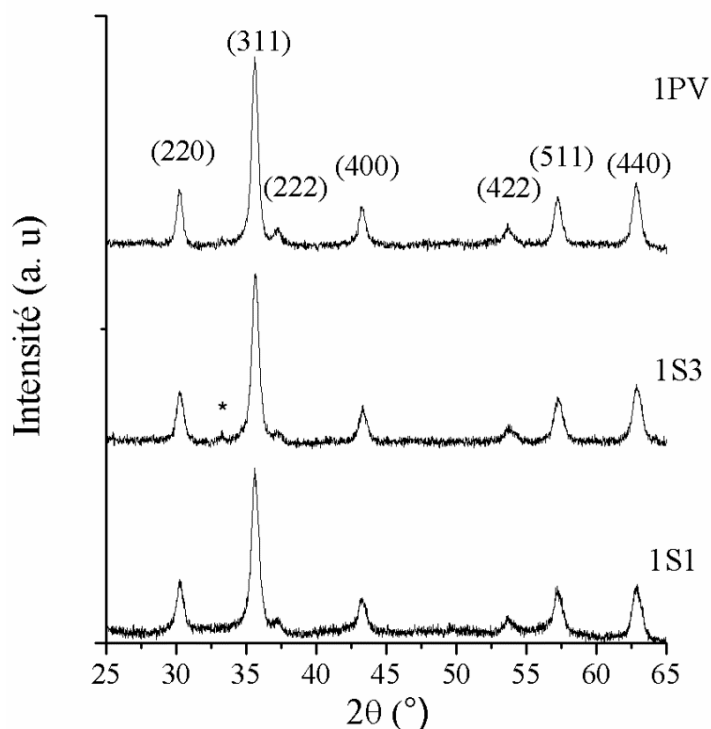


Figure 1.5 : Diagramme de diffraction de rayons X des poudres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenues par voie hydrothermale (poudres 1S1, 1S3, 1PV). Le pic de diffraction repéré par un astérisque \* correspond au pic le plus intense de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La largeur des pics de diffraction varie d'une poudre à l'autre, indiquant des différences dans la taille des cristallites. En particulier, les pics de diffraction sont plus fins pour la poudre obtenue en utilisant PVP comme surfactant que pour les poudres obtenues avec SDS, ce qui correspond à une taille moyenne de cristallites plus élevée pour la poudre 1PV que pour les poudres 1S1, 1S2 et 1S3.

La Figure 1.6 présente les diagrammes de diffraction des poudres  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  avec  $x > 1$ , obtenues par voie hydrothermale en utilisant CTAB comme surfactant.

Comme dans le cas des poudres  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  avec  $x = 1$ , celles de composition nominale  $x = 1,5$  et  $x = 1,8$  possèdent une structure cubique de type spinelle, de groupe d'espace  $\text{Fd-}3\text{m}$ . Les pics identifiés correspondent à ceux de la fiche ICDD 22-1086. La poudre 1,5CT est monophasée, alors que sur le diagramme de diffraction de la poudre 1,8CT, les pics sont dédoublés ce qui indique la présence d'une deuxième phase spinelle. Les faibles intensités du deuxième système de pics indiquent toutefois que la deuxième phase spinelle est minoritaire.

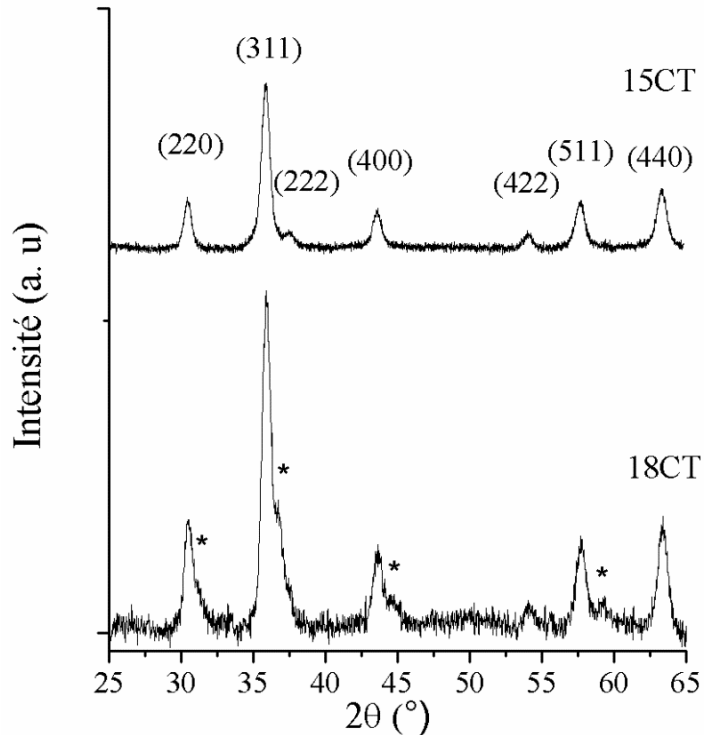


Figure 1.6 : Diagramme de diffraction de rayons X des poudres de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  avec  $x=1,5$  et  $x=1,8$ , obtenues par voie hydrothermale. Les pics de diffraction repérés par un astérisque \* indiquent la présence d'une deuxième phase spinelle.

Le Tableau 1.3 présente les tailles moyennes de cristallites obtenues en utilisant la formule de Scherrer, pour les différentes poudres :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

En l'occurrence, la taille moyenne présentée est la moyenne des tailles obtenues à partir de la largeur à mi hauteur des pics (220), (311), (400), (511) et (440).

D'après les valeurs du Tableau 1.3, la quantité de surfactant SDS n'influence pas la taille des cristallites, qui reste autour de 13 nm. Cependant, la nature du surfactant ainsi que la teneur en cobalt des poudres ont un effet sur la taille des cristallites. Pour la même composition ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $x = 1$ ) les nanoparticules obtenues avec PVP (surfactant non ionique) ont une taille plus grande, que celles obtenues par Lopes Moriyama (2014) avec CTAB (surfactant cationique, 16 nm) et aussi que celles obtenues avec SDS (surfactant anionique). Pour deux compositions différentes (poudres 1,5CT et 1CT), obtenues avec du CTAB, la poudre riche en cobalt (1,5CT) a des cristallites plus petits (13,5 nm) que la poudre 1CT (16 nm).

Tableau 1.3 Taille moyenne de cristallites de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

	1S1	1S2	1S3	1PV	1,5CT
Taille moyenne (nm)	13	13	12,5	18,5	13,5

Pour chaque poudre, 10 analyses EDS ont été réalisées, sur des amas de grains plus ou moins étendus, donc en faisant varier la quantité de matière analysée. Indépendamment du surfactant utilisé, les nanoparticules ont une composition chimique atomique de 67% de fer et 33% de cobalt, ce qui correspond à  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Les observations en microscopie électronique en transmission, couplées aux analyses EDS, montrent que les poudres 1S1, 1S2 sont monophasées et homogènes. En ce qui concerne les poudres 1S3 et 1PV, des cristallites en forme de bâtonnets, avec une composition très majoritaire en fer, ont été observés (Figure1.7).

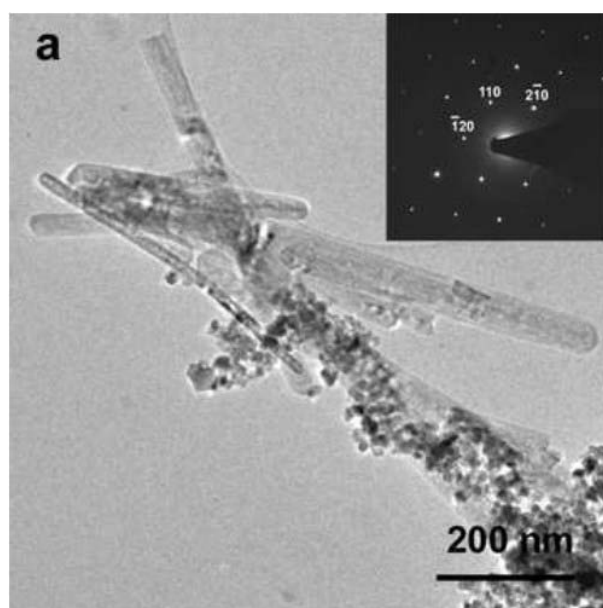


Figure1.7 : Image MET de bâtonnets identifiés par diffraction électronique comme étant de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  poudre 1S3

La diffraction électronique réalisée sur un bâtonnet s'indexe dans la phase hexagonale  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Des impuretés en forme de bâtonnets avaient déjà été observées dans des poudres  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthétisées par voie hydrothermale, sans surfactant, et identifiées par diffraction électronique comme étant de la goethite  $\text{FeO}(\text{OH})$  (Lopes-Moriyama et al., 2014). La présence



de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  avec une morphologie typique de goethite (bâtonnets), s'explique par la transformation de  $\text{FeO(OH)}$  en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  durant le traitement thermique post synthèse réalisé pour enlever les résidus de surfactant. En effet, la goethite se transforme aisément en hématite à des températures comprises entre 230 et 330°C (Maiti et al, 2015). Ainsi, nous pouvons conclure que l'utilisation d'un surfactant non ionique, ou d'un surfactant anionique en faible quantité (1:2) n'inhibe pas complètement la formation de goethite, alors que l'utilisation d'un surfactant cationique (CTAB) ou une quantité suffisante de surfactant anionique (1:1 ou 2:1) empêche la formation de cette phase parasite. Ceci peut s'expliquer en considérant les différentes réactions qui ont lieu lors de la synthèse hydrothermale. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 1.4. Les différentes réactions et étapes de formation de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ont été exprimées pour une composition  $x$  quelconque.

Conformément au Tableau 1.4, la première étape de formation des ferrites consiste en la formation des hydroxydes  $\text{Fe(OH)}_3$  et  $\text{Co(OH)}_2$ . L'ajout de  $\text{NaOH}$  en excès, comme dans notre cas (pH 12), favorise leur hydrolyse sous la forme d'ions hydroxydes  $[\text{Fe(OH)}_6]^{3-}$  et  $[\text{Co(OH)}_4]^{2-}$ , (étapes 2 et 2') (Cote et al., 2003; Lopes-Moryiama et al., 2014). Ce sont ces ions qui réagissent entre eux pour former  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (étapes 3 ou 3' équation 1). L'hydrolyse des hydroxydes de fer est beaucoup plus rapide que celle des hydroxydes de cobalt (Cote et al., 2003; Cote et al, 2002). De ce fait, il se produit une déshydratation d'une partie des ions  $[\text{Fe(OH)}_6]^{3-}$  (équation 2) en parallèle des réactions d'obtention de ferrite, ce qui amène la formation de goethite. Lorsqu'un surfactant est présent dans le milieu réactionnel, il interagit avec les ions  $[\text{Fe(OH)}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co(OH)}_4]^{2-}$  et avec les germes de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .

Dans le cas d'un surfactant cationique comme le CTAB qui s'hydrolyse dans le milieu réactionnel, un ion  $\text{B}^-$  et une chaîne  $\text{CTA}^+$ , la tête hydrophile de la chaîne, chargée +, est attirée par les ions hydroxydes chargés négativement (Zhao et al., 2008).

Un surfactant anionique comme le SDS va aussi s'hydrolyser dans le milieu réactionnel, libérant un ion  $\text{Na}^+$ , mais dans ce cas, la tête hydrophile de la chaîne est chargée négativement. C'est alors la queue de la chaîne, du fait du dipôle induit, qui est attirée électrostatiquement par les ions hydroxydes (Gao et al, 2010).

Tableau 1.4 Les réactions chimiques et les différentes étapes de la synthèse hydrothermale de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .

Réactions	Etapes
$(3-x)\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3(3-x)\text{NaOH} \rightarrow (3-x)\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3(3-x)\text{NaNO}_3 + 9(3-x)\text{H}_2\text{O}$ $x\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2x\text{NaOH} \rightarrow x\text{Co}(\text{OH})_2 + 2x\text{NaNO}_3 + 6x\text{H}_2\text{O}$	1
$(3-x)\text{Fe}(\text{OH})_3 + (3-x)(\text{NaOH ou H}_2\text{O}) \rightarrow (3-x)\text{Fe}(\text{OH})_4^- + (3-x)(\text{Na}^+ \text{ ou } \text{H}^+)$ $x\text{Co}(\text{OH})_2 + x(\text{NaOH ou H}_2\text{O}) \rightarrow x\text{Co}(\text{OH})_3^- + x(\text{Na}^+ \text{ ou } \text{H}^+)$	2
$(3-x)\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 2(3-x)(\text{NaOH ou H}_2\text{O}) \rightarrow (3-x)\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-} + 2(3-x)(\text{Na}^+ \text{ ou } \text{H}^+)$ $x\text{Co}(\text{OH})_3^- + x(\text{NaOH ou H}_2\text{O}) \rightarrow x\text{Co}(\text{OH})_4^{2-} + x(\text{Na}^+ \text{ ou } \text{H}^+)$	2'
$(3-x)\text{Fe}(\text{OH})_4^- + x\text{Co}(\text{OH})_3^- + 3(\text{Na}^+ \text{ ou } \text{H}^+)$ $\rightarrow \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + 3(\text{NaOH ou H}_2\text{O}) + 4\text{H}_2\text{O}$	3
$(3-x)\text{Fe}(\text{OH})_4^- + x\text{Co}(\text{OH})_3^{2-} + (9-x)(\text{Na}^+ \text{ ou } \text{H}^+)$ $\rightarrow \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + (9-x)(\text{NaOH ou H}_2\text{O}) + 4\text{H}_2\text{O}$	3'
$(3-x)\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + x\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2(9-x)(\text{NaOH ou H}_2\text{O})$ $\rightarrow \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + (9-x)(\text{NaOH ou H}_2\text{O}) + (9-x)\text{NaNO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$	Equation globale 1
<b>Réaction en parallèle</b>	
$\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-} + 3\text{Na}^+ \text{ or } 3\text{H}^+ \rightarrow \text{FeO}(\text{OH}) + (3\text{NaOH ou } 3\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$	Equation 2

Dans les deux cas, SDS et CTAB forment une barrière empêchant la transformation d'ions hydroxydes  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$  en  $\text{FeO}(\text{OH})$  et donc la formation de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  lors d'un recuit subséquent de la poudre. Lorsque la quantité de surfactant est plus faible que la quantité de nitrate de fer (poudre 1S3), la barrière est incomplète et quelques cristaux de goéthite se forment.

Un surfactant non ionique comme PVP, contient lui aussi des groupes hydrophobes et des groupes hydrophiles. Les ions  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$  et  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$  peuvent être ancrés ou chélatés aux molécules de PVP par des effets conjoints de stabilisation stérique et d'interaction électrostatique avec les groupes amine tertiaire, contenus dans les anneaux de pyrrolidone (Xiao et al., 2016). De la sorte, le PVP peut aussi empêcher la formation de goéthite. La concentration de PVP doit néanmoins être du même ordre de grandeur que la concentration de nitrates dans le milieu réactionnel. Dans ce travail, la concentration de PVP de 0,033 g/ml pour une concentration de précurseurs de 0,05g/ml a conduit à environ 3% d'hématite dans la poudre

finale. Pour une concentration de précurseurs de 0,012 g/ml et avec un PVP de masse molaire  $M=29000$ , il a été montré que 0,055 g/ml de PVP permettait l'obtention d'une phase spinelle pure, alors qu'avec 0,015 g/ml, environ 5% d'hématite était présent dans la poudre (Naseri et al., 2012).

En ce qui concerne les poudres  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  de composition nominale  $x > 1$  ( $x = 1,5$  poudre 1,5CT et  $x = 1,8$  poudre 1,8CT), les analyses EDS ont montré que la composition chimique atomique des nanoparticules est de 50% de Fe et 50% de Co dans les deux poudres, ce qui correspond à une formule chimique  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ .

La poudre 1,5CT est homogène, mais la poudre 1,8CT contient, en plus des nanoparticules de  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ , une phase secondaire se présentant sous forme de plaquettes, contenant uniquement du cobalt. La Figure 1.8 montre une image MET caractéristique de cette phase secondaire, à savoir une plaquette de faible contraste recouverte en partie de nanoparticules, ainsi que la diffraction électronique correspondante.

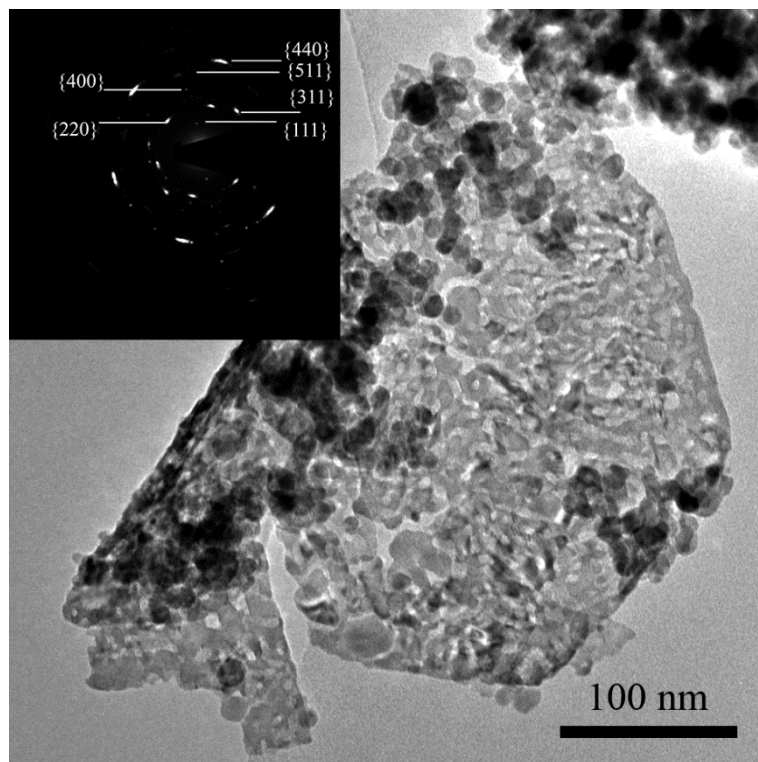


Figure 1.8 : Image MET de la phase secondaire  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et diffraction électronique associée de la poudre 1,8CT.

Les distances interréticulaires déterminées à partir du cliché de diffraction correspondent aux plans (111), (220), (311), (400), (422), (511) et (440) d'une structure spinelle

de paramètre 0,8 nm. La phase secondaire correspond donc à de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , qui a un paramètre inférieur à celui des ferrites de cobalt, ce qui est aussi corroboré par les positions des pics de diffraction supplémentaires du diagramme de la Figure 1.6. En effet, les pics de diffraction de la phase secondaire sont décalés vers les grands angles par rapport à ceux de la phase principale, et correspondent donc à une structure de paramètre de maille plus petit. La morphologie en plaquettes est une forme typique de l'hydroxyde de cobalt. Ainsi, la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  provient de la transformation de l'hydroxyde de cobalt lors du traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  réalisé pour éliminer les résidus de surfactant (Hou et al., 2005). Une phase spinelle majoritaire de composition  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  et la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans la poudre 1,8CT indique que tout le cobalt n'a pas réagi pour former la phase ferrite  $\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$  attendue.

Afin d'inhiber la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , différents paramètres de synthèse comme la quantité de surfactant CTAB (2:1) ou l'augmentation du temps de traitement hydrothermal de 24 à 48 heures ont été testés. La modification de ces paramètres n'a pas eu d'influence sur la composition des poudres. Nous pouvons en conclure que par voie hydrothermale, donc avec l'eau comme solvant,  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  est la composition maximale que l'on puisse atteindre. Cette limitation doit être liée à la différence entre les constantes d'hydrolyse des hydroxydes de fer et de cobalt, ainsi qu'au pH du milieu réactionnel (Cote et al., 2003; Cote et al., 2002).

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  précipitent sous forme d'hydroxydes à un pH autour de 3, alors que les ions  $\text{Co}^{2+}$  commencent à précipiter à un pH autour de 8 (Yüzer et al., 2008). A un pH élevé, les ions cobalt subissent une série de réactions d'hydrolyse qui conduit aux hydroxydes  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{OH})_3]^-$  et  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (Yüzer. et al, 2008). L'addition de NaOH en excès permet la transformation de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en  $[\text{Co}(\text{OH})_3]^-$  et  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$  (étapes 2 et 2', Tableau 1.4). Le fait que pour une poudre de composition nominale  $x = 1,8$  (poudre 1,8CT), on forme une ferrite  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  peut s'expliquer par une transformation partielle de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en  $[\text{Co}(\text{OH})_3]^-$  ou  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ , limitant la quantité d'hydroxydes ioniques nécessaires à la formation de ferrite de cobalt (Étapes 3 ou 3' Tableau 1.4).

La morphologie des nanoparticules obtenues par voie hydrothermale a été étudiée par MET. La Figure 1.9 montre des images MET de nanoparticules  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenues avec SDS (Figure 1.9.a), PVP (Figure 1.9.b) et de nanoparticules  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  obtenues avec CTAB (Figure 1.9.c). La quantité de SDS ne modifie pas de façon significative la forme des particules et la Figure 1.9.a est représentative des poudres 1S1,1S2 et 1S3. La morphologie des nanoparticules des poudres 1,5CT et 1,8 CT est la même .

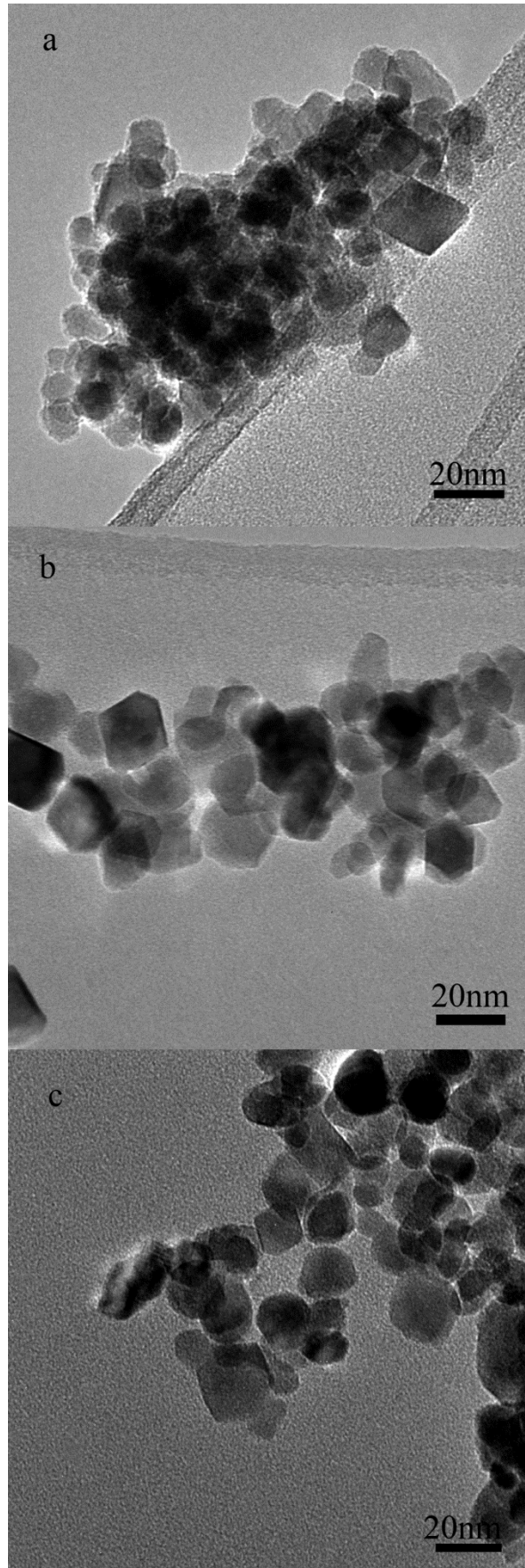


Figure 1.9 : Images MET de grains de poudres  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  obtenues par voie hydrothermale avec différents surfactants. (a) poudre 1S1 (b) poudre 1PV (c) poudre 1,5CT.

La Figure 1.9 montre qu'indépendamment du surfactant ou du taux de cobalt, les nanoparticules sont bien cristallisées et facettées. De plus, les nanoparticules sont monocristallines et ont une morphologie octaédrique, similaire à celle observée par Lopes-Moriyama et al. (2014).

Plus de détails sur la morphologie des nanoparticules ont été obtenus par microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM en anglais). La Figure 1.10 montre des images HRTEM de grains de poudre de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthétisée avec SDS (Figure 1.10.a), avec PVP (Figure 1.10.b) et  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  (Figure 1.10.c), avec les transformées rapides de Fourier (FFT en anglais) insérées.

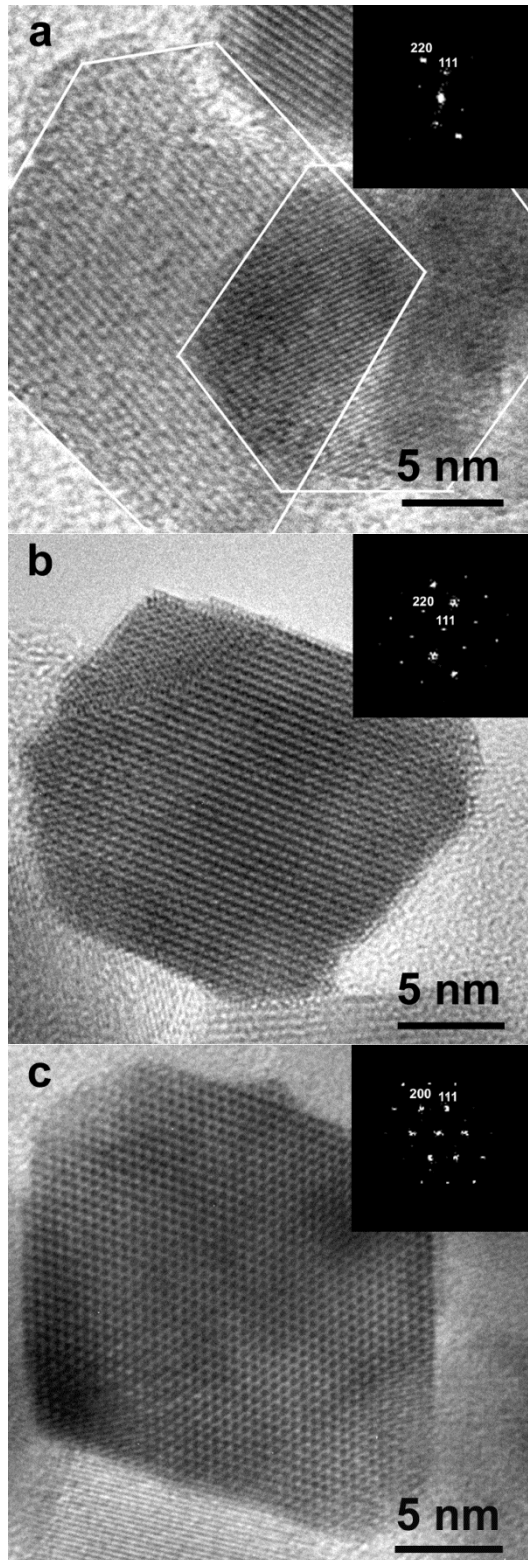


Figure 1.10 : Images HRTEM de nanoparticules orientées le long d'un axe de zone [110], montrant des octaèdres tronqués : (a) poudre 1S1 (b) poudre 1PV1, (c) poudre 1,5CT.

Les FFT insérées s'indexent avec un axe de zone [110] dans la structure spinelle et permettent d'identifier les plans {111}, {220} et {200} imagés. Alors que les grains des Figure

1.10.b et Figure 1.10.c sont parfaitement orientés, la Figure 1.10.a correspond à un grain moins bien orienté, d'où l'absence des plans  $\{200\}$  dans l'image. Ces plans ont un facteur de structure nul et n'apparaissent que par double diffraction.

Les nanoparticules imagées dans la Figure 1.10 ont une forme projetée à 6 faces, avec 4 faces parallèles aux plans  $\{111\}$  et deux faces plus petites, parallèles aux plans  $\{200\}$ . Les faces  $\{111\}$  des grains forment entre elles des angles de  $70,5^\circ(109,5^\circ)$ , et les faces  $\{111\}$  et  $\{100\}$  forment un angle de  $55^\circ(125^\circ)$ . Ces caractéristiques correspondent à un octaèdre légèrement tronqué suivant les plans  $\{100\}$ . Il apparaît donc, que quel que soit le solvant ou la teneur en cobalt, lorsqu'on utilise l'eau comme solvant, les nanoparticules de ferrites de cobalt adoptent une forme octaédrique.

La forme d'équilibre d'une nanoparticule dépend des énergies de surface des différentes facettes. Pour une structure cristalline cubique faces centrées (CFC), comme les ferrites de cobalt, les énergies de surface des faces de plus bas indices de Miller sont  $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$ . Ainsi, un octaèdre, composé de 8 faces  $\{111\}$ , est la forme d'équilibre, pour un composé de structure CFC. La variation de forme de nanoparticules de structure CFC limitées par des faces  $\{111\}$  et  $\{100\}$  peut être caractérisée par le rapport  $r = \gamma_{\{100\}}/\gamma_{\{111\}}$ , les deux formes extrêmes étant l'octaèdre avec  $r = \sqrt{3}$  et le cube avec  $r = \sqrt{3}/2$ . Les valeurs intermédiaires correspondent à des octaèdres plus ou moins tronqués. Le rapport  $r$  peut se déterminer directement sur les nanoparticules imagées selon  $[110]$ , en mesurant le rapport  $h_{100}/h_{111}$ ,  $h_{100}$  étant la distance entre deux faces  $\{100\}$  parallèles et  $h_{111}$  la distance entre deux faces  $\{111\}$  parallèles (Henry, 2005).

La troncature des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 1$ ) varie légèrement avec  $r = 1,1-1,3$  pour les poudres 1S1 et 1PV (Figure 1.10.a et b) alors que  $r = 1,3-1,4$  pour la poudre 1CT. D'autre part, les grains obtenus avec SDS sont significativement plus petits que ceux obtenus avec CTAB. Il semble donc que la troncature soit liée à la taille de cristallites, les petits nanoctaèdres étant plus tronqués ( $r$  plus petit). Les nanoctaèdres de composition  $x = 1,5$ , (Figure .c) ont aussi une troncature prononcée avec  $r = 1,1-1,3$ , et sont aussi plus petits que ceux obtenus avec le même surfactant CTAB, mais pour la composition  $x = 1$  (poudre 1CT).

La distribution de taille des nanoparticules a été déterminée à partir d'images MET. Pour une étude statistique, 200 particules ont été mesurées. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes Figure 1.11.



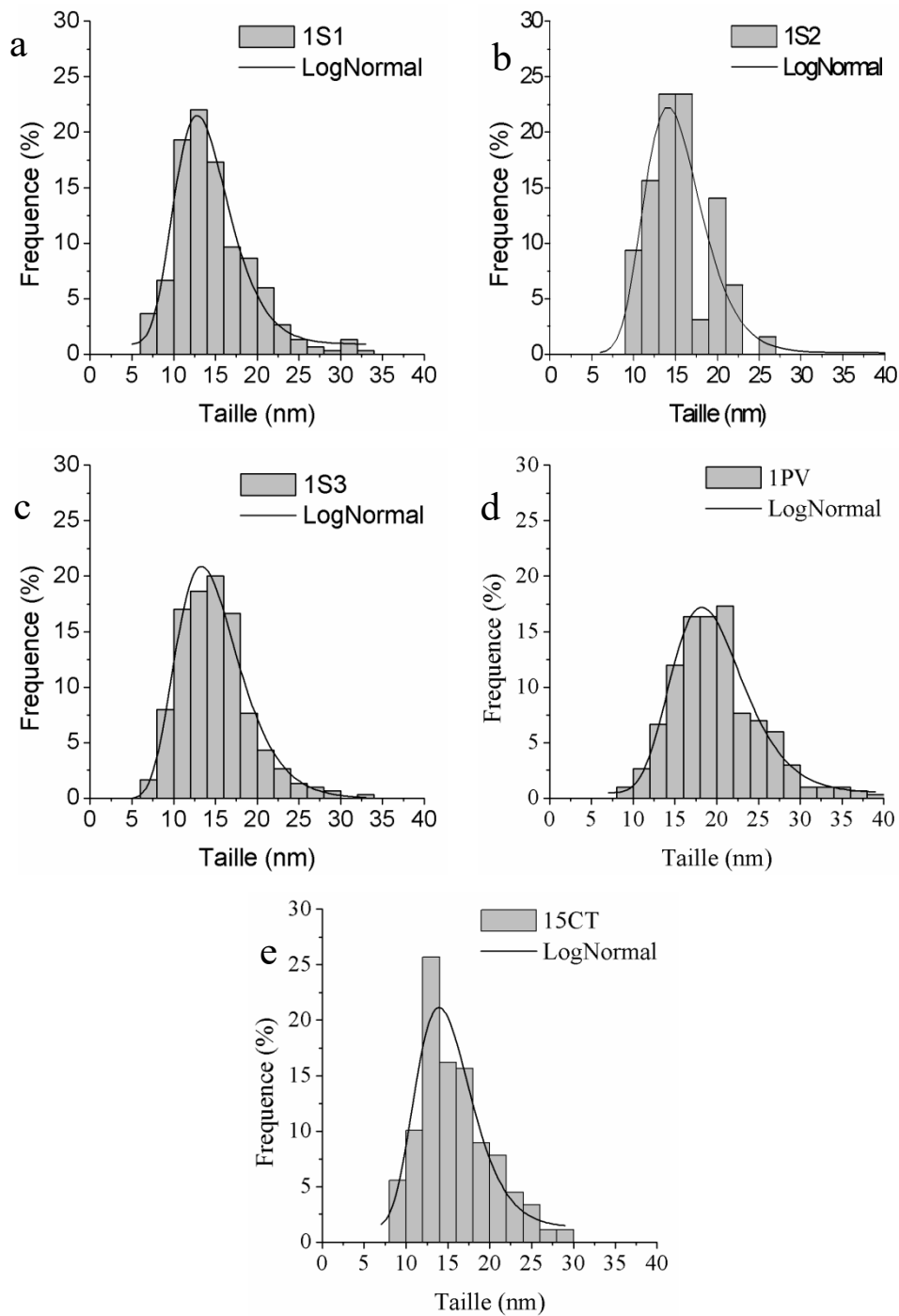


Figure 1.11 : Distribution de taille de grains pour différents échantillons (a) 1S1 (b) 1S2 (c) 1S3 (d) 1PV (e) 1,5CT

Toutes les distributions de taille peuvent être fittées par une loi lognormale. Une taille médiane, ainsi que la déviation standard sont reportées dans le Tableau 1.5 pour les différentes poudres 1S1, 1S2 , 1S3, 1PV et 1,5 CT.

Tableau 1.5 Tailles de cristallites des différentes poudres, mesurées à partir d'images MET

Echantillon	taille (nm)	$\sigma$
1S1	14	0,25
1S2	15	0,24
1S3	14	0,28
1PV	19	0,23
1,5CT	15	0,24

Les valeurs de taille mesurées sur les images MET sont semblables à celles obtenues à partir des diagrammes de diffraction de rayons X (Tableau 1.3), indiquant que les nanoparticules de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  sont bien monocristallines. Les particules obtenues avec PVP sont plus grandes (poudre 1PV : 19 nm) que celles obtenues avec SDS (poudres 1S1, 1S2, 1S3 : 14-15 nm) mais aussi que celles obtenues avec CTAB (16 nm) (Lopes-Moriyama et al., 2014). Les quantités de SDS étudiées ne semblent pas influencer la taille des nanoparticules et une proportion de 1 mole de SDS pour 2 moles de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (poudre 1S3) est suffisante pour obtenir des octaèdres de ferrites de cobalt. Par contre, une faible quantité de SDS favorise une distribution de taille plus large (Figure 1.11.c). La distribution de taille n'évolue pas entre les poudres 1S1 (1 mole de SDS:1 mole de nitrate de fer) et 1S2 (2 moles de SDS:1 mole de nitrate de fer). Cet effet de saturation avait déjà été observé lors de synthèses par co précipitation de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , avec une taille des particules autour de 15 nm (Vadivel et al., 2015).

Si l'on compare les tailles de particules obtenues avec les différents surfactants pour une même proportion molaire 1:1 de surfactant et de nitrate de fer, il apparaît que SDS a un meilleur pouvoir de confinement des nanoparticules que PVP et CTAB. Ceci peut s'expliquer par l'attraction électrostatique du surfactant avec les surfaces des nanoparticules. En effet, les nanoparticules de ferrites de cobalt, à des pH autour de 12, sont chargées positivement en surface (Barale et al., 2008). Le surfactant anionique va donc être attiré par la surface de ces nanoparticules, au contraire d'un surfactant cationique qui va être repoussé. La comparaison de l'effet du PVP avec d'autres surfactants est délicate du fait de la très grande masse molaire du PVP ( $M=40000$ ). Néanmoins, on peut supposer que le grand nombre de sites d'ancrage fournis par une molécule de PVP contrebalance le manque d'interaction électrostatique entre le surfactant et la surface des nanoparticules. La masse de PVP utilisée dans cette étude (poudre 1PV) a le même effet sur la taille des particules que la même masse de CTAB (Lopes-Moriyama et al., 2014), alors que le nombre de mole correspondant des deux surfactants est dans un rapport de 100.

En plus d'influencer la taille des particules, un surfactant peut prévenir leur agglomération, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas de particules magnétiques, qui, du fait des interactions magnétiques, ont tendance à s'agglomérer (Vadivel et al., 2015). Lorsque le surfactant est éliminé, étape nécessaire pour des applications de catalyse ou de détection de gaz, la poudre résultante est constituée de particules agglomérées (Figure 1.9).

Le taux de cobalt des nanoparticules  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  influence la taille des nanoparticules. Les particules de composition  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  (Figure 1.9 et Figure 1.11) sont plus petites que les nanoparticules  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. La diminution de taille, en lien avec l'augmentation du taux de cobalt des ferrites, a été déjà observée par Ajroudi et al. (2010) et Zhao et al. (2007). Cette augmentation du taux de cobalt doit modifier la distribution cationique dans les ferrites et en surface des nanoparticules, augmentant ainsi les interactions électrostatiques avec le surfactant.

### **1.3 - Nanoparticules de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ( $x = 1$ et $1,8$ ) obtenues par voie solvothermale avec des précurseurs nitrates, et de l'éthylène glycol comme solvant**

Nous avons montré dans le paragraphe précédent, que par voie hydrothermale, avec des nitrates comme précurseurs, la teneur en cobalt maximale pour une poudre  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  homogène en composition était  $x=1,5$ . Des ferrites de cobalt avec  $x=1,8$  ont déjà été obtenues par voie solvothermale en utilisant comme précurseurs des acétylacétonates et comme solvant de l'alcool benzylique (Ajroudi, 2010). De ce fait, nous avons envisagé des synthèses de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  en modifiant dans un premier temps uniquement le solvant. En gardant des précurseurs nitrates, le choix du solvant s'est porté sur l'éthylène glycol, qui a déjà été utilisé pour produire des particules de ferrites (Freire et al., 2014; Reddy et al., 2015).

Afin de pouvoir aussi comparer les résultats obtenus en terme de taille et de teneur en cobalt, des poudres  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  avec deux compositions  $x=1$  et  $x=1,8$  ont été synthétisées. Pour  $x=1,8$  l'influence sur la composition et la taille des nanoparticules des paramètres de synthèse (base, température de précipitation, pH) et de proportion volumique  $(\text{H}_2\text{O})_{(1-y)}:(\text{EG})_y$  ont été étudiés. Le Tableau 1.6 rassemble les principaux paramètres. Seuls sont présentés dans ce travail les résultats expérimentaux liés aux paramètres qui ont eu un effet significatif sur la composition et/ou la taille des nanoparticules.

Tableau 1.6 Paramètres de synthèse solvothermale pour l'obtention de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , avec l'éthylène glycol comme solvant

Echantillon	X	Base	Solvant	y proportion vol. EG/eau
1EG1	1	NaOH	Ethylène glycol	1
18EG1	1,8	NaOH	Ethylène glycol	1
18EG2	1,8	Acétate de sodium	Ethylène glycol	1
18EA1	1,8	NaOH	Ethylène glycol /eau	0,5
18EA2	1,8	NaOH	Ethylène glycol /eau	0,9

Les diagrammes de diffraction de rayons X des poudres  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , de composition  $x = 1$  et  $x = 1,8$  (poudres 1EG1 et 18EG1) sont présentés Figure 1.12. Pour les deux poudres, en dehors de la proportion nitrate de fer-nitrate de cobalt, les paramètres de synthèse sont les mêmes.

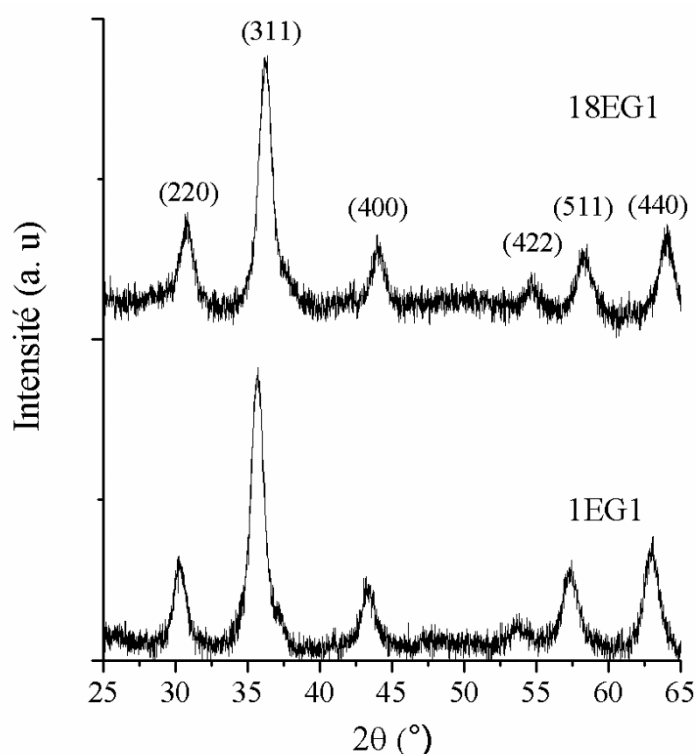


Figure 1.12 : Diagrammes de diffraction de rayons X de poudres de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  avec  $x=1$  et  $x=1,8$  obtenues par voie solvothermale en utilisant l'éthylène glycol comme solvant.

Les diagrammes de diffraction de la Figure 1.12 montrent que les poudres 1EG1 et 18EG1 ont une structure spinelle de groupe d'espace  $Fd-3m$ . Tous les pics de diffraction des diagrammes correspondent à la fiche ICDD 22-1086 et aucun pic additionnel n'est présent, les poudres sont donc monophasées pour les deux compositions. Les analyses EDS réalisées de

façon statistique montrent que les poudres 1EG1 et 18EG1 sont homogènes en composition. La poudre 1EG1 a une composition chimique atomique de 67% de Fe et 33% de Co alors que la poudre 18EG1 a 41% de Fe et 59% de Co, ce qui correspondent respectivement à  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$ . Selon Kozakova et al. (2015), de même que dans le cas d'une synthèse hydrothermale, l'obtention de ferrites de cobalt en utilisant l'éthylène glycol comme solvant dans une synthèse solvothermale se fait à partir de réactions entre hydroxydes de cobalt et de fer, qui se forment suite à l'addition d'une base.

L'éthylène glycol a une constante diélectrique plus basse et une viscosité plus haute que l'eau (Yang et al., 2013), ce qui modifie la cinétique de formation des hydroxydes (étapes 2 et 3, équation 1 du Tableau 1.4). Ainsi, les hydroxydes de cobalt doivent se former à des pH différents dans l'eau et dans l'éthylène glycol. Ceci expliquerait que dans l'éthylène glycol, tout le précurseur de cobalt est disponible pour la formation de ferrites, et la composition de la poudre correspond à la composition nominale  $\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$ , alors que dans l'eau, une partie du précurseur de cobalt se perd dans la formation d'hydroxydes.

Cependant en remplaçant la base forte qu'est NaOH par une base faible, NaAc, la poudre synthétisée (18EG2) est biphasée, avec des nanoparticules de composition  $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$  et une phase ne contenant que du cobalt. La Figure 1.13 montre une image MET et la diffraction électronique de la phase secondaire de la poudre 18EG2.

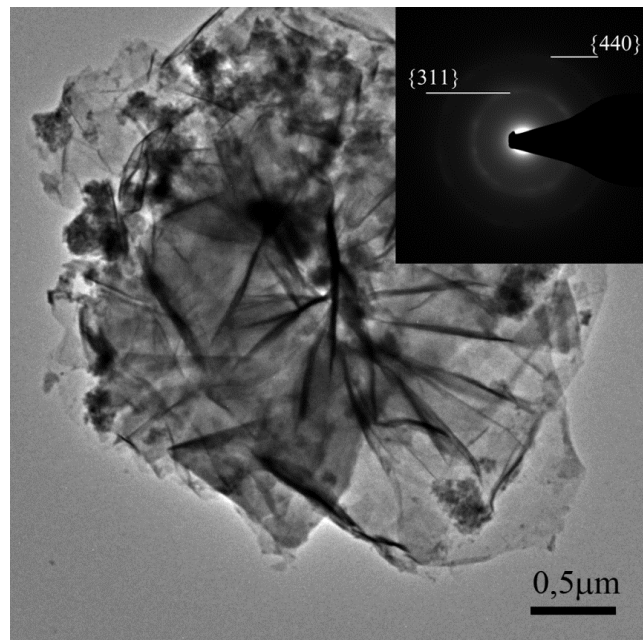


Figure 1.13 : Image MET de la phase secondaire  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présente dans la poudre 18EG2 avec la diffraction électronique insérée.

La diffraction électronique avec des anneaux de faible intensité, correspond à une phase spinelle faiblement cristallisée, ce qui explique qu'elle n'ait pas donné de pics de diffraction dans les diagrammes de rayons X. Les anneaux observés sont dus aux plans  $\{311\}$  et  $\{440\}$  de la spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La poudre 18EG2 a été synthétisée avec le même nombre de moles de base que la poudre 18EG1. Par contre, alors qu'avec  $\text{NaOH}$ , le pH atteint était de 12 (poudre 18EG1), l'utilisation de  $\text{NaAc}$  n'a permis d'atteindre qu'un pH de 6 (poudre 18EG2). De plus, après le traitement solvothérmal, la suspension de la poudre 18EG2 est de couleur lilas, alors que celle correspondant à la poudre 18EG1 est incolore. Cette couleur lilas a été attribuée à la présence d'ions  $\text{Co}^{2+}$  qui n'ont pas formé d'hydroxydes (Fernandes de Medeiros et al. 2017). Ainsi, avec une base faible, le pH n'est pas assez élevé et une partie des ions  $\text{Co}^{2+}$  restent en solution, limitant ainsi la quantité d'hydroxydes nécessaire à la formation des ferrites, ce qui explique la faible teneur en cobalt des nanoparticules de ferrites  $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ .

En prenant comme solvant un mélange d'EG et d'eau,  $(\text{H}_2\text{O})_{(1-y)}:(\text{EG})_y$  en proportion volumique  $y = 0,5$  (18EA1) et  $0,9$  (18EA2), on observe la formation de deux phases. L'étude par diffraction électronique couplée à des analyses EDS a montré une phase majoritaire sous forme de nanoparticules, de composition  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  et des plaquettes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , semblables à celles observées lorsque de l'eau avait été utilisée comme solvant (poudre 1,8CT). La Figure 1.14 montre une image MET typique d'une poudre synthétisée avec un mélange EG/ $\text{H}_2\text{O}$  comme solvant.

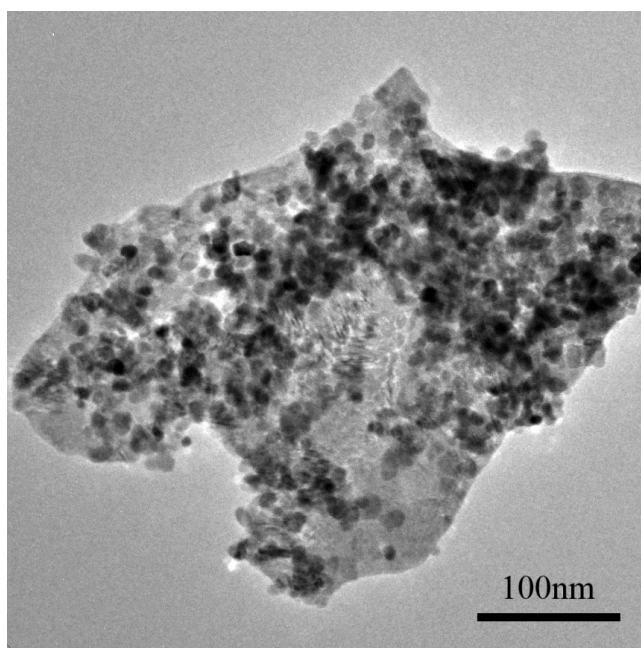


Figure 1.14 : Image MET de l'échantillon 18EA1: nanoparticules de  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  et plaquette identifiée comme  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

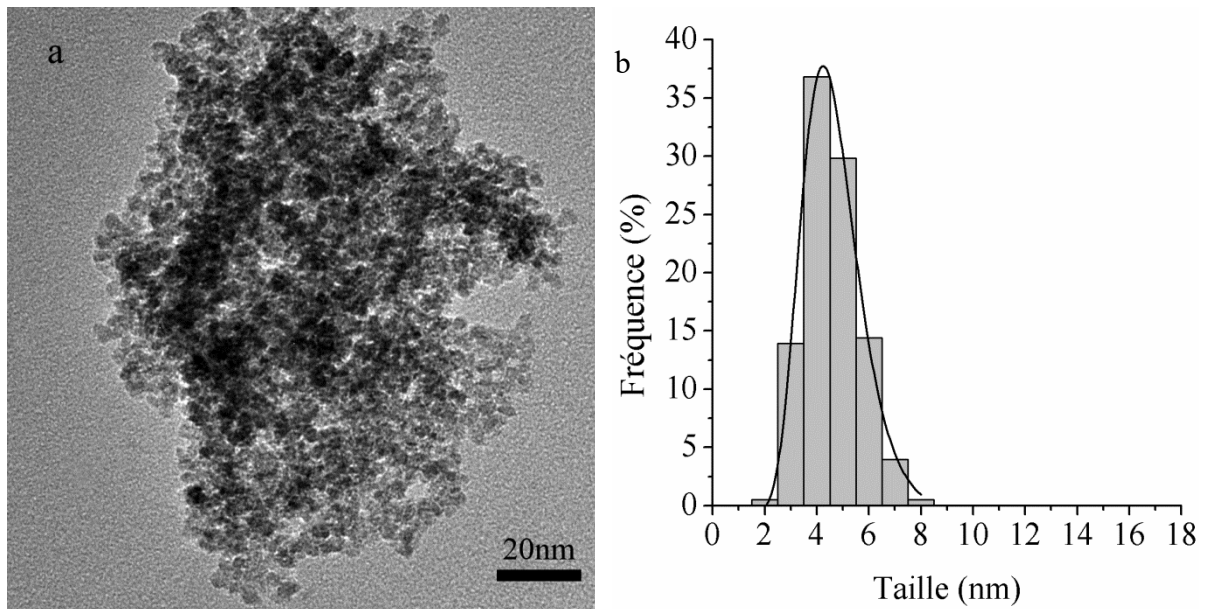
L'obtention de nanoparticules de composition  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  avec comme phase secondaire  $\text{Co}_3\text{O}_4$  alors que la composition nominale est  $x=1,8$  lorsque de l'eau est présente dans le milieu réactionnel, peut s'expliquer par une meilleure coordination des ions métalliques avec l'eau qu'avec l'éthylène glycol. Dans le cas des mélanges EG/ $\text{H}_2\text{O}$ , les molécules d'EG autour des cations sont substituées par des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  (Kozakova et al., 2015) induisant la formation d'hydroxydes de cobalt, qui ne participent pas à la formation de la ferrite de cobalt. L'utilisation comme solvant d'un mélange de 50% d'éthanol absolu et 50% d'éthylène glycol permis la synthèse d'une poudre de composition homogène  $\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$ . On peut donc conclure que l'obtention de ferrites, à partir de nitrates, avec un fort taux de cobalt est possible avec des solvants non aqueux.

Les premières observations MET des poudres synthétisées avec de l'EG ont montré que les particules étaient entourées d'une substance amorphe instable sous le faisceau d'électrons, vraisemblablement due à un lavage incomplet de la poudre. Toutes les poudres ont donc été recuites pendant 10 heures à  $350^\circ\text{C}$ , une température choisie à partir d'analyses thermogravimétriques (Mohapatra et al., 2011). Ce recuit influence la taille des grains, comme on peut le constater à partir de la Figure 1.15, qui montrent des images MET de la poudre 18EG1 avant et après recuit, ainsi que la distribution de taille. Avant et après recuit, les particules sont de forme sphérique, et leur taille a doublé sous l'effet du recuit, passant de 4 à 8 nm. Les paramètres de synthèse des poudres  $x=1,8$  ont été modifiés en vue d'augmenter la taille des nanoparticules, afin d'éviter une croissance lors du traitement post synthèse. Le temps de traitement solvothermal a été augmenté (48h au lieu de 24h), la température de précipitation ( $50^\circ\text{C}$  au lieu de l'ambiante) a été augmentée, et un surfactant (CTAB) a été ajouté. Ces variations de conditions de synthèse n'ont pas changé le fait que la taille des particules double lors du traitement thermique à  $350^\circ\text{C}$ .

La croissance de cristallites, lors du chauffage à  $350^\circ\text{C}$ , peut s'expliquer par l'énergie de surface élevée des nanoparticules. Comme les nanoparticules obtenues en utilisant l'éthylène glycol ont une petite taille, elles ont une surface spécifique élevée et par conséquent une énergie de surface aussi élevée. Afin de minimiser une énergie aussi élevée, les particules grossissent (Ayyappan et al., 2011). La sensibilité thermique dépend le plus souvent du type de nanomatériaux et de la méthode de fabrication.

Du fait de cette croissance des nanoparticules lors du recuit post synthèse, les études de l'influence du taux de cobalt sur la taille de grains ont été réalisées sur des poudres recuites. Les

distributions de taille de nanoparticules ont été déterminées pour deux poudres homogènes en composition  $x=1,8$  (18EG1) et  $x=1$  (1EG1). La Figure 1.16 : montre une image MET et la distribution en taille des particules pour la poudre 1EG1 après un traitement thermique à  $350^{\circ}\text{C}$  pendant 10h. La forme générale des particules est la même pour les deux compositions  $x=1$  et  $x=1,8$ . La taille moyenne des particules de la poudre 1EG1 (10 nm) est légèrement plus grande que celle des particules de la poudre 18EG1 (8 nm) après le même traitement thermique. Le même phénomène de réduction de taille, lorsque le taux de cobalt augmente, a déjà été observé dans ce travail dans le cas de synthèses hydrothermales (poudres 1CT et 1,5CT), ainsi que dans le cas de synthèses solvothermales (Ajroudi et. al., 2010), ce qui indique qu'il s'agit d'une tendance générale pour les ferrites de cobalt, indépendante du mode de synthèse.





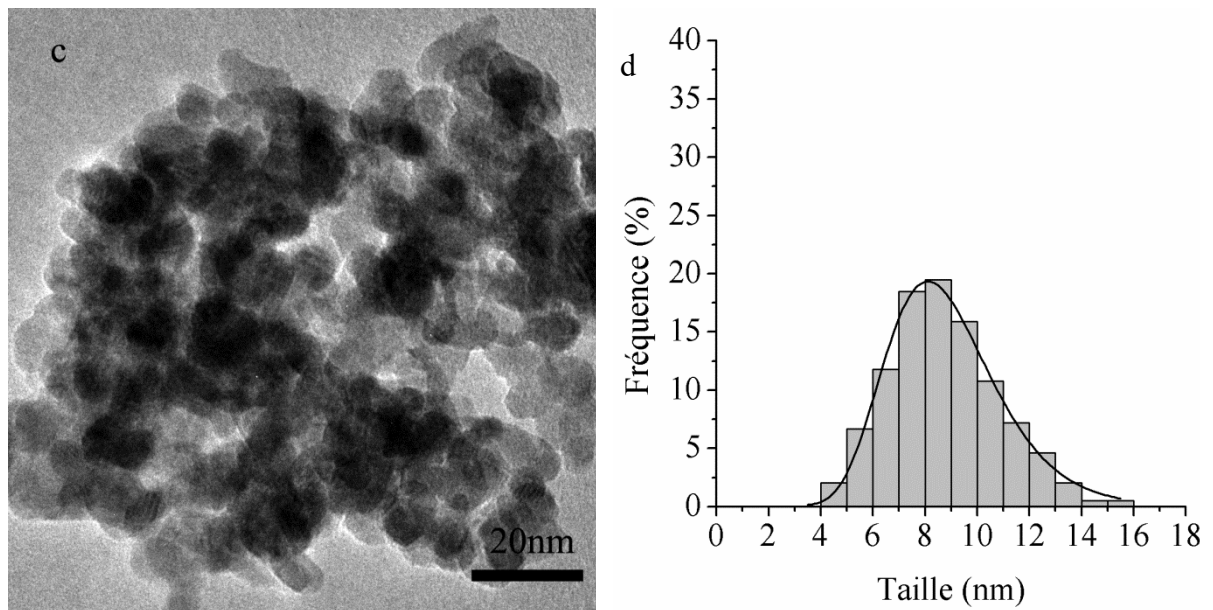


Figure 1.15 : a) Image MET de grains de la poudre 18EG1 avant recuit, b) distribution de taille de grains avant recuit c) Image MET de grains de la poudre 18EG1 après recuit, d) distribution de taille de grains après recuit.

Pour les poudres  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  de composition nominale  $x = 1,8$ , l'effet, sur la taille des particules, de la quantité d'eau dans le milieu réactionnel a été analysé. Rappelons que la présence d'eau influence aussi leur composition. Dans les deux poudres, les nanoparticules sont agglomérées. Il s'agit de poudres après lavage-séchage, donc sans traitement thermique post synthèse. La poudre 18EG1,  $((\text{H}_2\text{O})_{(1-y)}:(\text{EG})_y y = 1)$ , est constituée de petites particules de taille moyenne 4,5 nm, alors que la poudre 18EA1  $((\text{H}_2\text{O})_{(1-y)}:(\text{EG})_y y = 0,5)$  correspond à des particules plus facettées, de taille moyenne 11 nm. Rappelons que la taille moyenne des particules avec uniquement de l'eau comme solvant (mais avec un surfactant) poudre 1,8CT est de 15 nm. Il y a donc clairement un effet de diminution de taille des particules dû à l'utilisation de l'éthylène glycol. Cet effet a déjà été observé pour des ferrites de composition  $x=1$  (Freire, 2014) et peut être relié à la fonction d'agent complexant de l'EG, qui assure une grande dispersion des nucléis de nanoparticules, limitant ainsi leur croissance.

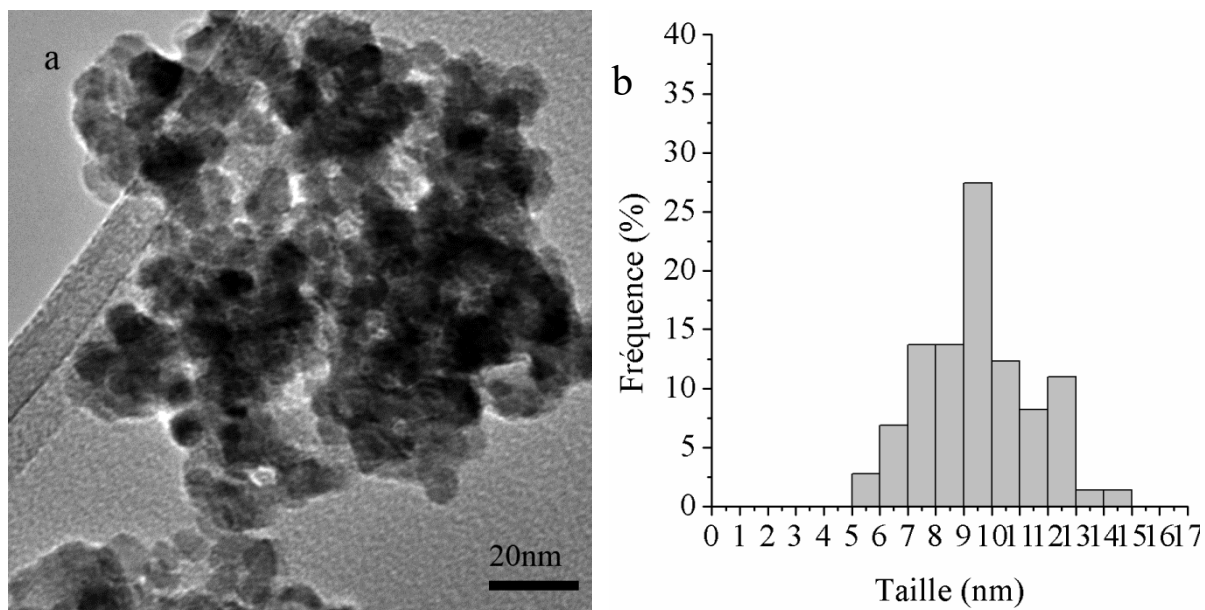


Figure 1.16 : (a) Image MET et (b) distribution de taille de grains de poudre  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthétisées par voie solvothermale avec de l'éthylène glycol comme solvant.

Un solvant non aqueux comme l'éthylène glycol permet d'obtenir des poudres de ferrites de cobalt avec une forte teneur en cobalt, mais ne permet pas un contrôle de la taille ou de la forme des nanoparticules. Nous nous sommes donc intéressés à d'autres solvants, en particulier l'acool benzylique.

#### 1.4 - Nanocubes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ synthétisés par voie solvothermale avec des précurseurs acétylacétonates et différents surfactants

Les synthèses de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par voie solvothermale en utilisant l'alcool benzylique comme solvant et des acétylacétonates comme précurseurs ont mené à des nanoparticules sphériques, ou sans forme particulière (Ajroudi et al. 2010). Nous avons choisi d'étudier l'effet de différents surfactants sur la morphologie et la composition des particules lors de cette synthèse solvothermale, encore appelée "benzyl alcohol route" (Pinna, 2007). L'objectif était de synthétiser des nanoparticules de ferrites de cobalt sous forme de cube. Des poudres avec comme surfactant un mélange acide oléique (AO)/oleylamine (OLA) (poudre OO1), uniquement AO (poudre OA1), uniquement acide undécanoïque (UDA) (poudre UD1), et uniquement OLA (poudre OL1) ont été synthétisées. Dans un souci de clarté du manuscrit, les résultats de diffraction de rayons X et d'analyses chimiques EDS sont présentés dans un premier

temps. Afin d'améliorer la présentation du manuscrit, l'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur la morphologie a été subdivisée en fonction des surfactants utilisés.

### 1.4.1 - Diffraction de rayons X et analyses chimiques EDS

La Figure 1.17 montre les diagrammes de diffraction de rayons-X des ferrites de cobalt obtenues avec les différents surfactants, dans une proportion de concentration [Surfactant]/[Fe(acac)<sub>3</sub>]=5,8 (voir paragraphe 1.1.2.2). Les pics de diffraction observés correspondent à ceux de la fiche ICDD 22-1086 de la structure spinelle CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Il n'y a pas de pics additionnels dans les différents diagrammes, les poudres sont donc monophasées.

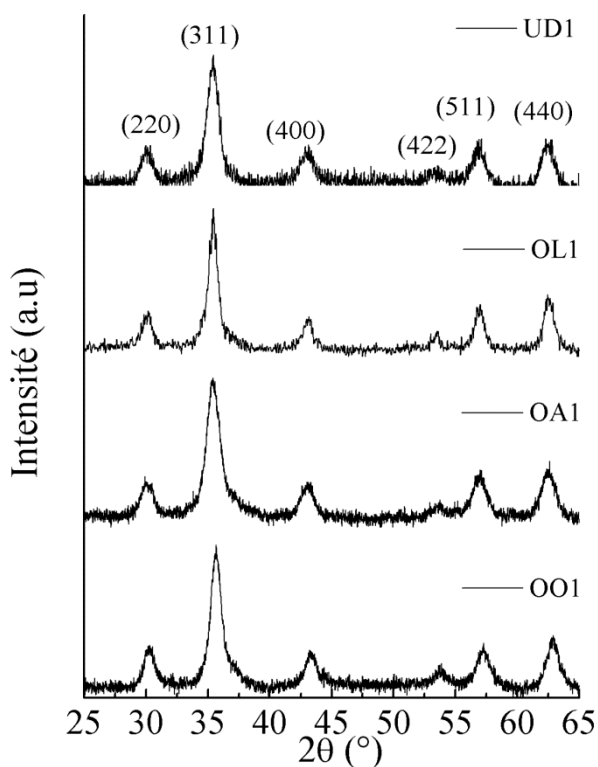


Figure 1.17 : Diagramme de diffraction de rayons X de poudres de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenues par voie solvothermale avec différents surfactants

Les analyses EDS ont confirmé que les poudres étaient monophasées et ont montré l'homogénéité de leur composition chimique. Les nanoparticules synthétisées avec AO (poudre OA1), UDA (poudre UD1) et OLA (poudre OL1) ont un pourcentage atomique de fer et de cobalt correspondant à CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Par contre la poudre préparée avec le mélange AO/OLA (OO1) a une composition Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>2.4</sub>O<sub>4</sub>, donc déficitaire en cobalt.

Des nanoparticules de ferrites, déficitaires en cobalt, ont aussi été obtenues par décomposition thermique d'acétylacétonates avec un mélange AO/OLA comme surfactant (Hu et al. 2012, Yu et al. 2013). Ce déficit en cobalt peut être dû à un milieu réactionnel réducteur. En milieu réducteur les ions Fe (III) sont partiellement réduits en Fe (II), et ces ions (II) vont participer à la formation des ferrites à la place d'ions Co(II), donnant une ferrite de cobalt déficiente en Co (Hu et al., 2012). Les groupes fonctionnels amine et acide carboxylique présents dans l'OLA et l'AO peuvent agir comme agents réducteurs, attaquant les ions métalliques (Çinar et al, 2011). Le mélange AO/OLA est plus réducteur que AO et OLA utilisés séparément.

L'existence de Fe (II) dans la structure de l'échantillon OO1 peut être confirmée en déterminant, par diffraction des rayons X, la distribution des cations sur les différents sites de la structure spinelle. La répartition des cations, sur les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), a été déterminée à partir des rapports d'intensités des plans (220), (222) et (422) selon 1.1.4.1.

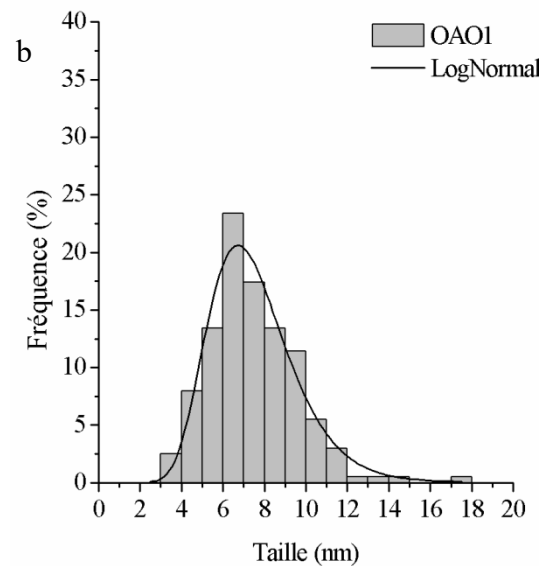
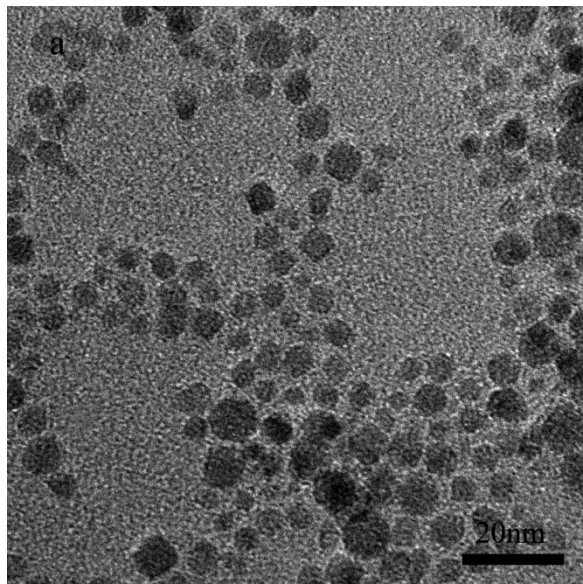
Les résultats ont montré que la valeur des rapports  $I(220)/I(222)$  et  $I(422)/I(222)$  obtenus expérimentalement étaient de 3,3 et 1,0 respectivement pour l'échantillon OO1. Les valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs obtenues théoriquement ( $I(220)/I(222)=3,2$  et  $I(422)/I(222) = 1,1$ ) pour la distribution cationique suivante  $[Fe^{3+}]_A [0,3Co^{2+}, 0,2Fe^{2+}, 0,5Fe^{3+}]_B$ , confirmant la réduction de  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ .

#### **1.4.2 - Surfactants : Acide oléique/Oleylamine, acide undécanoïque, acide oléique**

L'effet des surfactants sur la morphologie et la taille des particules a été étudié par MET. Dans le cas de synthèse des nanoparticules impliquant comme surfactants AO et OLA séparément, des paramètres comme la proportion de surfactant/précurseurs, la température et/ou la durée de traitement solvothermal ont variés. Les résultats sont présentés dans l'ordre chronologique des synthèses réalisées.

La Figure 1.18 montre les images MET et les distributions de taille pour les particules des poudres OO1, OA1 et UD1. Les images MET révèlent que les particules sont monodisperses pour les différents surfactants et que la distribution de taille est ajustée par une loi lognormale. Pour les trois poudres, la valeur médiane de la taille de grains varie peu (autour de 7 nm), mais la distribution de taille est différente. La poudre synthétisée avec l'acide oléique

(AO1) possède une distribution de taille beaucoup plus resserrée que les deux autres poudres, indiquant une grande homogénéité de taille de grains. La distribution de taille est plus large dans le cas de l'utilisation des surfactants UDA et du mélange AO/OLA, ce qui indique que la croissance des nanoparticules est moins limitée par ces surfactants. Le Tableau 1.7 regroupe les tailles de cristallites, ainsi que la déviation standard  $\sigma$ .



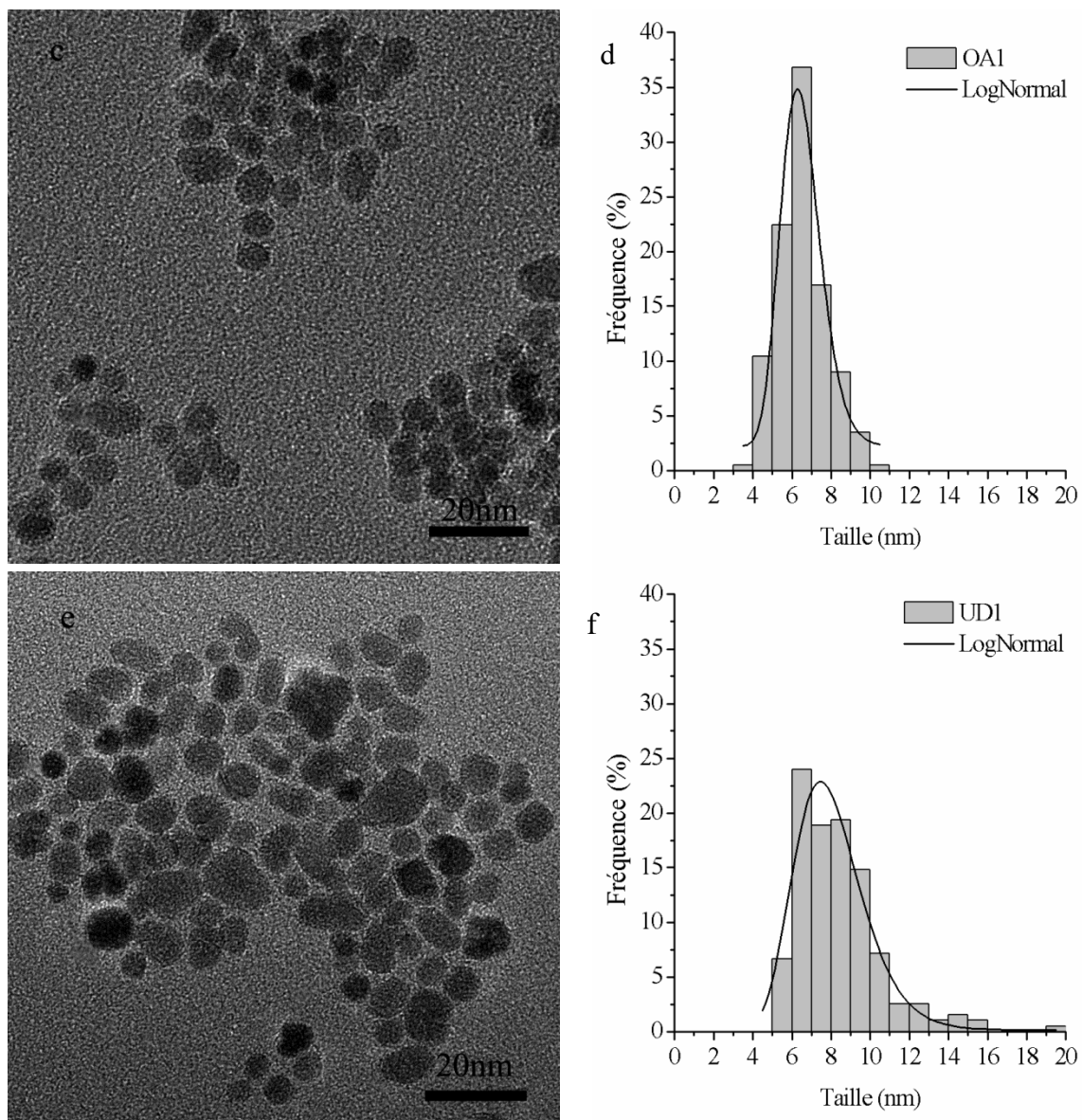


Figure 1.18 : Images MET et distribution de taille de grains de poudres obtenues par voie solvothermale OO1 (a,b), OA1 (c,d) UD1 (e, f)

Tableau 1.7 Tailles de cristallites obtenues à partir d'images MET

Echantillon	T (nm)	$\sigma$
OO1	7	0,28
OA1	6.5	0,16
UD1	8	0,22

Les nanoparticules de la poudre OO1 (Figure 1.18.a) paraissent facettées et de forme cubique sur les images à faible grandissement. Plus de détails sur la morphologie ont été obtenus par HRTEM. La Figure 1.19 montre une image HRTEM d'une nanoparticule synthétisée avec un mélange AO/OLA.

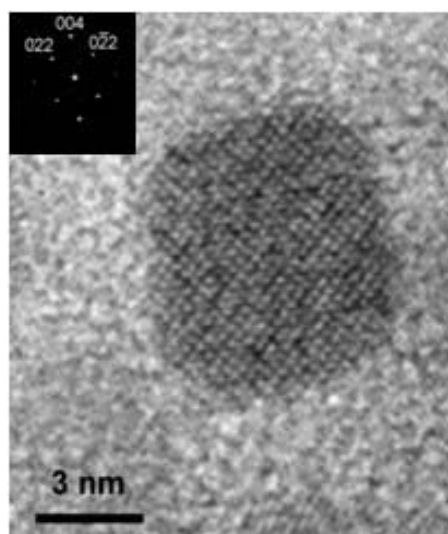


Figure 1.19 : HRTEM d'un nanocube de la poudre OO1 en axe de zone [100]

La transformée de Fourier (FFT) correspond à la diffraction suivant l'axe [100] d'une structure cubique spinelle, avec les plans  $\{220\}$  et  $\{400\}$ . Le facteur de structure des plans  $\{200\}$  est nul, ce qui explique qu'ils n'apparaissent pas dans l'image. La forme projetée est celle d'un cube. Les plans  $\{400\}$  sont parallèles aux faces de la particule, et les plans  $\{220\}$  sont parallèles aux diagonales du cube projeté ; on peut donc conclure qu'il s'agit bien d'un nanocube.

Les analyse EDS montrent que la composition de ces nanocubes est déficitaire en cobalt et correspond à  $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ , alors que les nanoparticules obtenues avec AO ou OLA seuls sont sphériques mais ont la bonne composition  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Nous avons donc étudié séparément l'effet des deux surfactants. Dans le cas de l'acide oléique, différents rapports de concentration  $[\text{Surfactant}]/[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  ont été testés. Le Tableau 1.8 représente les différents rapports de concentration étudiés.

Tableau 1.8 Rapports de concentration de surfactant OA/concentration de précurseur de fer

Echantillon	$\frac{[\text{Surfactant}]}{[\text{Fe}(\text{acac})_3]}$
OA1	5,8
OA2	11,6
OA3	16,5

OA4	3
-----	---

D'après la Figure 1.18 un rapport de 5,8 n'a pas d'effet significatif sur la morphologie. La Figure 1.20 montre les images MET caractéristiques des poudres OA2, OA3 et OA4. Il n'y a pas de changement significatif dans la forme des particules, qui restent plus ou moins sphériques, ou dans la taille moyenne des particules (7 nm).



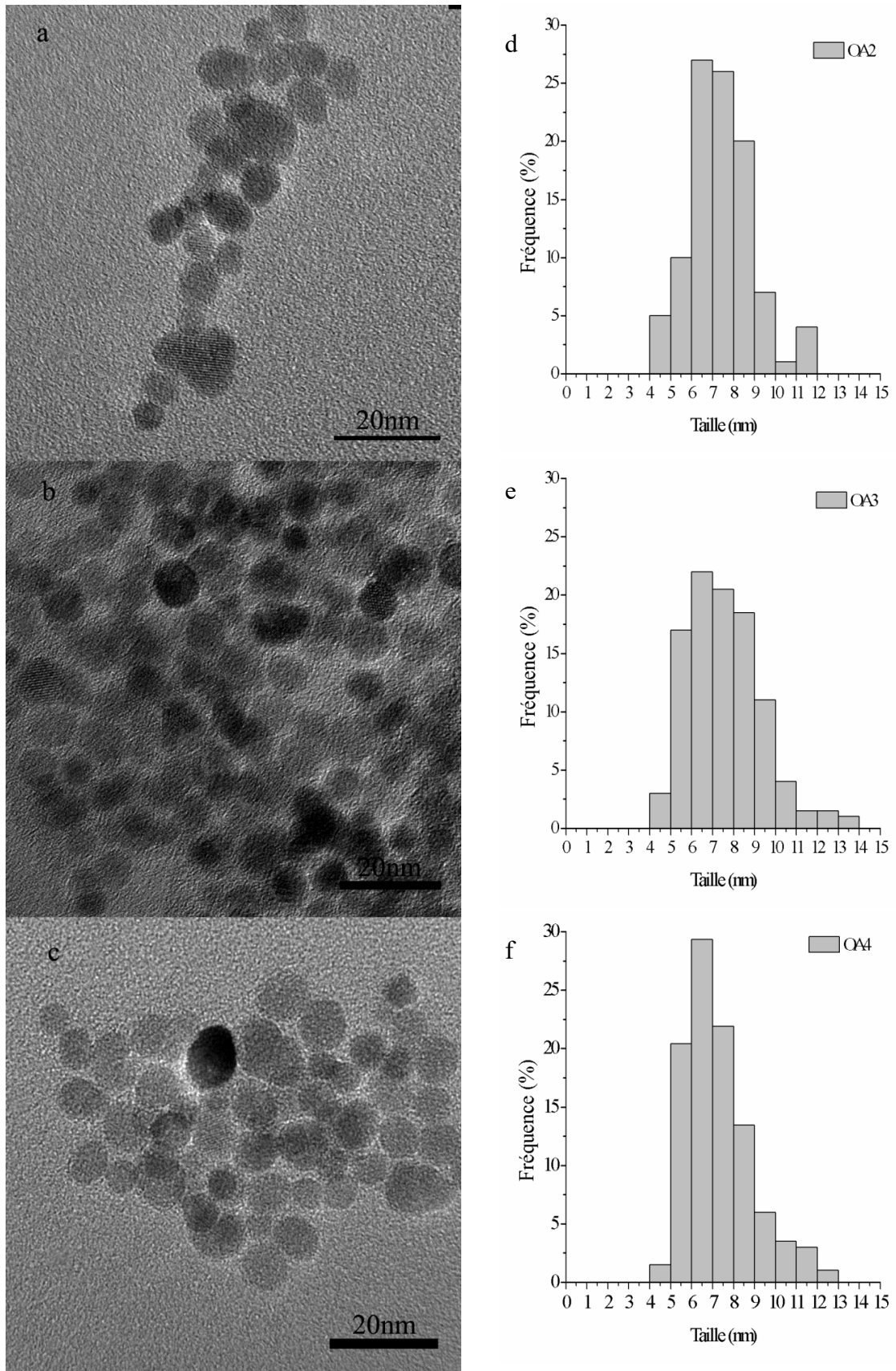


Figure 1.20 : Images MET et distribution de taille de grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenus par voie solvothermale avec différentes proportions d'acide oléique (a,d) poudre OA2, (b,e) poudre OA3, (c,f) poudre OA4.

### 1.4.3 - Surfactant : oleylamine

Pour les poudres synthétisées avec de l'oleylamine comme surfactant (OLA), les effets de la température et de la durée de traitement solvothermal, de la quantité de surfactant et de la concentration de précurseurs ont été analysés. Le Tableau 1.9 résume les paramètres de synthèse.

Tableau 1.9 Paramètres de synthèse étudiés pour l'obtention de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par voie solvothermale en utilisant OLA comme surfactant.

Echantillon	Concentration de précurseurs (M)	$\frac{[\text{Surfactant}]}{[\text{Fe}(\text{acac})_3]}$	T (°C)	t (h)
OL1	0,16	5,8	175	48
OL2	0,16	4	175	48
OL3	0,16	4,9	175	48
OL4	0,16	6,7	175	48
OL5	0,16	7,6	175	48
OL6	0,16	5,8	175	12
OL7	0,16	5,8	175	24
OL8	0,16	5,8	175	96
OL9	0,16	5,8	200	24
OL10	0,08	5,8	175	24
OL11	0,31	5,8	175	24
OL12	0,6	5,8	175	48

La Figure 1.21 montre une image MET de grains de la poudre OL1 synthétisée dans les mêmes conditions de concentration de précurseur, de température et de durée que les poudres OO1, OA1 et UD1.

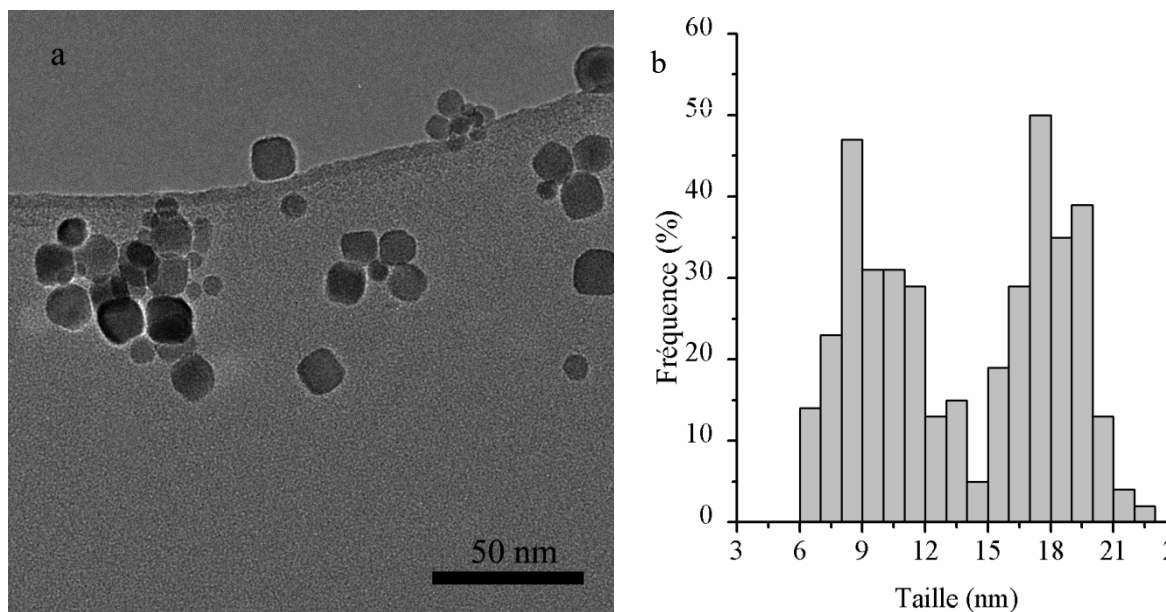


Figure 1.21 : Image MET et distribution de taille de grains de poudre  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenue par voie solvothermale avec OLA comme surfactant (OL1).

Il apparaît clairement sur la Figure 1.21 que des nanocubes sont présents dans la poudre. L'histogramme de distribution de taille met en évidence une distribution bimodale, les nanocubes ayant une taille moyenne de 18 nm, alors que les plus petites particules, de taille autour de 8-10 nm, ont une forme moins bien définie. Afin de confirmer l'obtention de nanocubes, des images haute résolution ont été réalisées. La Figure 1.22 montre des images HRTEM de grains de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  orientés suivant différentes directions cristallographiques. Les FFT réalisées sur les grains apparaissent en insert.

Dans la Figure 1.22.a, on observe un grain orienté le long de la direction  $[100]$ , dont la forme projetée est un carré, et dont les plans cristallins imagés,  $\{202\}$  et  $\{400\}$  sont respectivement à  $45^\circ$  des faces et parallèles aux faces, ce qui permet d'identifier sans ambiguïté un cube. Dans la Figure 1.22.b, le grain est orienté suivant  $[110]$ , et sa forme projetée est un rectangle, les plans imagés sont  $\{111\}$  et  $\{220\}$ , ces derniers étant parallèles à l'un des côtés du rectangle. Ces informations couplées entre forme projetée et plans cristallins permettent d'identifier un cube vu suivant la direction  $[110]$ . Dans la Figure 1.22.c, le grain imagé a 6 faces et les distances réticulaires imagées correspondent aux plans  $\{220\}$  de la structure spinelle; le grain est donc orienté suivant la direction  $[111]$ . Les formes projetées d'un cube suivant différentes directions sont représentées dans la Figure 1.23. Cette étude par HREM permet de conclure que nous avons réussi à synthétiser des nanocubes, en utilisant l'oleylamine comme surfactant.

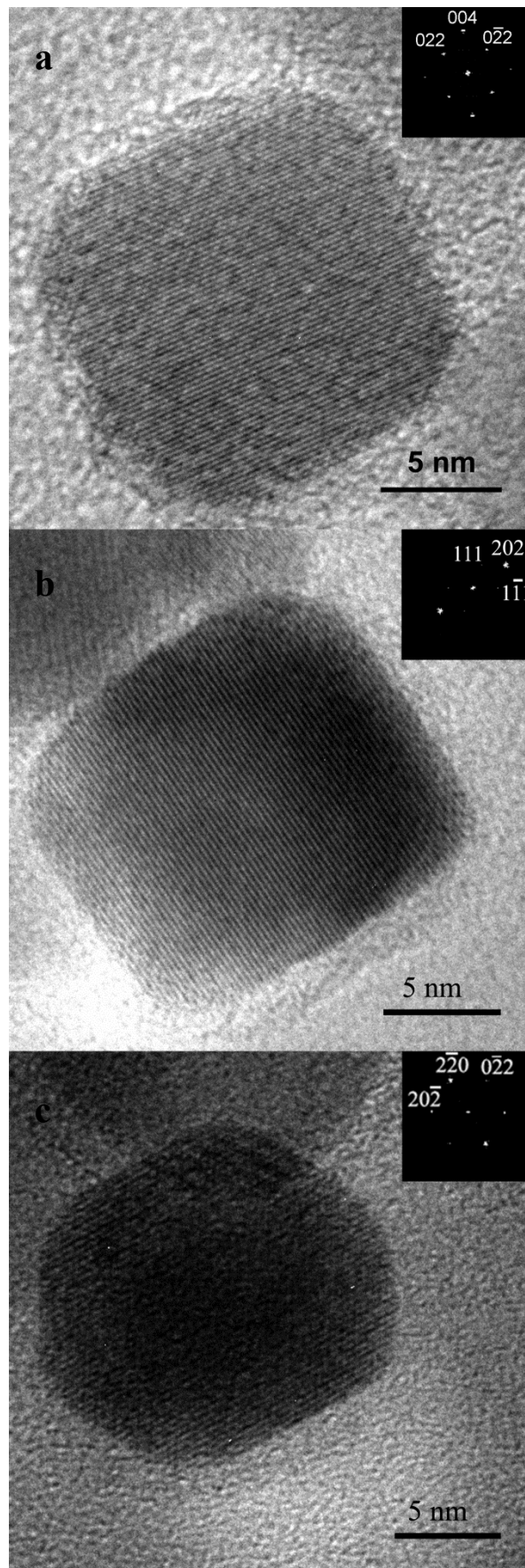


Figure 1.22 : Images HRTEM de nanocubes de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) orienté selon [100] (b) orienté selon [110] (c) orienté selon [111].

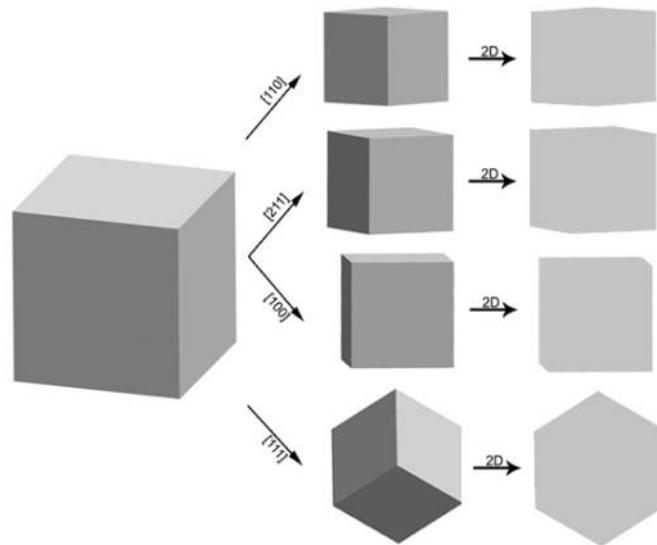


Figure 1.23 : Schéma d'un cube vu en 3D et projeté en 2D suivant différentes directions cristallographiques

Différents volumes de surfactant OLA ont été testés afin d'améliorer la distribution en taille des particules. Le ratio entre la concentration molaire de surfactant et la concentration molaire d'acétylacétonates de Fer(III) a été modifié au maximum de  $\pm 30\%$  par rapport au ratio initial de 5,8.

La Figure 1.24 présente des images MET obtenues à partir de poudres synthétisées avec un ratio  $[\text{OLA}]:[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  de 4 (OL2), de 4,9 (OL3), de 6,7 (OL4) et de 7,6 (OL5). Lorsque le ratio  $[\text{OLA}]:[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  est modifié de  $\pm 15\%$  (OL3 et OL4), les résultats en terme de taille et de distribution sont similaires à ceux obtenus avec un ratio initial de 5,8 (OL1); les grains  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sont des cubes ou des particules plus petites facettées, sans forme bien définie. Lorsque la quantité de surfactant est modifiée de  $\pm 30\%$  (OL2 et OL5), on note une diminution significative de la population de nanocubes, les poudres OL2 et OL5 sont constituées essentiellement de nanoparticules facettées.

Les particules n'ont pas de forme bien définie dans la poudre OL2, ce qui indique que la quantité de surfactant est dans ce cas insuffisante pour jouer un rôle sur la morphologie; cette situation correspond à un ratio  $[\text{OLA}]:[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  de 4. D'un autre côté, un excès de surfactant ( $[\text{OLA}]:[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  de 7,6) limite la croissance des particules et donne une poudre composée essentiellement de petites particules polyédriques (Yu et al., 2013)

La quantité de surfactant par rapport à la quantité de précurseurs est donc un paramètre essentiel pour le contrôle de la forme des particules.

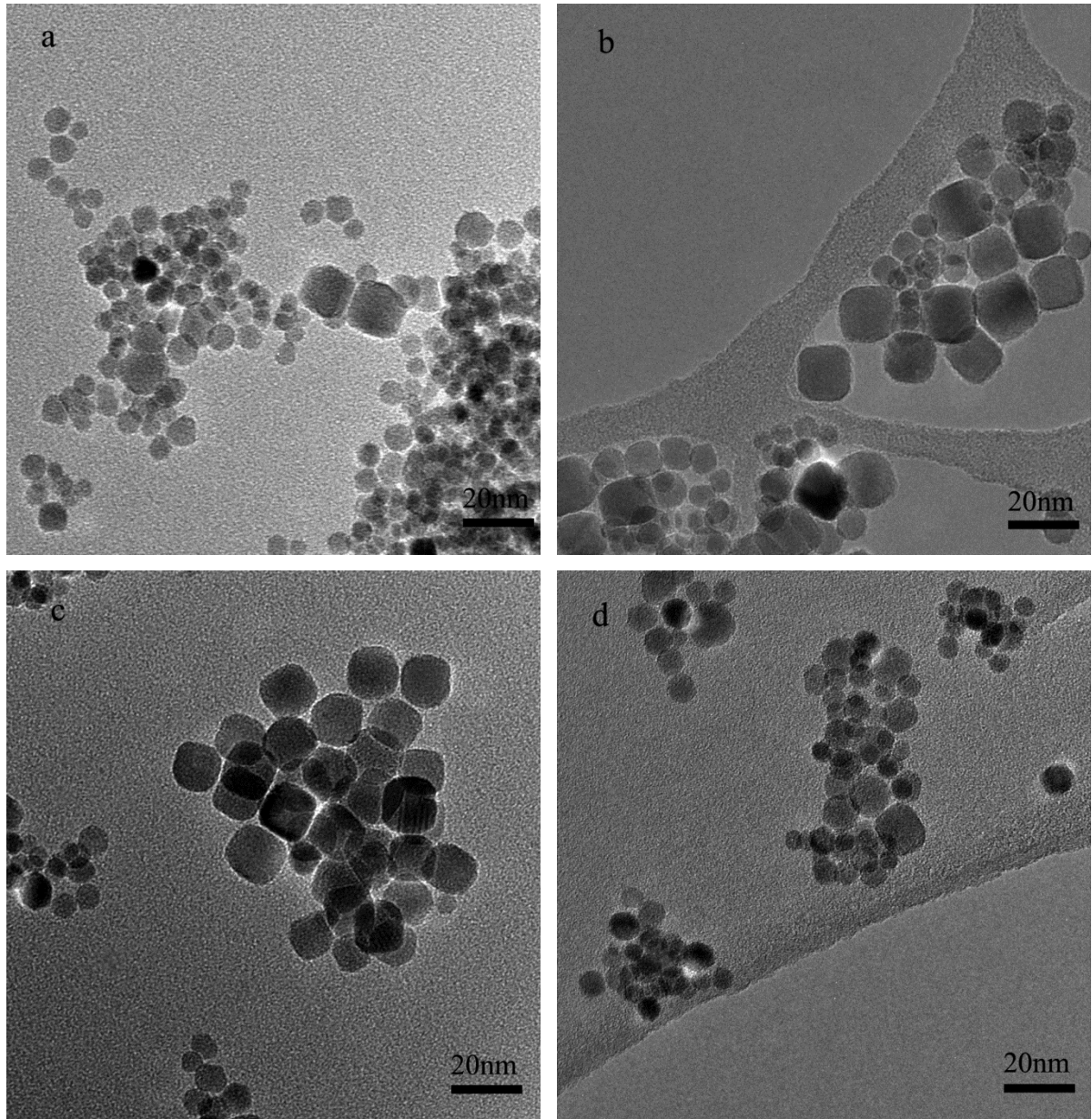


Figure 1.24 : Poudres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenus par voie solvothermale, avec différents volumes de OLA comme surfactant (a) OL2 (b) OL3 (c) OL4 (d) OL5

Dans l'optique de réduire la dispersion en taille des nanoparticules, différents temps de traitement solvothermal ont été testés. La Figure 1.25 montre les images MET de poudres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthétisées à  $175^\circ\text{C}$  pour différentes durées de synthèse 12h (OL6), 24h (OL7) 48h (OL1) et 96h (OL8). La distribution de taille pour chaque poudre est mise en insert.



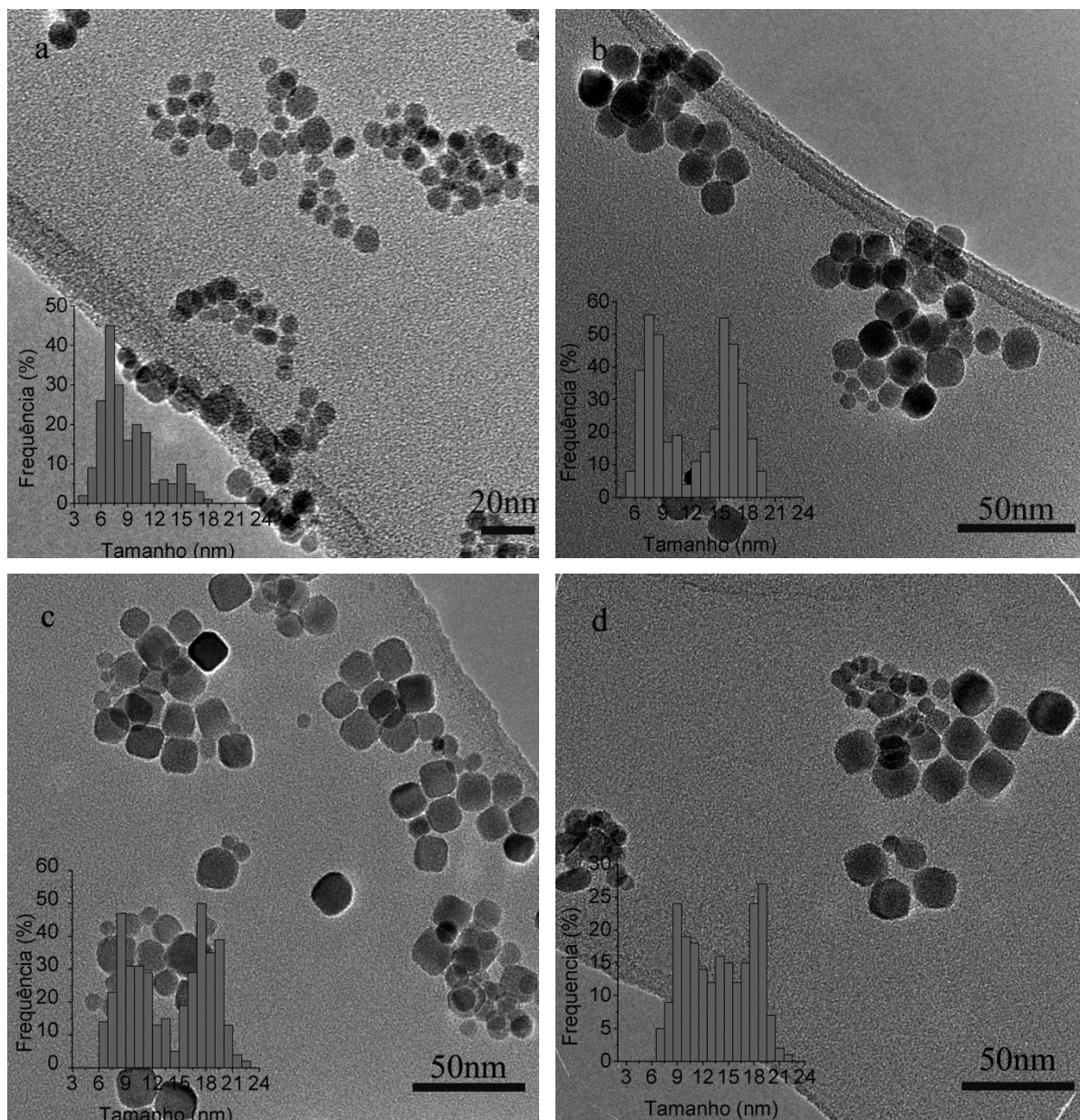


Figure 1.25 : Poudres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenues par voie solvothermale, en faisant varier le temps de réaction (a) 12h (b) 24h (c) 48h (d) 96h.

Le temps de réaction influence clairement la distribution en taille des particules. Un temps de réaction court (12h) donne une majorité de nanoparticules facettées et de petite taille (8-10 nm). La distribution bimodale de nanocubes et de nanoparticules facettées apparaît pour un temps de réaction de 24 heures. Un temps de réaction de 48h semble élargir la distribution en taille des plus petites particules, et un temps de 96h tend à faire disparaître le caractère bimodal de la distribution en taille. L'augmentation du temps de réaction serait donc une la solution pour obtenir une seule population de nanocubes. Néanmoins, des synthèses nécessitant plus de 4 jours ont un intérêt pratique limité. De plus, nous avons pu vérifier par microscopie

haute résolution que les cubes obtenus en 48h de réaction ont des faces un peu mieux définies que les cubes obtenus en 24h.

En dehors de la durée de réaction, la température de traitement solvothermal peut aussi influencer la morphologie des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Cependant, la gamme de température de traitement solvothermal est assez limitée ; la température ne peut pas dépasser  $220^\circ\text{C}$  pour éviter une fluence du récipient en téflon, et doit être proche de la température d'ébullition du solvant ( $205^\circ$  pour l'alcool benzylique). La Figure 1.26 montre une image MET et la distribution de taille de grains de poudre de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenue à une température de  $200^\circ\text{C}$ .

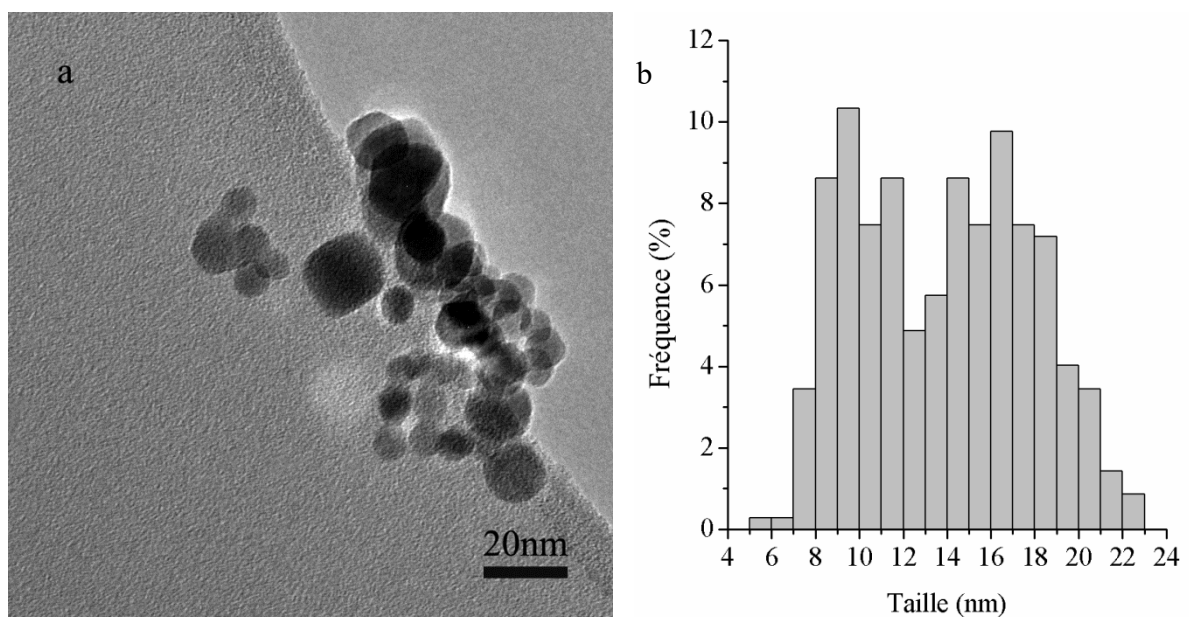


Figure 1.26 : Poudre de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenue par voie solvothermale à  $200^\circ\text{C}$  pendant 24h.

La poudre obtenue à  $200^\circ\text{C}$  présente toujours une distribution en taille bimodale (Figure 1.26.b) mais cette bimodalité est moins marquée que dans le cas de la poudre obtenue à  $175^\circ\text{C}$  pendant 24h (Figure 1.25.b). Il y a un grossissement des deux populations et un recouvrement en taille des deux types de particules. L'élévation de température de  $175^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ , a donc un effet similaire à celui de l'augmentation du temps de réaction de 24 à 96 h (Figure 1.25.d). Les petites particules ont des formes intermédiaires entre cubes et sphères et une taille moyenne de 9-10 nm. Les nanocubes les plus gros (16-18 nm) obtenus à  $200^\circ\text{C}$  apparaissent avec des coins et des faces plus arrondis que ceux obtenus à  $175^\circ\text{C}$ , ce qui indique que les cinétiques de croissance des faces sont légèrement modifiées par un effet de température qui favorise l'apparition de micro facettes  $\{111\}$  ou  $\{110\}$ .



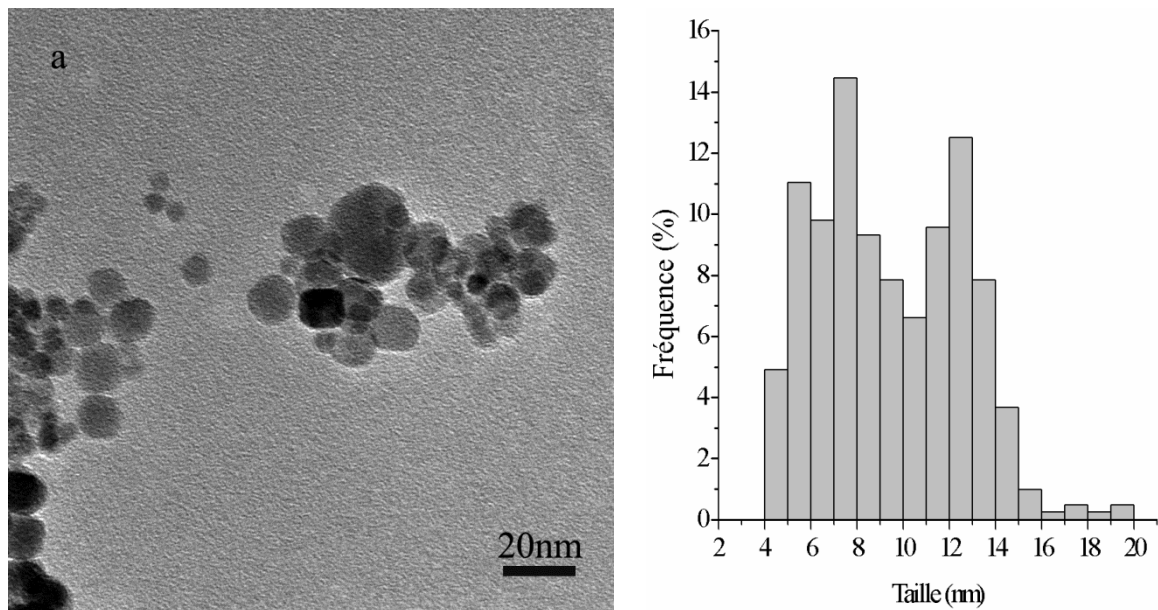


Figure 1.27 : Poudre de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenue par voie solvothermale à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24h

La poudre obtenue à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24h (Figure 1.27), présente, elle aussi, deux populations de particules avec une distribution en taille faiblement bimodale, comme dans le cas de la poudre obtenue à  $200^\circ\text{C}$ . La taille des grains est plus faible que dans le cas des autres poudres : la valeur moyenne des plus petites particules est de 7 nm et les plus grosses ont une taille moyenne de 12-13 nm. Comme dans les cas précédents ( $175^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ ), les plus grosses particules ont une forme proche du cube alors que pour les petites la forme n'est pas aussi bien définie.

Ces synthèses, menées à différentes températures, n'ont pas permis d'obtenir une seule population en taille. Une variation de température donne une distribution bimodale plus ou moins marquée. Cependant, il semble que la température de  $175^\circ\text{C}$  soit celle qui permet d'obtenir les cubes les mieux définis.

Des résultats similaires ont été obtenus sur la synthèse de nanocubes de  $\text{FePt}$  à partir de la décomposition thermique de précurseurs organométalliques. La formation de nanoparticules cubiques ou sphériques est alors essentiellement déterminée par la température de réaction qui modifie l'énergie superficielle des faces  $\{111\}$  et  $\{100\}$ , et l'augmentation de température favorise l'obtention de nanoparticules sphériques (Bian et al., 2014).

La concentration de précurseurs dans le milieu réactionnel peut aussi influencer la forme et taille des nanoparticules. En effet, les petites particules peuvent être la conséquence d'un manque de précurseurs, la croissance de ces particules s'arrêtant par manque de matière. Nous

avons donc fait varier la concentration de précurseurs de 0,08 à 0,16 M. La Figure 1.28 montre des images MET de nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthétisées avec différentes concentrations d'acétylacétonates de Fe (III) et de Co (II) .

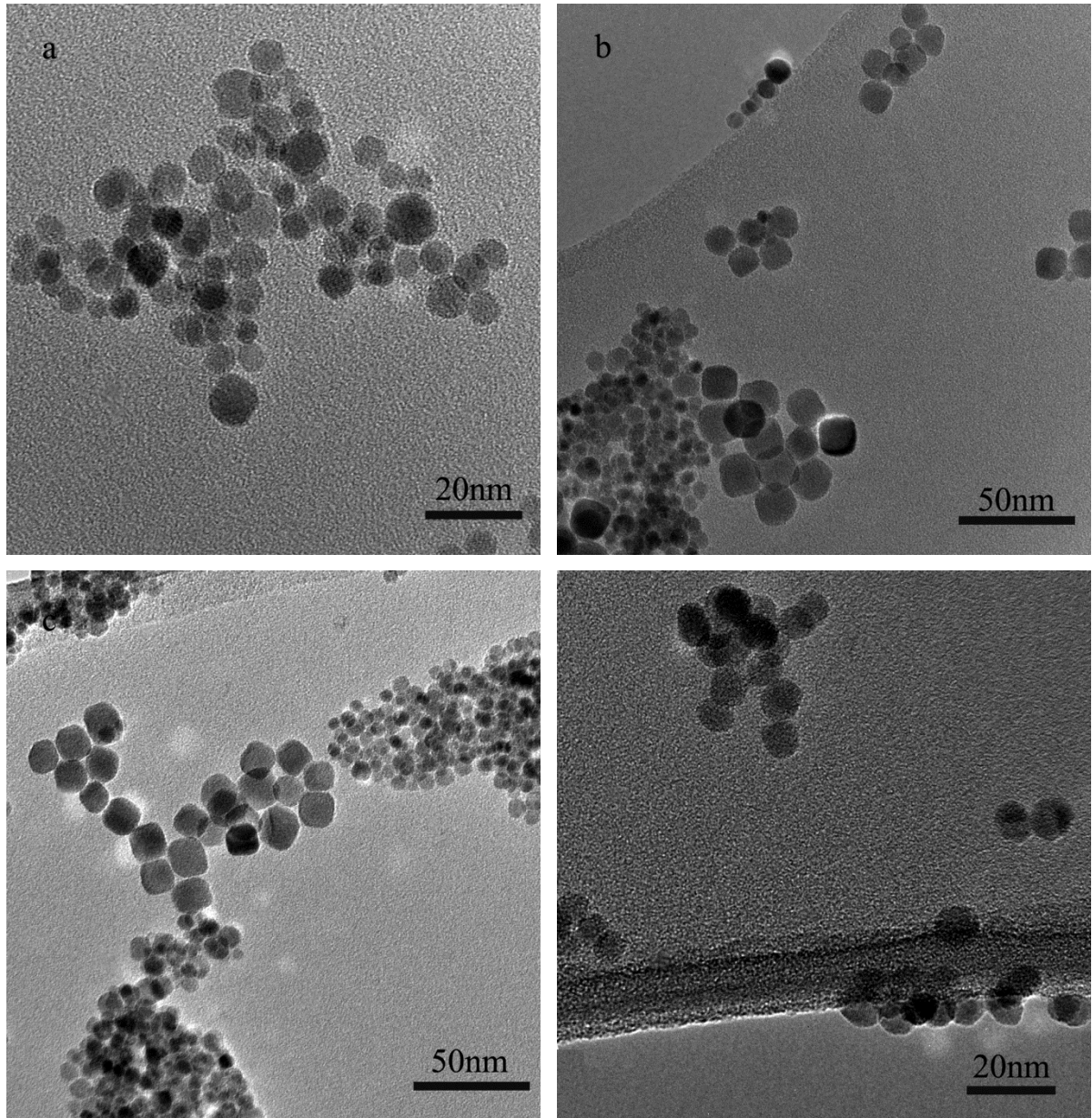


Figure 1.28 : Poudres  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  produites à  $175^\circ\text{C}$  avec différentes concentrations de précurseurs(a) 0,08M (b) 0,16M (c) 0,31M (d) 0,6M

La Figure 1.28 montre que la concentration de précurseurs influence la forme des nanoparticules. A faible et grande concentration (0,08M et 0,6M) les nanoparticules sont majoritairement petites et facetées, alors qu'à des valeurs intermédiaires de 0,16M et 0,31M, des nanocubes et nanoparticules facetées sont produits.

Une grande concentration de précurseurs augmente le taux de germes et favorise la formation d'un grand nombre de petites particules, puis leur coalescence par un effet de proximité des germes. Ceci favorise une croissance rapide des particules, et donc une cinétique comparable des différentes facettes menant à des formes sphériques (You ; Fang, 2016).

Une faible concentration de précurseurs limite la croissance des nuclei par manque de matière à leur proximité. On observe donc des petites particules. Là encore, aucun phénomène de croissance différenciée des faces cristallines ne peut être observé et les particules sont plus ou moins sphériques.

En faisant varier la durée de traitement, la température et la concentration de précurseurs, il n'a pas été possible d'obtenir une poudre composée de nanocubes monodisperse. Au mieux la poudre contient des nanocubes et des nanoparticules facettées.

Pour pouvoir étudier les propriétés de détection ou de catalyse des nanocubes, il est nécessaire d'éliminer le surfactant, qui peut rester en surface des grains après les étapes de lavage, et qui est susceptible d'interférer avec les gaz. C'est pourquoi les poudres de nanocubes de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont été soumises à différents traitements de purification. Des spectres IRTF ont été réalisés afin de valider la technique de purification retenue. La Figure 1.29 montre les spectres IRTF de l'oleylamine (OLA), d'une poudre  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  avant traitement, et après des traitements thermiques à  $350^\circ\text{C}$ , à  $175^\circ\text{C}$ , après un lavage à l'acide acétique (HAc) pur et après un lavage HAc/acétone en proportion volumique 1:1.

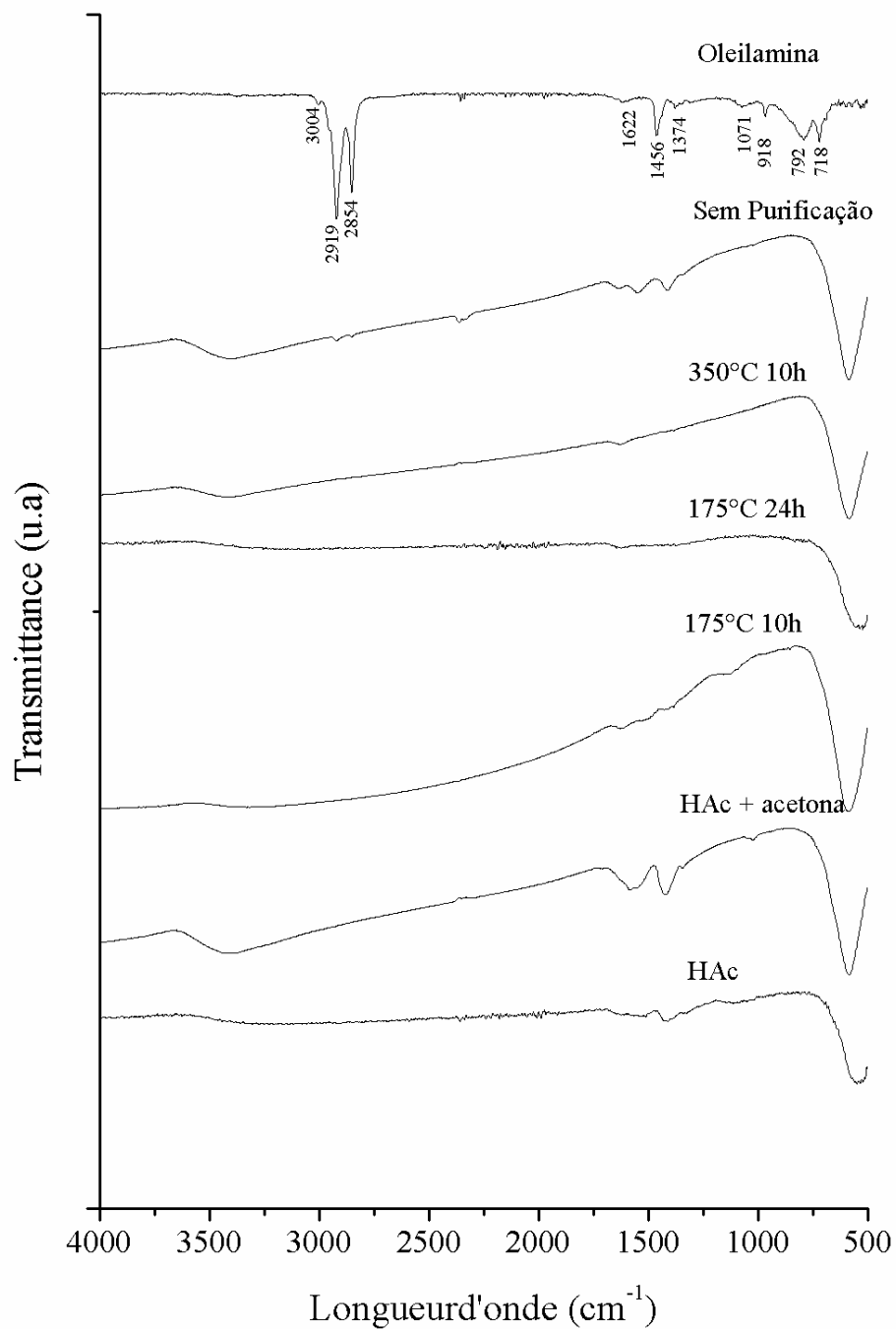


Figure 1.29 : Spectres IRTF de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  avant et après l'étape de purification par les différentes méthodes chimiques et thermique utilisées. Le spectre IRTF de l'oleylamine pure est aussi représenté.

Le Tableau 1.10 montre l'attribution des modes de vibration mis en évidence dans le spectre de l'oleylamine. Tous les pics observés correspondent à des liaisons chimiques présentes dans la molécule (Mourdikoudis ; Liz-Marzán, 2013).

Tableau 1.10 Modes de vibration de la molécule d' oleylamine

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Modes de Vibration*
3004	δ (=C-H)
2919	v <sub>as</sub> (C-H)
2854	v <sub>s</sub> (C-H)
1647	δ (-C=C)
1597	δ (NH <sub>2</sub> )
1456	δ (CH <sub>3</sub> )
1071	δ (C-N)
968	C-H
792	δ (NH <sub>2</sub> )
719	δ (C-C)

\*v<sub>s</sub> – Vibration d'allongement symétrique; v<sub>as</sub> – Vibration d'allongement asymétrique ;  
 δ – Vibration de déformation.

On observe, dans le spectre IRTF de la poudre CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sans purification, l'existence de bandes d'absorption autour de 1330-1650 cm<sup>-1</sup>, de 2919 cm<sup>-1</sup> et de 2854 cm<sup>-1</sup>. Elles correspondent respectivement aux modes d'allongement des groupes méthyl et amine et aux modes de déformation de liaisons C-H , indiquant la présence d'oleylamine (Kurtan, 2016).

L'absence de ces pics dans les spectres IRTF des poudres après traitement sera considéré comme une preuve de l'absence d'oleylamine. Parmi les différents traitements réalisés, les traitements thermiques à 350 °C pendant 10h ou à 175 °C pendant 24h sont les plus efficaces pour retirer l'oleylamine. Les spectres IRTF des poudres traitées chimiquement et thermiquement à 175°C pendant 10h laissent apparaître des pics résiduels plus ou moins importants autour de 1330-1650 cm<sup>-1</sup>, mais les pics autour de 2919 cm<sup>-1</sup> et 2854 cm<sup>-1</sup> ont disparu, ce qui indique la transformation de la molécule d'oleylamine en une amine de taille inférieure.

Les résultats FTIR indiquent que l'oleylamine peut être éliminée par chauffage à 350°C ; cependant, les images MET, réalisées sur des poudres après un tel traitement, ont montré que

l'élévation de température apportait des changements dans la morphologie des nanoparticules, indiquant l'instabilité de la morphologie. Ainsi, pour cette raison, seul le traitement thermique à 175 ° C pendant 24 h a été utilisé pour éliminer l'OLA de la surface des nanoparticules.

### 1.5 - Nanocubes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ par décomposition thermique de précurseurs acétylacétonates en présence de surfactants

Des synthèses par décomposition thermique de précurseurs acétylacétonates ont été réalisées, dans le but d'obtenir des poudres monodisperses de nanocubes de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Des nanocubes de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ont en effet été obtenus via cette méthode de synthèse par Kim et al. (2009), avec de l'éther dibenzyle comme solvant et de l'acide oléique comme surfactant. La quantité de surfactant a été fixée par rapport à la quantité de précurseur de fer, avec un ratio initial  $[\text{surfactant}]:[\text{Fe}(\text{acac})_3] = 1,5$ , correspondant à celui utilisé par Kim et al. (2009). Le ratio  $[\text{surfactant}]:[\text{Fe}(\text{acac})_3] = 5,8$ , utilisé dans le cas des synthèses solvothermales a aussi été étudié.

Le Tableau 1.11 indique les différents paramètres étudiés dans le cas de la synthèse par décomposition thermique à partir d'acétylacétonates de fer et de cobalt.

Tableau 1.11- Paramètres de synthèse étudiés pour l'obtention de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à partir de la décomposition thermique d'acétylacétonates.

Echantillon	Solvant	Surfactant	$\frac{[\text{Surfactant}]}{[\text{Fe}(\text{acac})_3]}$	T (°C)	t (min)
TD01	Ether dibenzyle	AO	1,5	290	30
TD02	Alcool Benzyle	AO	1,5	205	30
TD03	Ether dibenzyle	AO	1,5	290	120
TD04	Alcool Benzyle	AO	1,5	205	120
TD05	Ether dibenzyle	UDA	5,8	290	30
TD06	Alcool Benzyle	UDA	5,8	205	120

Les Figure 1.30 et Figure 1.31 montrent les images MET et les diffractions électroniques caractéristiques des poudres synthétisées durant 30 et 120 minutes avec comme solvants de l'éther dibenzyle (Figure 1.30.a et Figure 1.30.b) et de l'alcool benzyle (Figure 1.30.c et Figure 1.30.d). Pour un solvant donné, les diffractions électroniques obtenues sur les poudres synthétisées à 30 min et 120 min sont similaires (Figure 1.31).

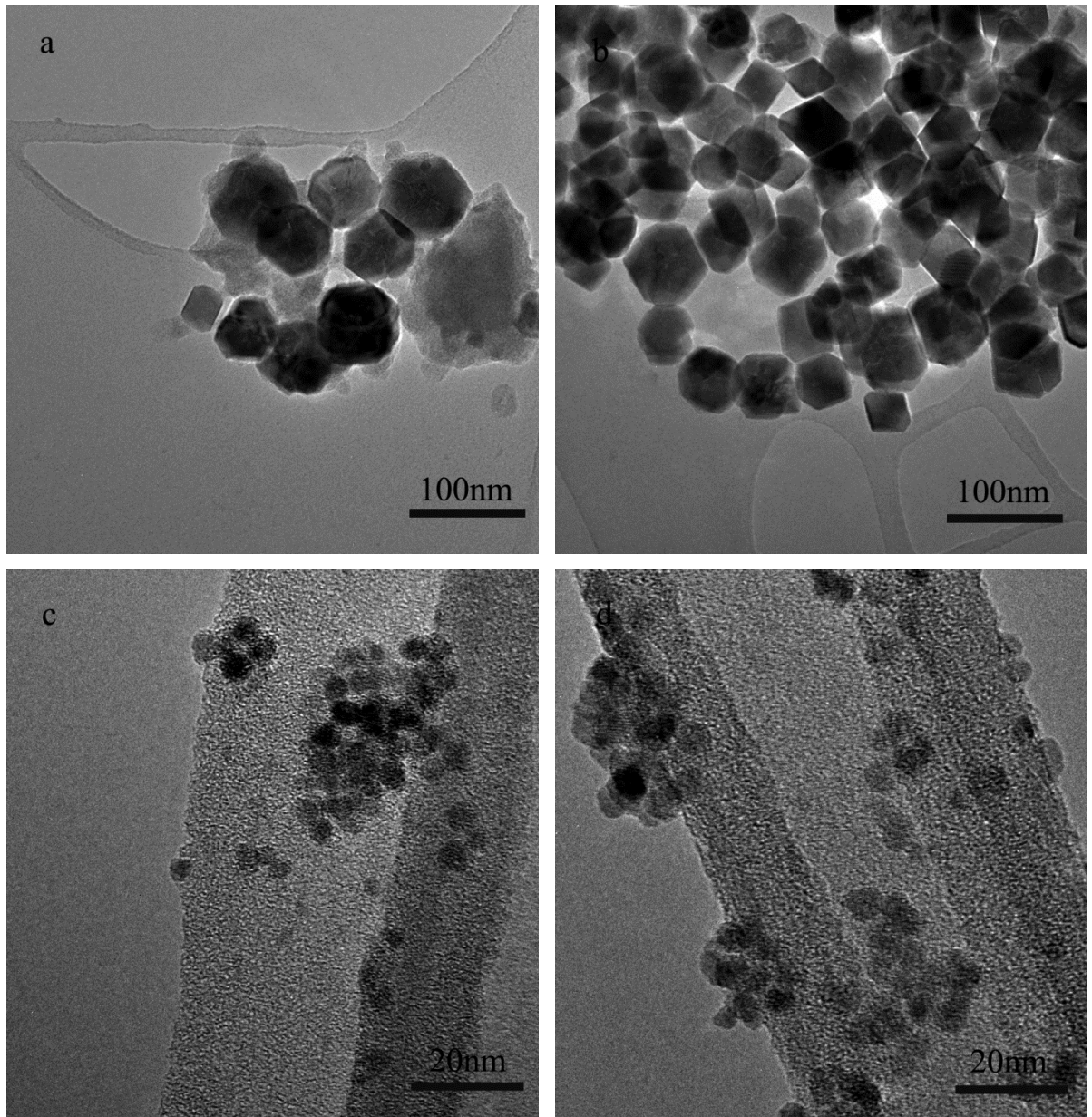


Figure 1.30 : Ferrites de cobalt obtenues par décomposition thermique des acétylacétonates  
(a) TD01 (b) TD03 (c) TD02 (d) TD04.

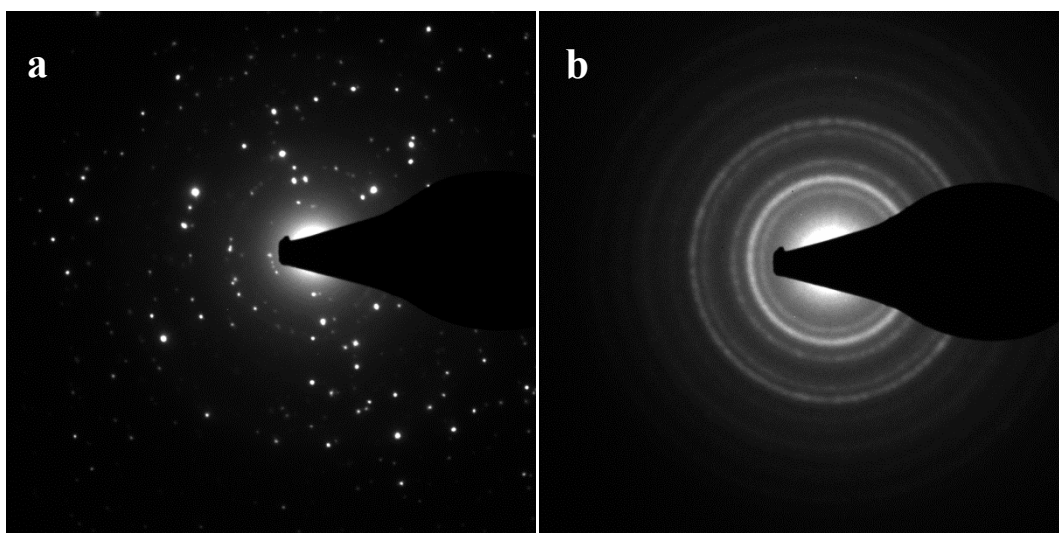


Figure 1.31 : Diffraction électronique (a) Poudre obtenue avec de l'éther dibenzylique comme solvant (b) Poudre obtenue avec de l'alcool benzylique comme solvant.

La Figure 1.30 montre que la forme et la taille des particules sont influencées par la nature du solvant utilisé. Les particules obtenues avec de l'éther dibenzylique sont facettées de taille moyenne 80 nm alors que celles synthétisées avec l'alcool benzylique sont sphériques de taille moyenne environ 5 nm. L'augmentation de la durée de synthèse permet d'obtenir des nanooctaèdres dans le premier cas, alors qu'avec l'alcool benzylique, les particules restent sphériques. On peut néanmoins noter que la poudre synthétisée avec l'éther dibenzylique (TD01) n'est pas monophasée; en effet on observe la présence d'amas peu contrastés dans la Figure 1.30a.

Les particules produites avec l'alcool benzylique sont significativement plus petites que celles obtenues avec l'éther dibenzylique. Cette différence de taille peut être reliée aux températures d'ébullition de ces solvants. En effet, la synthèse par décomposition thermique est réalisée à la température d'ébullition du solvant, comme cela est indiqué dans le paragraphe 1.1.3 - , et l'alcool benzylique a une température d'ébullition de 205°C, donc nettement inférieure à celle de l'éther dibenzylique (290°C). Alors, une température de réaction plus élevée induit une vitesse de croissance des particules plus rapide et donc une taille plus grande pour une même durée de synthèse (Maity et al., 2008).

Les diffractions électroniques de la Figure 1.31 sont des diagrammes d'anneaux caractéristiques d'un ensemble de cristallites. Les anneaux presque continus de la Figure 1.31b sont en accord avec la petite taille des particules diffractantes. Les distances interréticulaires mesurées de 0,295 nm, 0,251 nm, 0,208 nm, 0,161nm et 0,148 nm, correspondent aux plans (2



2 0), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1) et (4 4 0) d'une structure spinelle de paramètre de maille 0.834 nm conforme à la fiche ICDD 22-1086.

Les analyses EDS indiquent que les poudres obtenues par décomposition thermique avec l'alcool benzylique comme solvant sont homogènes en composition, avec un taux de cobalt proche de 1, correspondant à une composition  $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$  pour celle synthétisée en 30 minutes (TD02) et à  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pour celle synthétisée en 120 minutes (TD04). Dans le cas de l'éther dibenzylique, indépendamment de la durée de synthèse, la composition des nanoparticules est déficitaire en cobalt, avec une composition de  $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ . L'analyse EDS de la phase amorphe présente dans la poudre TD01 relève que celle-ci est exclusivement composée de cobalt et d'éléments légers, ce qui est cohérent avec une phase spinelle déficitaire en cobalt par rapport à la composition nominale.

On trouve dans la littérature des résultats similaires sur des ferrites de cobalt déficitaires en cobalt obtenues par décomposition thermique d'actétylacétonates dans de l'éther dibenzylique (Gyergyek et al., 2010; Yang et al., 2015; Yu et al., 2013). D'après Yu et al., 2013, la composition des ferrites de cobalt peut être contrôlée par une augmentation du temps de réaction, mais ce n'est pas ce que nous avons observé ; pour des temps de synthèse de 30 et 120 min, nous avons obtenu la même composition  $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ . Pour Hu et al. (2012), le déficit en cobalt observé dans les ferrites obtenues par la méthode de décomposition thermique dans les solvants organiques peut s'expliquer par la différence entre la stabilité thermique des précurseurs. Lors de la décomposition avec l'alcool benzylique, dont la température d'ébullition est plus basse, les nanoparticules obtenues ont la bonne composition. Par conséquent, le déficit en cobalt des échantillons synthétisés avec l'éther dibenzylique ne peut être expliqué par une différence de température de décomposition des précurseurs métalliques. Selon Song et al (2016), qui ont synthétisé des nanoparticules de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  en utilisant différents solvants, l'éther benzylique a un fort pouvoir réducteur ce qui favorise la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , ces derniers entrent en compétition avec les ions  $\text{Co}^{2+}$ , ce qui pourrait expliquer le déficit en cobalt des particules.

Pour Fantechi et al. (2015) le surfactant joue un rôle clé dans la détermination de la composition finale. Ils ont observé qu'en utilisant différents surfactants tels que l'acide oléique, l'acide dodécanoïque (acide laurique) et l'oleylamine, les ferrites avaient des proportions différentes de Co:Fe. Lorsque les nanoparticules ont été synthétisées en utilisant l'acide dodécanoïque seul ou l'oleylamine seule, ils ont obtenu  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  avec  $x = 0,9$  et  $x = 1,0$ . Pour

les auteurs, la modification de la nature du surfactant modifie la température de décomposition des précurseurs métalliques et par conséquent le rapport Co: Fe.

Afin d'étudier l'influence du surfactant dans la synthèse par décomposition thermique, pour laquelle l'AO est généralement utilisé, nous avons aussi utilisé de l'acide undécanoïque (UDA). UDA est un acide carboxylique ayant la même structure que l'acide dodécanoïque, mais avec un carbone inférieur dans sa chaîne. Le ratio [surfactant]/[Fe(acac)<sub>3</sub>] a été le même que celui utilisé dans la synthèse solvothermale de la poudre UD1 présentée au paragraphe 1.1.3. Comme la durée de réaction n'influence pas la composition finale des poudres, nous avons choisi une durée de 30 minutes et de 120 minutes pour les synthèses avec de l'éther dibenzyle et de l'alcool benzylique en présence d'UDA. Le changement de surfactant n'a pas d'influence sur les résultats en termes de composition et de morphologie. Des nanosphères de composition CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (solvant = BA) et des nanooctaèdres de Co<sub>0,5</sub>Fe<sub>2,5</sub>O<sub>4</sub> (solvant = éther dibenzyle) ont été obtenus comme avec l'acide oléique.

---

## CHAPITRE II

### Propriétés de détection et de catalyse de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

---

*Ce chapitre présente les résultats obtenus en termes de détection de  $\text{NO}_2$  et de catalyse du CO par des nanocubes et nanooctaèdres de ferrites de cobalt*

Nous étudions dans cette partie les propriétés catalytiques et de détection des nanopoudres à base de ferrite de cobalt. Nous nous intéressons à l'étude de la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en présence des ferrites de cobalt avec différentes composition et morphologie et à l'effet de la morphologie sur la détection de dioxyde d'azote.

## 2.1 - Détermination des propriétés catalytiques

Les essais catalytiques de ferrites de cobalt de différentes compositions et formes ont été réalisés au Laboratoire des matériaux nanostructurés et des réacteurs catalytiques (LMNRC) à l'Université fédérale du Rio Grande do Norte (UFRN).

Le système utilisé est constitué d'un réacteur tubulaire vertical Carbolite et d'un chromatographe Varian CG-3800 équipé d'une interface de communication 800 permettant la lecture et l'enregistrement du signal dans un ordinateur (Figure 2.1). Le réacteur utilisé a 80 cm de hauteur et 1 cm de diamètre interne et la poudre était placée entre deux tamis de 100 mesh. Le diamètre du lit est de 8 mm. La colonne utilisée pour séparer les gaz était une colonne garnie de 3,2 mètres de longueur avec des tamis moléculaires de 5Å. Le détecteur utilisé était basé sur la conductivité thermique des gaz (TCD). Le gaz utilisé comme référence était l'azote ( $N_2$ ). Les températures des colonnes, des détecteurs et des filaments ont été fixées à 90°C, 200°C et 250°C, respectivement. La pression de la colonne a été maintenue à 25 psi avec un débit de 30 ml/min. La Figure 2.1 montre le schéma du système expérimental utilisé pour la catalyse de oxydation du CO.

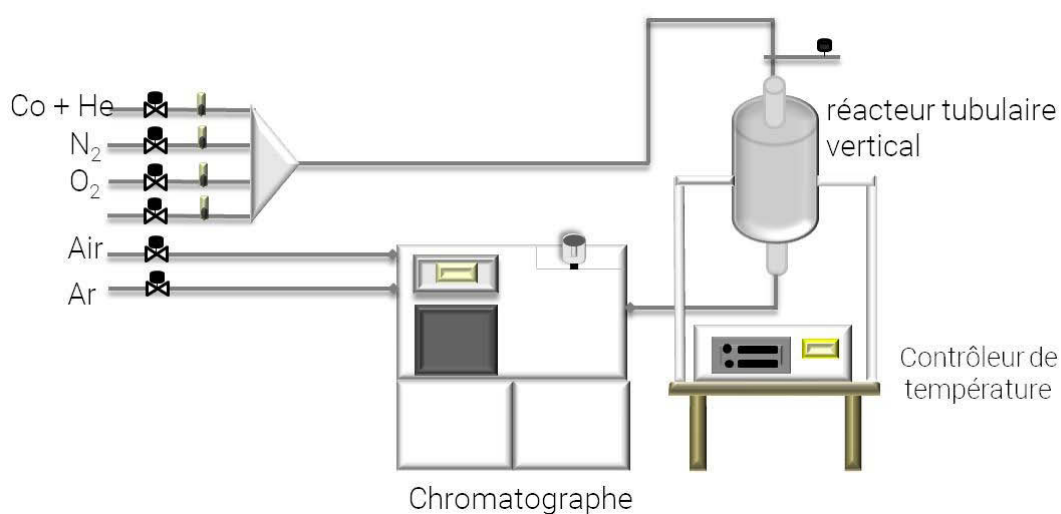


Figure 2.1 : Schéma du système expérimental utilisé pour la catalyse de oxydation du CO.

A l'exception de l'échantillon OL1, la réaction a été effectuée dans la plage de température de 100 °C à 350 °C. Les températures plus élevées n'ont pas été analysées car elles dépassaient la limite de stabilité du catalyseur. Pour l'échantillon OL1, les températures ont été fixées à 100°C, 150°C et 200°C en raison d'un doute sur la stabilité de la forme cubique à des températures supérieures à 200°C. D'autre part, des températures inférieures à 405°C assurent que la ferrite n'est pas réduite par le gaz (Chagas et. al., 2016). Dans tous les cas, un lit catalytique de 60 mg a été utilisé.

Pour obtenir la masse du catalyseur, la poudre a été tamisée dans des tamis de 60 mesh et 100 mesh, et seule la masse retenue dans le tamis de 100 mesh a été utilisée. La vitesse d'alimentation totale du réacteur a été fixée à 150 ml/min, car, selon Lopes-Moriyama et al. (2014), à 150mL/min, le système fonctionne selon un régime chimique. Le gaz d'alimentation était constitué de monoxyde de carbone (6% v/v), d'oxygène (15% v/v), d'hélium (34% v/v) et d'azote (45% v/v). L'azote a été utilisé pour diluer le mélange à la concentration de travail. Le monoxyde de carbone a été fourni dans un cylindre à une concentration volumétrique de 15% dans l'hélium (He). Le contrôle de débit de chaque gaz a été effectué par débitmètre numérique et par rotamètre. Dans le cas du CO, gaz d'intérêt, le débit a été mesuré et contrôlé par le débitmètre numérique. Les valeurs de conversion ont été calculées à partir de ce gaz.

Avant la première réaction, les poudres ont été dégazées à 350°C pendant 12 heures sous un courant de 10 ml/min de N<sub>2</sub>. Chaque analyse a duré 1 heure avec un intervalle d'une heure entre chaque mesure. Pendant la gamme de mesures, le catalyseur a été laissé à la température de réaction sous le flux de travail de N<sub>2</sub>, éliminant les traces de gaz existants dans le système après chaque analyse.

## **2.2 - Propriétés catalytiques des poudres sur l'oxydation du monoxyde de carbone**

Les échantillons étudiés ont été des nanooctaèdres de Co<sub>1.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (15CT), des nanocubes CoFeO<sub>4</sub> (OL1) et des nanooctaèdres CoFeO<sub>4</sub> (CT1). Rappelons que ces derniers avaient déjà été étudiés dans le cadre de la thèse de A. Lopes-Moriyama (2014). Ils servent dans ce travail d'élément de comparaison pour déterminer l'influence de la composition et de la forme des nanoparticules sur leurs propriétés catalytiques et ont été synthétisés à nouveau pour cette étude. La poudre OL1 correspond à un mélange de 2 populations de grains, de taille et forme différentes (cubes de taille moyenne 18 nm particules facettés de taille moyenne 8 nm).

La Figure 2.2 montre l'évolution de la conversion du CO en CO<sub>2</sub> des échantillons 1CT, 15CT et OL1 en fonction de la température de réaction.

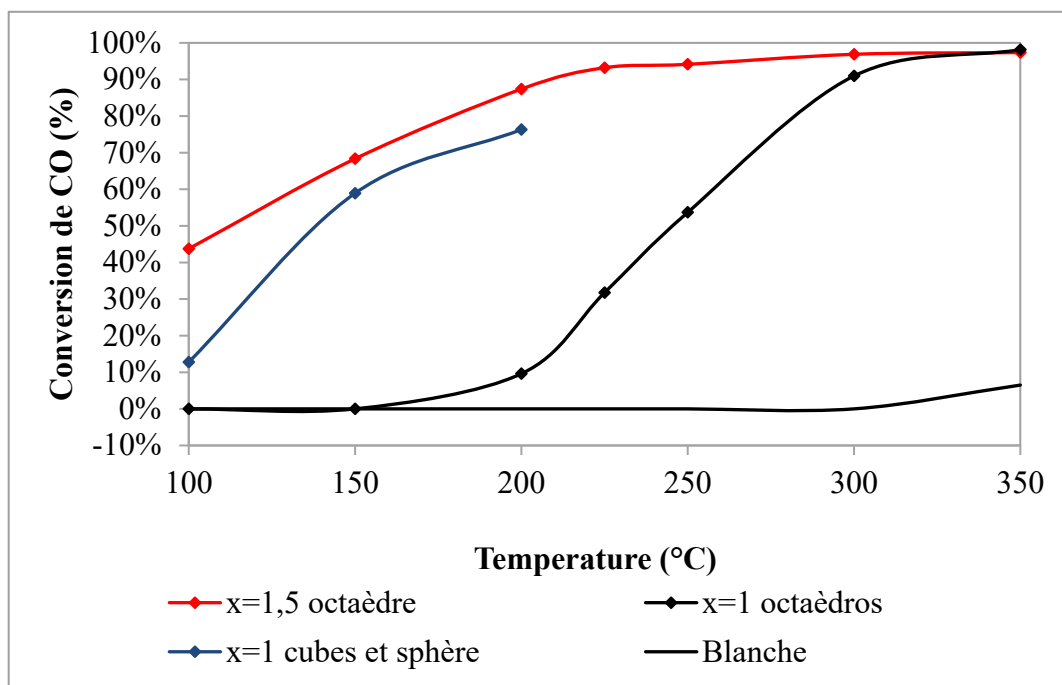


Figure 2.2 : Courbe d'évolution de la conversion de CO en CO<sub>2</sub> en fonction de la température.

Comme le montre la Figure 2.2, quelle que soit la forme et la composition, les cristallites Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> présentent une activité catalytique pour l'oxydation du CO. En comparant les résultats de conversion 1CT, 15CT et OL1, on observe que les nano-octaèdres avec composition  $x = 1,5$  et le mélange avec des cubes  $x=1$  ont une réactivité plus élevée à basse température que les octaèdres avec la composition  $x = 1$ . Autour de 200°C, par exemple, seulement 10% de CO ont été convertis avec 1CT, alors qu'à la même température, une conversion de 80% et 90% a été observée pour les poudres 15CT et OL1, respectivement.

En ce qui concerne l'influence de la composition des particules, une augmentation du taux de cobalt permet une meilleure conversion du CO à basse température. La température nécessaire pour assurer une conversion de 90% (T<sub>90</sub>) est de 350°C pour l'échantillon 1CT et 250°C pour le 15CT. En plus, à 150°C les octaèdres  $x = 1,5$  assurent une conversion à 65% alors que les octaèdres  $x = 1$  sont inactifs à cette température. Ceci indique que la performance de la ferrite de cobalt dans la catalyse du CO augmente avec l'addition de cobalt à sa structure cristalline,  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

En ce qui concerne les nanoparticules avec différentes formes on observe des variations significatives dans l'activité catalytique de la ferrite de cobalt. D'après la courbe d'évolution de la conversion, Figure 2.2, la poudre OL1 présente des performances plus élevées que les nano-octaèdres (1CT) de même composition. Par exemple, la T60 pour la poudre OL1 est de 150°C alors que pour l'échantillon 1CT il est d'environ 250°C. Comme la poudre OL1 est constituée d'un mélange de particules cubiques et facettées sans forme particulière de tailles différentes, sans que l'on connaisse la proportion des 2 populations, nous avons aussi comparé nos résultats à ceux obtenus par Lopes Moriyama (2014) pour une poudre de nanoparticules sans forme particulière de taille moyenne 9 nm, afin de décorrélérer l'effet de taille et l'effet de forme.

Dans des études précédentes, Lopes-Moriyama (2014) a étudié l'activité catalytique des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de 9 nm, donc de taille similaire aux nanoparticules facettées de l'échantillon OL1 (8 nm), pour l'oxydation du CO dans les mêmes conditions expérimentales que dans cette recherche. Selon l'auteur, la conversion obtenue par ces particules à la température de 300°C était d'environ 37%. Bien que l'échantillon OL1 n'ait pas été utilisé à cette température, en comparant les températures nécessaires pour atteindre la conversion de 37% ( $T_{37}$ ) des catalyseurs, on constate que le  $T_{37}$  de la poudre OL1 est inférieur à 150 ° C. En outre, à la température de 200°C, une conversion de 75% est observée. Ainsi, sachant que les nanocubes sont plus grands que les particules facettées et ne s'ajouteraient donc pas à la catalyse, nous pensons que la différence de performance de l'échantillon OL1 par rapport à la poudre obtenue par Lopes-Moriyama peut être attribuée à l'effet des cubes dans le mélange.

Les différences entre les performances de la ferrite de cobalt en fonction de la forme et de la composition peuvent s'expliquer par la différence des atomes exposés à la surface des particules par rapport à l'augmentation de Co et aussi du changement de morphologie. Généralement, la ferrite de cobalt avec  $x = 1$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , a une structure cristalline cubique du type spinelle inverse dans laquelle les sites octaédriques B (16d) sont occupés par les cations  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , tandis que les sites tétraédriques A (8d) sont occupés uniquement par les cations  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans le cas de nanoparticules il a été montré que  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pouvait être aussi une spinelle normale avec les sites tétraédriques occupés par  $\text{Co}^{2+}$  et les sites octaédriques par  $\text{Fe}^{3+}$  (Ajroudi 2014). Dans le cas de la ferrite de cobalt avec deux états de valence pour le cobalt, comme prévu pour les ferrites de cobalt avec  $x > 1$ , les cations  $\text{Co}^{3+}$  occupent exclusivement des sites octaédriques et les cations  $\text{Co}^{2+}$  sont à des emplacements tétraédriques (Carta et al., 2009).

Des informations sur la distribution cationique des poudres 1CT, 15CT et OL1 ont été obtenue en étudiant les rapports d'intensité de pics de diffraction de rayons X des plans (222) (220) et (422) selon l'item 1.1.4.1. Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode Rietveld. L'affinement du profil des diagrammes de diffraction de rayon X des échantillons a montré un très bon accord entre les positions des réflexions de Bragg observées et calculées, la Figure 2.3 montre comme exemple l'affinement du profil des diagrammes de diffraction de rayon X de l'échantillon 15CT. La Table 2.2 montre les valeurs du paramètre de maille (a) pour chaque échantillon ainsi que  $S = \langle \text{goodness of fit} \rangle$  de l'affinement.

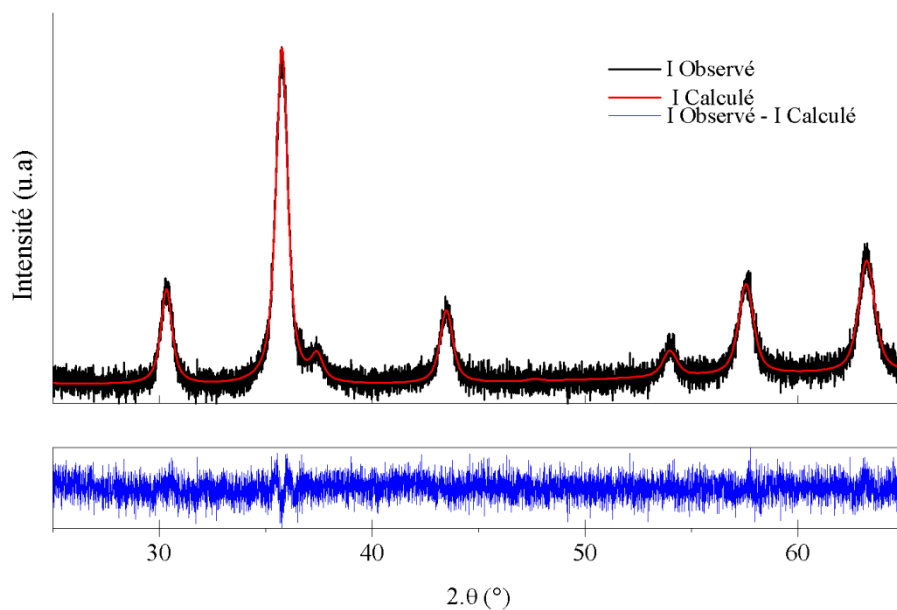


Figure 2.3 - Affinement Rietveld (a) OL1 (b) 1CT (c) 15CT

Table 2.1 : Paramètre de maille et goodness fit (S) obtenue par affinement par Rietveld.

	OL1	1CT	15CT
a (Å)	8.39	8.35	8.32
S	1.12	1.27	1.06

Pour la détermination de la distribution effective de cations dans les poudres synthétisées, des diagrammes de diffraction de rayons X théoriques ont été calculés à l'aide d'un logiciel CaRine pour différentes distributions cationiques de ferrites de cobalt en respectant la neutralité globale de la charge. La Table 2.2 montre les rapports des intensités des pics (220),



(222) et (411) obtenues expérimentalement. Les différentes distributions cationiques ainsi que les rapports d'intensité calculés sont reportés dans la Table 2.3.

Table 2.2 Rapport des intensités des pics de diffraction des rayons X pour les différentes poudres de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .

Échantillon	x	$I_{220}/I_{222}$	$I_{422}/I_{222}$
1CT	1	3,9	1,1
1OL1	1	3,0	1
15CT	1,5	3,3	1

Table 2.3 – Rapports des intensités theoriques calculées pour certaines distributions cationiques des ferrites de cobalt ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) avec  $x = 1$  et  $x = 1,5$ .

x	Cation distribution	$I_{220}/I_{222}$	$I_{422}/I_{222}$
1	$[\text{Co}_1^{2+}]_A[\text{Fe}_1^{3+}]_B\text{O}_4$	4,1	1,4
	$[\text{Fe}_1^{3+}]_A[\text{Co}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}]_B\text{O}_4$	3	1
1,5	$[\text{Co}_1^{2+}]_A[\text{Co}_{0,25}^{3+}\text{Fe}_{0,75}^{3+}]_B\text{O}_4$	3,8	1,2
	$[\text{Fe}_1^{3+}]_A[\text{Co}_{0,25}^{3+}\text{Co}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,25}^{3+}]_B$	2,9	1

La comparaison des rapports d'intensité expérimentaux et théoriques montre que les octaèdres 1CT correspondent à une spinelle normale alors que les octaèdres 15CT correspondent à une spinelle mixte. Les nanocubes de la poudre OL1  $x = 1$  correspondent quant à eux à une spinelle inverse. Ces résultats demandent à être confirmés du fait de la faible qualité des diagrammes RX expérimentaux.

Les terminaisons possibles des différentes faces cristallographiques de la ferrite de cobalt ont été étudiées théoriquement par plusieurs auteurs (Ballarini et al., 2009 ; Kumar et al., 2013 ; O'Brien et al. 2014 ; Xu et al., 2009). Les faces  $\{111\}$  peuvent avoir plusieurs terminaisons différentes, (voir Figure 2.4a) et exposer soit uniquement des atomes d'oxygène O, soit uniquement des sites tétraédriques A, uniquement des sites octaédriques B, ou des faces avec les deux types de sites cationiques. Des calculs DFT ont montré que les faces (111) les plus stables étaient celles correspondant à une terminaison avec des sites tétraédriques dans le cas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Xu et al., 2009), qui est une spinelle normale. Dans le cas d'une spinelle inverse

comme  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , les faces (111) avec des terminaisons A ou A-B peuvent être stabilisée (Kumar et al., 2013). Une comparaison des énergies de surface des surfaces d'oxyde de fer et de cobalt pur (Ballarini et al., 2009) suggère que pour les ferrites de cobalt les surfaces finies en  $\text{Fe}^{3+}$  sont favorisées, avec des sites octaédriques dans le cas des spinelles normales. Les faces {100} peuvent exposer des sites tétraédriques A ou des sites octaédriques B et des atomes d'oxygène (Figure 2.4b). Dans le cas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , (spinnelle inverse) les deux type de terminaisons pour la faces {100} sont stables (O'Brien et al. 2014).

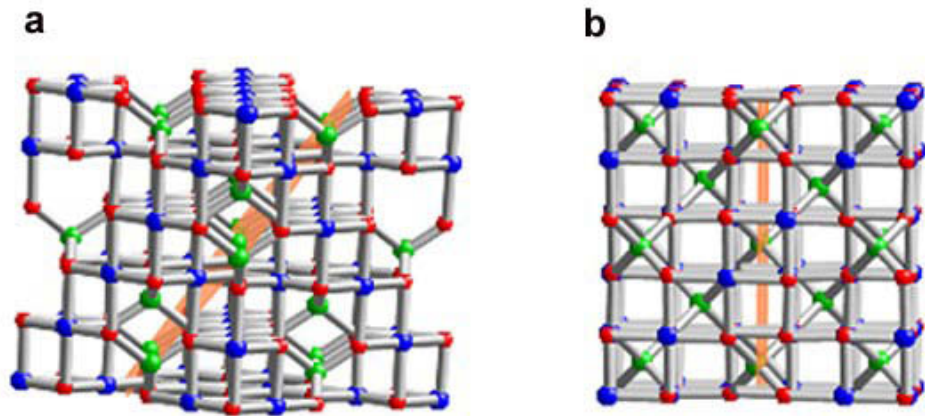


Figure 2.4 - Schémas de la structure spinelle , les oxygènes sont représentés en rouge, les sites tétraédriques en vert, les sites octaédriques en bleu. Les traces d'un plan (111) (a) et d'un plan (100) (b) sont indiqués

Dans une étude de la catalyse de CO sur des films de ferrites de cobalt de composition différente, il a été montré qu'une forte activité catalytique est liée à la réduction de  $\text{Co}^{3+}$  après l'adsorption de CO (Mountapmbeme Kouotou et al., 2014). Les sites tétraédriques et octaédriques des poudres avec  $x = 1$  et  $x = 1,5$  sont occupés différemment ; par contre pour les sites octaédriques il n'y a que des ions  $\text{Fe}^{3+}$  pour 1CT, alors que pour 15CT, quel soit le degré d'inversion de la structure spinelle, il y a des ions  $\text{Co}^{3+}$  et des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Alors, pour expliquer le gain de conversion catalytique entre les nanooctaèdres  $x = 1$  et  $x = 1,5$  on doit envisager une terminaison des faces qui implique des sites octaédriques. La présence de  $\text{Co}^{3+}$  dans les sites octaédriques de 15CT expliquerait les meilleures performances catalytiques de ces nanooctaèdres par rapport à celles de 1CT.

La comparaison de l'activité catalytique de la poudre de nanocubes/nanoparticules facettées avec  $x = 1$  par rapport à l'activité des nanooctaèdres est plus délicate, puisqu'il pourrait y avoir un effet de taille, due à la population de petite particules facettées. Si l'on considère la distribution cationique, les faces {100} des nanocubes, en exposant un mélange de sites

octaédriques et atomes d'oxygène, présenteraient plus de sites actifs, que les nanooctaèdres  $x = 1$ .

Pour analyser plus avant le rôle de la distribution cationique des nanocubes sur la conversion catalytique du CO, il faudrait disposer d'une poudre plus homogène (une seule population de grains). D'autre part, le fait que le degré d'inversion des spinelles soit différent complique aussi la comparaison.

### **2.3 - Détermination des propriétés de détection**

Le principe de détection de gaz par des mesures de variation de résistance électrique d'un matériau repose sur un échange de charges lors de l'adsorption des molécules gazeuses à la surface du matériau sensible.

Sous air, les nanoparticules sont couvertes d'oxygène adsorbé, plus précisément physisorbé à température ambiante et chimisorbé à des températures entre 150° et 400°C.

Dans le cas d'un matériau semi-conducteur de type n, cet oxygène, en captant les électrons du matériau, crée une zone de déplétion pauvre en porteurs de charges à la surface du matériau. Un gaz oxydant va encore renforcer ce phénomène et diminuer la conductivité du matériau, donc augmenter la résistance. Un gaz réducteur va au contraire fournir des électrons et donc diminuer la résistance du matériau.

Dans le cas d'un matériau semi-conducteur de type p, l'oxygène en captant les électrons du matériau, crée une zone de déplétion riche en trous donc en porteurs de charges. La résistance du matériau va donc diminuer sous oxygène. Un gaz oxydant va de nouveau renforcer le phénomène et on verra la résistance du matériau diminuer. Au contraire, un gaz réducteur, en fournissant des électrons, diminue le nombre de trous et ainsi la résistance du matériau de type p.

Les mesures électriques de détection de NO<sub>2</sub> des ferrites de cobalt ont été réalisées dans un appareil expérimental disponible à l'Institut des Matériaux Microélectroniques et Nanosciences de Provence (IM2NP) de l'Université de Toulon. Le système de mesure utilisé consiste en une cellule fermée, d'un volume d'environ un litre, équipée d'un système de chauffage, d'électrodes, d'une entrée et d'une sortie de gaz. La résistance électrique de l'échantillon a été mesurée à l'aide d'un multimètre numérique Keithley et un système automatisé d'acquisition de données a permis l'enregistrement du signal. La Figure 2.5 montre

un schéma du système expérimental utilisé pour la détermination des propriétés de détection de gaz.

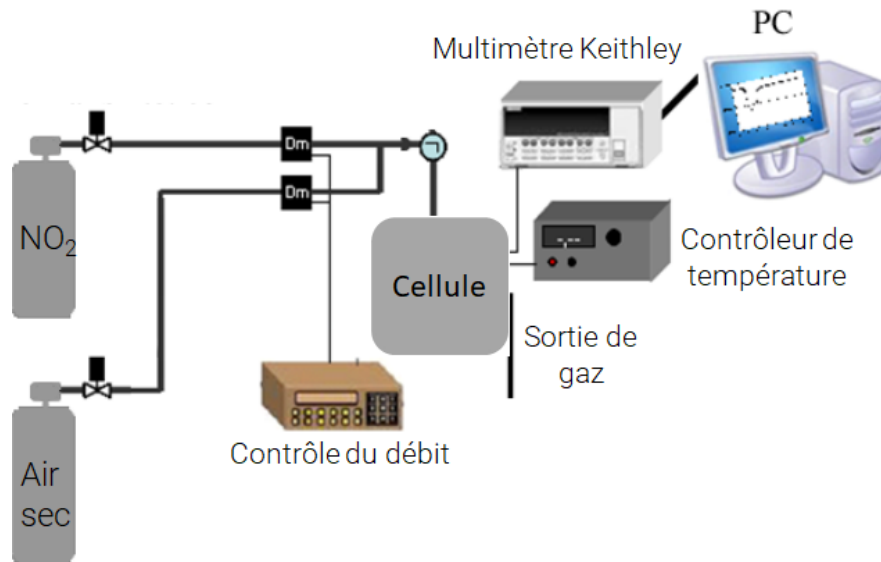


Figure 2.5 : schéma du système expérimental utilisé pour la détermination des propriétés de détection de gaz. [Lopes-Moriyama ,2014]

Afin d'effectuer les mesures de résistance électrique, la poudre ferrite de cobalt (OL1) a été déposée sur un substrat de silicium avec des électrodes de platine interdigitées avec une distance de 50  $\mu\text{m}$ . Pour cela, on a initialement dispersé 0,1 g de chaque échantillon dans 2 ml de terpinéol pendant 1 heure et 30 minutes à l'aide d'ultrasons. Ensuite, 50  $\mu\text{l}$  de cette solution ont été déposés sur le substrat. Après le dépôt, le substrat a été séché à 240°C pendant 30 minutes, puis chauffé à 300°C pendant 2 heures pour éliminer les traces de terpinéol. À la fin du processus, un dépôt continu et uniforme de ferrite de cobalt s'est formé entre les électrodes. L'uniformité et la continuité des dépôts ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les variations de résistance électrique de la couche sensible de ferrite de cobalt (OL1), ont été déterminées sous atmosphère de NO<sub>2</sub>. Avant la première mesure, le système a été chauffé à 300°C pendant 12 heures sous un courant continu d'air synthétique sec, à faible débit. La résistance électrique des échantillons a été mesurée en courant continu sous un débit de 200 ml/min d'air synthétique sec en présence de différentes concentrations de NO<sub>2</sub> (10 et 50 ppm), à deux températures différentes 150 et 200°C. Entre chaque mesure, le capteur a été exposé à l'air synthétique sec, ce qui permet une stabilisation de la ligne de base. La réponse du capteur

sous gaz a été calculée à partir des équations (1) ou (2) .

Selon que la résistance du capteur diminue ou augmente en présence du gaz, la réponse relative du capteur (r) s'exprime comme suit:

$$r (\%) = \frac{R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}}{R_{\text{air}}} \times 100 \quad (1)$$

ou

$$r (\%) = \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \times 100 \quad (2)$$

Où,  $R_{\text{air}}$  est la résistance de l'échantillon en présence d'air synthétique pur et sec et  $R_{\text{gas}}$  correspond à la résistance de l'échantillon en présence du mélange de gaz cible dilué dans l'air synthétique pur et sec. La réponse relative est souvent confondue avec la sensibilité du capteur, qui est définie comme la variation de la résistance due à un changement de la concentration de gaz (équation 3).

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta C} \quad (3)$$

En plus d'une réponse relative et d'une sensibilité significatives, le temps de réponse du matériau, lorsqu'il est exposé au gaz, est un autre critère important dans le mécanisme de détection de gaz. Le temps de réponse correspond au temps mis par le capteur pour atteindre 90% de sa résistance extrême. Le temps de retour correspond au temps mis par le capteur, lorsqu'il est sous air, pour atteindre 10% de sa résistance extrême.

La cinétique de réponse et de récupération des capteurs a été modélisée selon le modèle adapté par Mukherjee & Majumder (2010) qui décrit les processus de détection dans lesquels il existe deux types de sites ou mécanismes d'adsorption. L'ajustement du modèle aux données expérimentales est vérifié par le calcul du coefficient de corrélation  $R^2$ . L'équation (4) est utilisée pour décrire la réponse du capteur, tandis que l'équation (5) décrit la récupération du capteur.

$$G(t) = G_0 + G_{1,\text{res}} \left( 1 - e^{-\left(\frac{-t}{\tau_{1,\text{res}}}\right)} \right) + G_{2,\text{res}} \left( 1 - e^{-\left(\frac{-t}{\tau_{2,\text{res}}}\right)} \right) \quad (4)$$

$$G(t) = G_0 + G_{1,\text{rec}} e^{-\left(\frac{-t}{\tau_{1,\text{rec}}}\right)} + G_{2,\text{rec}} e^{-\left(\frac{-t}{\tau_{2,\text{rec}}}\right)} \quad (5)$$

$G_0$  est la conductance du capteur (inverse de la résistance du capteur) avant l'injection de gaz,  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont les temps de relaxation des sites d'adsorption 1 et 2, et  $G_1$  et  $G_2$  sont des constantes qui caractérisent ces sites. Pour un capteur semi-conducteur de type n agissant en

présence de gaz oxydant, le signe de soustraction doit être utilisé, alors que pour un capteur de semi-conducteur de type p, il faut utiliser le signe d'addition.

## 2.4 - Propriétés de détection des poudres

Les mesures effectuées sur la poudre (OL1) ont été faites sur un dépôt homogène en termes de quantité et de distribution des nanoparticules entre les électrodes. L'image MEB (Figure 2.6.a) montre la répartition de la poudre de ferrite de cobalt déposée sur le substrat de silicium interdigité, après le traitement thermique à 300°C. La Figure 2.6.b, quant à elle, montre la répartition des particules entre les électrodes.

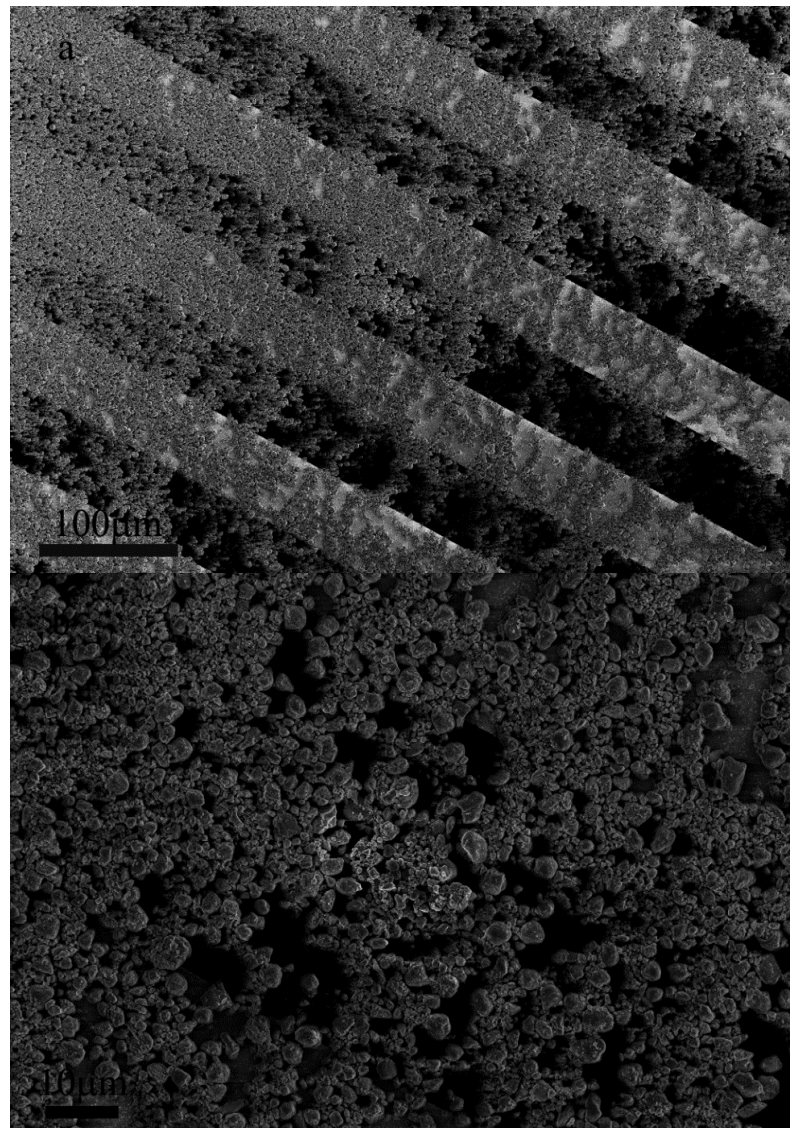


Figure 2.6 : Dépôt de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur un substrat de silicium (a) vue globale (b) détail du dépôt entre les électrodes.

D'après les images MEB ( Figure 2.6.a et 2.6.b), on peut voir qu'un film de ferrite de cobalt a été obtenu entre les électrodes du substrat, mais certaines zones présentent une quantité de poudre inférieure. L'agrandissement de l'image entre les électrodes (Figure 2.6.b) confirme le dépôt entre les électrodes et montre certaines zones avec moins de quantité de poudre. Le dépôt est donc suffisamment continu pour qu'un courant électrique circule, tout en permettant au gaz d'être en contact avec un grand nombre de particules. D'autres détails de la morphologie des particules sur la surface du substrat peuvent être observés à plus fort grandissement. Selon l'image MEB (Figure 2.7), le dépôt de ferrite de cobalt consiste en des agglomérats de nanoparticules. L'image MEB révèle aussi qu'il y a des agglomérats qui présentent une certaine organisation alors que d'autres sont désordonnés. L'expérience montre que l'auto-organisation apparaît spontanément lorsque des particules ont la même taille. Dans le chapitre 1, la poudre a été observée avant dépôt, elle est constituée de deux populations de nanoparticules facettées avec une taille de cristallite homogène de 10 nm et une autre de 18 nanomètres qui sont des cubes. Les agglomérats de nanoparticules organisées, correspondent uniquement à un empilement des particules les plus petites alors que les autres amas sont constitués de différentes particules.

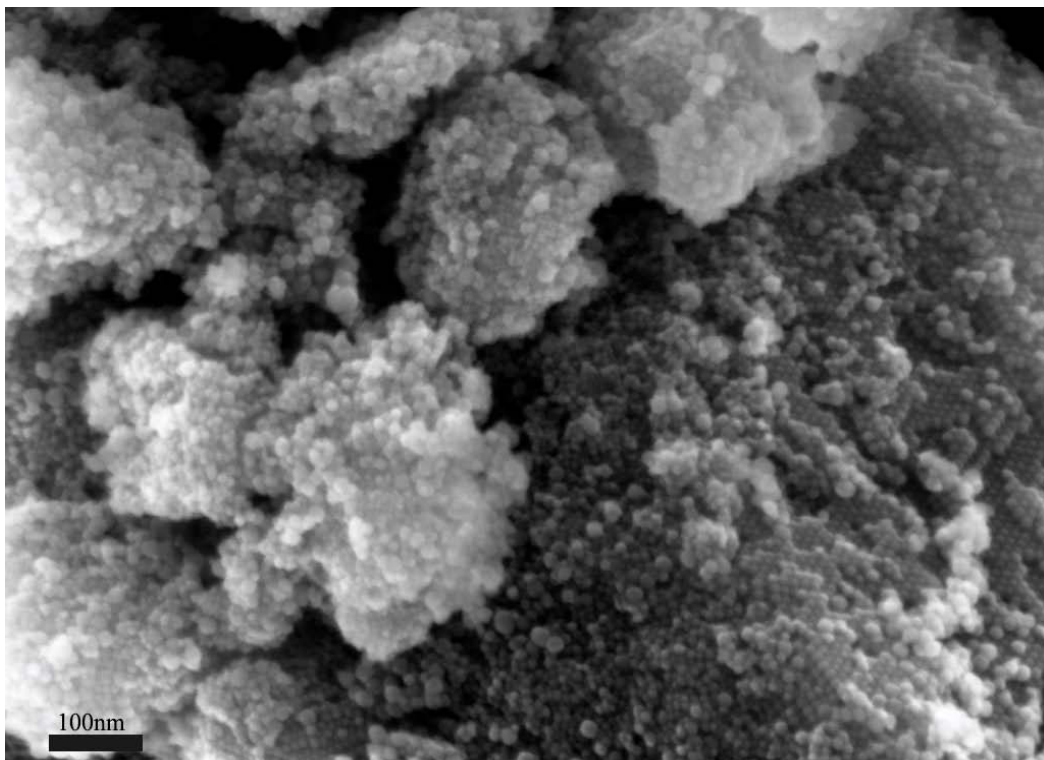


Figure 2.7 : Image MEB des nanoparticules déposées entre les l'électrodes, montrant un arrangement régulier de nanoparticules



Le capteur, constitué du dépôt de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur le substrat équipé d'électrodes de platine, a été exposé à différentes concentrations de  $\text{NO}_2$  (10 et 50 ppm) et ce pour 2 températures (150 et 200°C). Dans chaque condition de fonctionnement, la résistance a été mesurée en fonction du temps d'exposition. Dans tous les cas, on a observé une diminution de la résistance électrique du capteur de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en présence de  $\text{NO}_2$ . Un exemple de la variation de la résistance du capteur en fonction du temps est présenté dans la Figure 2.8. Il s'agit de l'échantillon OL1 soumis à 10 ppm de  $\text{NO}_2$  à une température de 150°C.

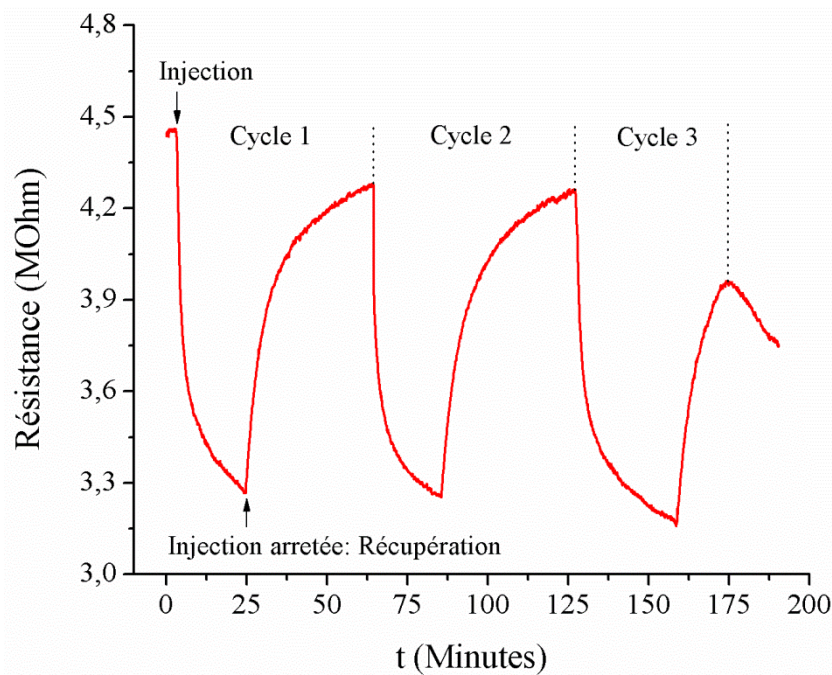


Figure 2.8 : Variation de résistance du capteur lors de cycles d'injection-récupération de 10 ppm de  $\text{NO}_2$  à 150 ° C .

La résistance électrique de l'échantillon avant l'injection de  $\text{NO}_2$  (mesure effectuée sous air) a différentes origines : résistances électriques des grains de la poudre, des joints entre les cristallites, de la porosité de l'échantillon résultant de l'opération de dépôt et des interactions entre les molécules d'oxygène et les cristallites. Lorsque le capteur est exposé à  $\text{NO}_2$ , sa résistance diminue et atteint une valeur minimale qui est une conséquence de l'interaction du  $\text{NO}_2$  avec les particules (Altavilla et al., 2011). Comme  $\text{NO}_2$  est un gaz oxydant, et que la résistance électrique de la poudre de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  diminue sous  $\text{NO}_2$ , on peut en déduire qu'il s'agit d'un semi-conducteur de type p.

La ferrite de cobalt produite dans ce travail se comportant comme un capteur semi-conducteur de type p avec une résistance qui décroît lorsqu'elle est soumise au gaz oxydant



NO<sub>2</sub>, la réponse du capteur (r), positive, peut être caractérisée comme suit:

$$r (\%) = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \times 100 \quad (1)$$

La réponse du capteur, le temps de réponse et de récupération du capteur varient avec la concentration de gaz et la température à laquelle le matériau est exposé. Afin d'évaluer l'effet de ces paramètres sur l'échantillon, on représente sur la Figure 2.9 la réponse du capteur lorsqu'il est exposé à 10 et 50 ppm à des températures de 150 et 200°C.

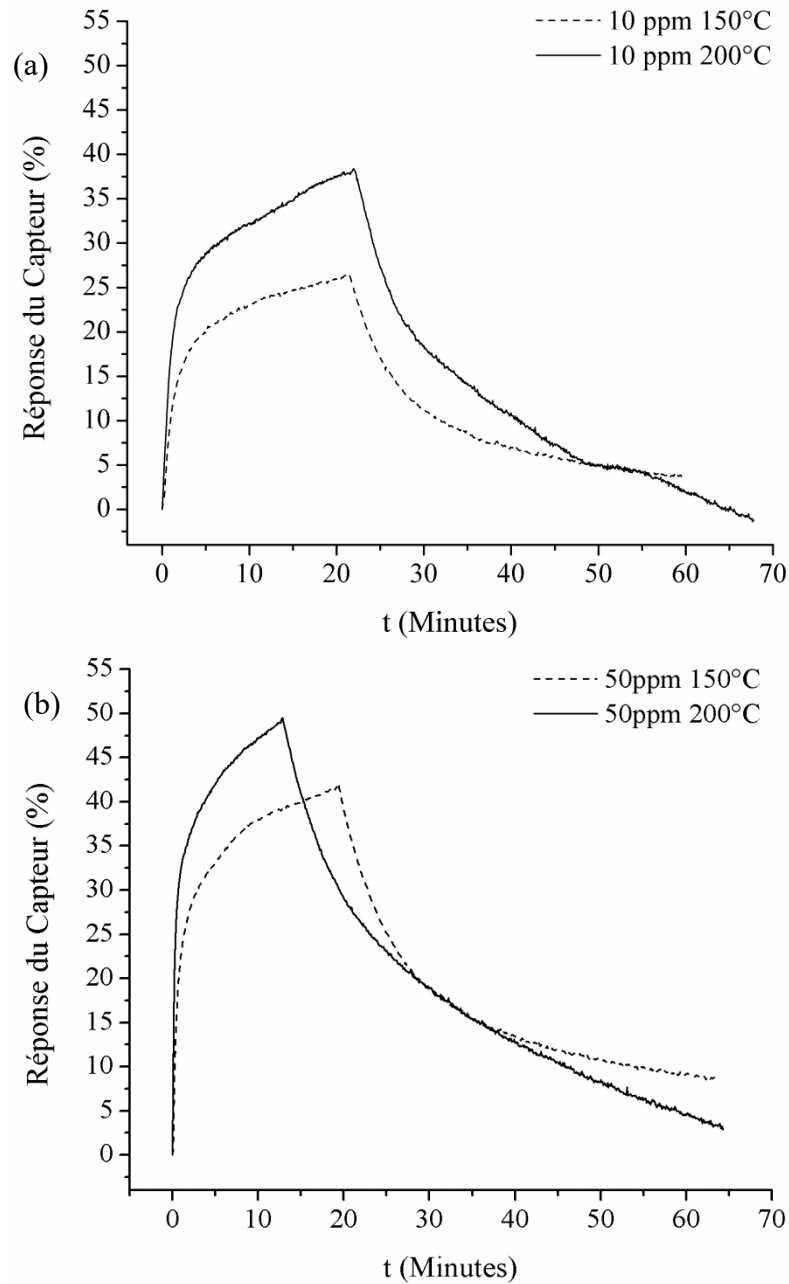


Figure 2.9 : Réponse du capteur exposé à différentes concentrations de NO<sub>2</sub> à 150°C et 200°C

(a) 10 ppm (b) 50 ppm

Le Tableau 2.4 montre les résultats des caractéristiques du capteur pour les différentes conditions de fonctionnement et cycles effectués. À cause de temps de récupération longs, les cycles ont été effectués sans attendre la mise à l'équilibre de la réponse du capteur. Les valeurs extrémales de résistance (maximale sous air, minimale sous NO<sub>2</sub>), ont été obtenues en ajustant les courbes expérimentales à des courbes de croissance ou décroissance exponentielle sous Origin.

Tableau 2.4 : Sensibilité, temps de réponse et de récupération du capteur CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (OL1) exposé à différentes concentrations de NO<sub>2</sub> à différentes températures.

Paramètres		Cycle 1			Cycle 2			Cycle 3		
Concentration NO <sub>2</sub> (ppm)	T(°C)	S (%)	t <sub>res</sub> min	t <sub>rec</sub> min	S (%)	t <sub>res</sub> min	t <sub>rec</sub> min	S (%)	t <sub>res</sub> min	t <sub>rec</sub> min
10	150	28	7	7	26	3,4	7	25	4	5
	200	36	5	12	36	6	7	33	5	16
50	150	43	8	8-10	41	6	11	-	-	-
	200	52	13,5	28	-	-	-	-	-	-

Les caractéristiques de réponse et de récupération du capteur de gaz dépendent des divers paramètres, tels que la température de fonctionnement, la concentration de gaz et les forces de liaison entre les molécules de gaz et la surface de détection du capteur (Fratoddi et al., 2015). En observant la Figure 2.9 et le Tableau 2.4, on constate que, pour une concentration donnée, une augmentation de température implique une augmentation de la réponse du capteur. La variation avec la température de la réponse d'un capteur semi-conducteur passe par un maximum, pour  $T < T_M$  l'énergie thermique n'est pas assez importante et pour  $T > T_M$  le phénomène de désorption est favorisé. Ainsi les résultats montrent que, dans notre cas, la température de sensibilité maximale est  $> 200^\circ\text{C}$  ou entre  $150^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ . De même, pour une température donnée, la réponse du capteur augmente avec l'augmentation de la concentration de gaz, ce qui est attendu, une plus grande quantité de gaz augmente le nombre de réaction et donc la variation de résistance tant que la saturation n'est pas attendue.

Afin de comprendre le comportement de la réponse du capteur en fonction des conditions de fonctionnement utilisées, il est important de comprendre le mécanisme de détection de gaz dans les capteurs à base de semi-conducteurs.

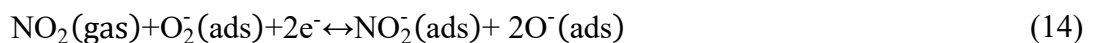
Quand un matériau semi-conducteur, tel que  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , est soumis à une atmosphère contenant de l'oxygène, celui-ci est adsorbé sur sa surface.

Les espèces chimiques d'oxygène ionisé ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{O}_2^-$ ), adsorbées sur la surface des capteurs, dépendent de la température de fonctionnement. Les réactions de formation de chaque espèce sont présentées dans les équations (8), (9), (10) et (11).



Ces différentes réactions ont lieu avec captation des électrons provenant du matériau (Altavilla et al., 2011). Dans le cas des capteurs semi-conducteurs de type p, l'extraction de ces électrons génère des couches d'accumulation de trous près de la surface des particules nanocristallines, et favorise donc la conduction, entraînant une diminution de la résistance.

Quand on injecte le gaz  $\text{NO}_2$ , ses molécules peuvent interagir directement avec la surface de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en raison d'un électron non apparié de l'azote de la molécule de  $\text{NO}_2$  qui se lie aux oxygènes de surface de la structure par chimisorption (Bagade et al., 2017). L'ionisation de  $\text{NO}_2(\text{ads})$  génère, comme pour l'oxygène, une accumulation de trous près de la surface et donc une diminution de la résistance du matériau semi-conducteur de type p (équation 13). L'interaction des molécules de  $\text{NO}_2$  avec les différentes espèces d'oxygène adsorbé peut se faire suivant l'équation (14) (Yan et al., 2014) mais aussi suivant l'équation (15) (Dai et. al., 2015). Les processus d'adsorption et de réaction (équations 13 et 14) impliquent l'extraction d'électrons augmentant le nombre de trous dans la couche et par conséquent diminuant la résistance du matériau, mais la réaction (15) réinjecte des électrons dans la couche de déplétion. Dans le cas d'une surface riche en espèces oxygénées adsorbées, comme des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , les réactions (14) ou (15) sont privilégiées, alors que la réaction (13) concerne des surfaces plus pauvres en oxygène, donc avec plus de sites disponibles pour  $\text{NO}_2$  (Dai et. Al. 2015).



Lorsque la concentration de  $\text{NO}_2$  augmente, globalement un plus grand nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  est adsorbé sur la surface du capteur, ce qui entraîne une réponse accrue du capteur. Bagade et al. (2017) ont également observé ce phénomène dans des films de ferrite de

cobalt déposés, par pyrolyse, sur des substrats de quartz et soumis au gaz  $\text{NO}_2$  dans la plage de concentration de 5 à 80 ppm.

L'élévation de température de  $150^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$  augmente l'énergie thermique des molécules, ce qui leur permet de surmonter la barrière d'énergie d'activation des réactions avec les espèces oxygénées adsorbés, et augmente la vitesse de réaction (Gadkari et. Al. 2011).

Afin d'étudier les mécanismes en jeu différents, la cinétique de détection a été dérivée en fonction du temps. La Figure 2.10 montre la cinétique de détection et sa dérivée pour un dépôt de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  soumis à 10 et 50 ppm de  $\text{NO}_2$  à  $150^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ .

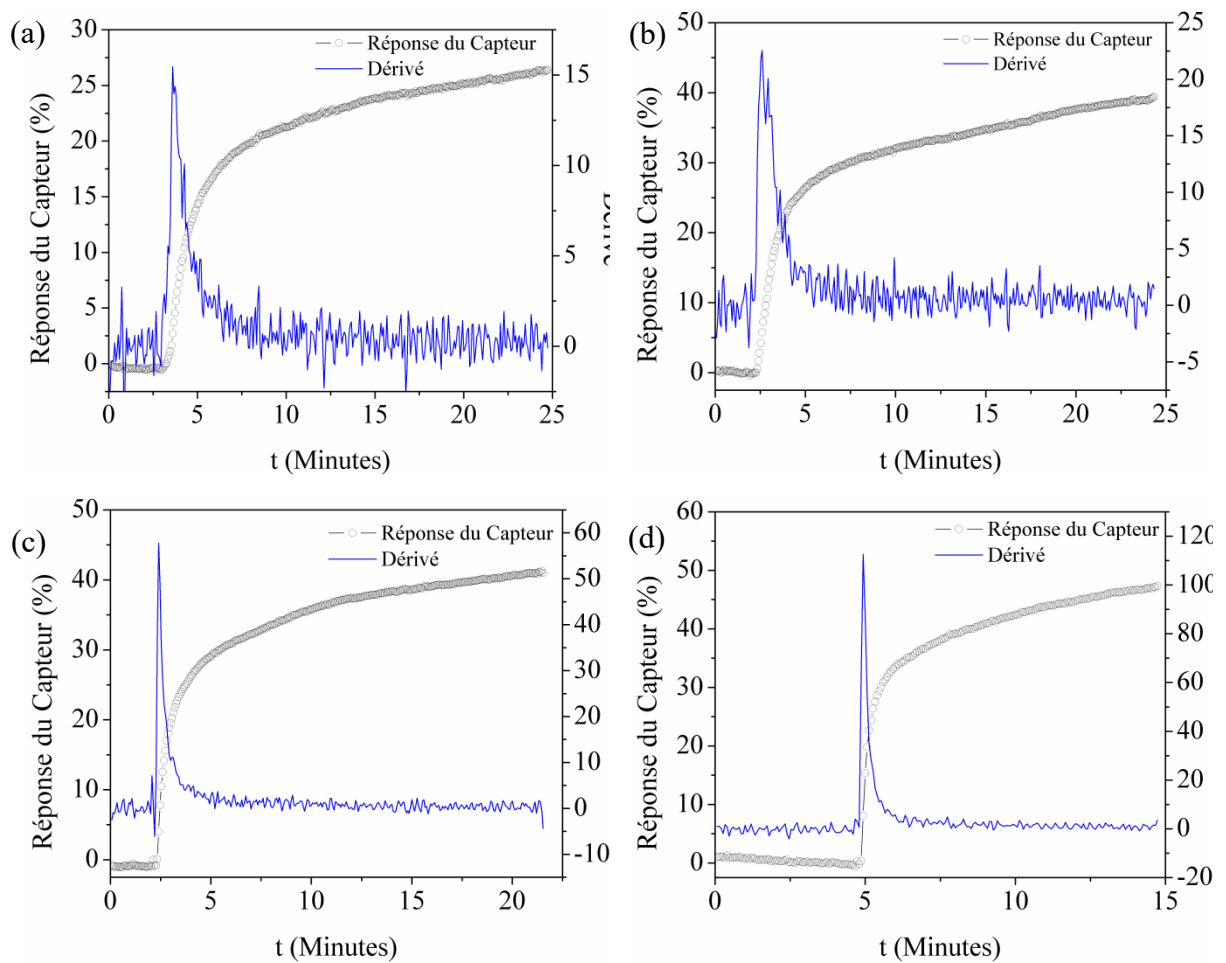


Figure 2.10 : Cinétique de détection du capteur  $\text{NO}_2$  à base de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (a) 10 ppm à  $150^\circ\text{C}$  (b) 10 ppm à  $200^\circ\text{C}$  (c) 50 ppm à  $150^\circ\text{C}$  (d) 50 ppm à  $200^\circ\text{C}$  .

En analysant la Figure 2.10, on remarque qu'après injection de  $\text{NO}_2$ , la dérivée de la cinétique augmente de façon rapide puis décroît jusqu'à atteindre zéro. On peut observer que quand la concentration de gaz polluants est de 10 ppm, quelle que soit la température de fonctionnement, après avoir atteint la valeur maximale, la dérivée commence à décroître plus

lentement, indiquant la contribution d'un second pic, clairement visible sur la courbe à 10 ppm et 200°C (Figure 2.10.b). Ce phénomène est également observé pour la concentration de 50 ppm à 150°C, mais cette fois la contribution d'un second pic semble plus faible. A 200°C sous 50 ppm, on observe seulement un léger épaulement.

La variation de la dérivée du signal peut être attribuée à l'existence de différents mécanisme (voir équation 12 à 15) ou de différents sites d'adsorption. Ainsi, on suppose que la présence de deux pics observés sur les Figure 2.10a, 2.8b, 2.8c et 2.8d peut être liée à la présence de deux sites d'adsorption d'énergies d'activation différentes. La différence d'intensité de chaque pic indique que l'un des sites, existant dans l'échantillon, est plus actif que l'autre, ou que l'un des mécanismes est prépondérant.

Les données cinétiques expérimentales ont été modélisées à partir du modèle d'adsorption de Langmuir adapté, présenté en section 2.1.1. (équations 4 et 5). Pour toutes les conditions expérimentales, l'ajustement a été effectué en considérant dans l'équation, l'existence de un ou deux sites/mécanismes d'adsorption. La Figure 2.11 présente l'évolution de la conductance en fonction du temps, pour le capteur exposé à la concentration de gaz polluant de 10 ppm à 150°C.

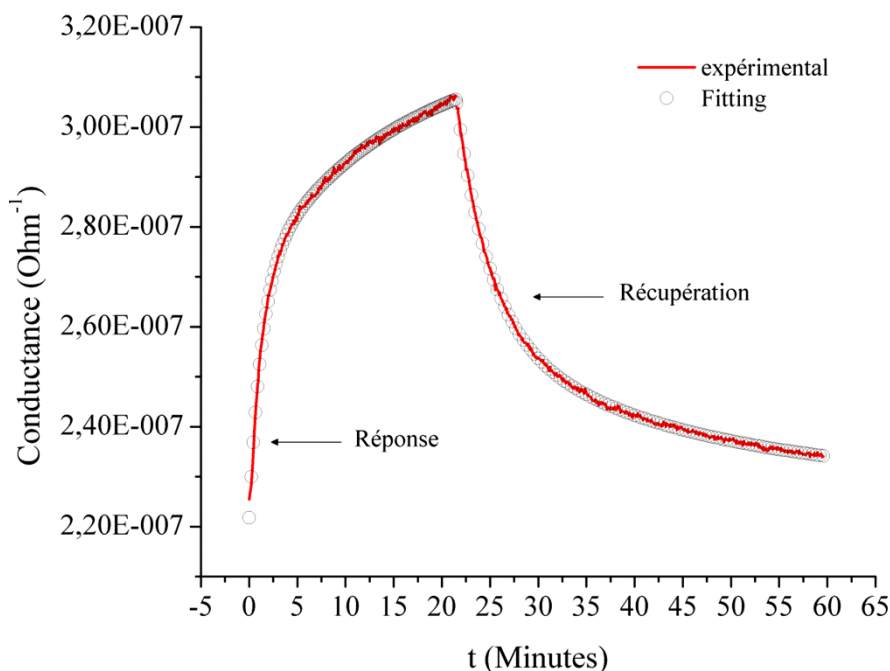


Figure 2.11 : Courbe expérimentale et courbe modélisée de la conductance du capteur  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en présence de 10 ppm de  $\text{NO}_2$  à 150°C en fonction du temps.

En analysant la Figure 2.11, on observe que les courbes de réponse et de récupération du capteur sont ajustées au modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir avec deux sites

d'adsorption. Ce même type d'ajustement a été obtenu pour les autres conditions étudiées. Avec l'exception de l'analyse réalisé sous la concentration de 10 ppm de NO<sub>2</sub> à 150°C, la valeur de R<sup>2</sup> a été égal à 1. Le R<sup>2</sup> obtenu pour l'analyse à 10 ppm à 150°C a été égal à 0,99. Les valeurs de R<sup>2</sup> proches ou égales à 1, confirment le bon ajustement du modèle. Les courbes ont aussi été ajustées avec un seul mécanisme (ou site) mais les R<sup>2</sup> facteurs ont été moins bons qu'avec deux sites.

Les données obtenues à partir du modèle avec deux sites (ou mécanismes) d'adsorption, pour chacune des conditions opératoires utilisées, sont présentées dans les Tableaux 2.5 et 2.6.

Tableau 2.5 : Résultats de la modélisation de la réponse et de la récupération du capteur CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en présence de 10 ppm de NO<sub>2</sub>.

T(°C)	Process	$\tau_1$ (min)	$\tau_2$ (min)	G <sub>0</sub> (Ohm <sup>-1</sup> )	G <sub>1</sub> (Ohm <sup>-1</sup> )	G <sub>2</sub> (Ohm <sup>-1</sup> )
150	Réponse	0,5	7	2,3E-07	3,7E-08	4,1E-08
	Récupération	3	16	2,3E-07	2,8E-05	1,5E-07
200	Réponse	1	13	2,3E-06	7,5E-07	9,7E-07
	Récupération	3	29	2,4E-06	0 à 2,4E-3	1,5E-06

Tableau 2.6 : Résultats de la modélisation de la réponse et de la récupération du capteur CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en présence de 50 ppm de NO<sub>2</sub>.

T(°C)	Process	$\tau_1$ (min)	$\tau_2$ (min)	G <sub>0</sub> (Ohm <sup>-1</sup> )	G <sub>1</sub> (Ohm <sup>-1</sup> )	G <sub>2</sub> (Ohm <sup>-1</sup> )
150	Réponse	1	6	1,7E-07	3,5E-08	5,6E-08
	Récupération	4	14	1,8E-07	1,9E-06	1,2E-07
200	Réponse	0,3	9,5	2,2E-06	1,1E-06	1,7E-06
	Récupération	3,4	27	2,2E-06	5,6E-05	1,9E-06

Quelle que soit la condition utilisée, la conductance initiale (G<sub>0</sub>) du capteur était de l'ordre de 2E-0,7 Ohm<sup>-1</sup> à 150°C et 2E-0,6 Ohm<sup>-1</sup> à 200°C, ce qui montre que la résistance initiale du capteur ne varie pas pendant le temps d'exposition et indique donc l'exposition continue au gaz ne pollue pas le matériau sensible. Les deux phénomènes d'adsorption ont des cinétiques différentes, avec l'un des temps caractéristiques ( $\tau_1$ ) beaucoup plus court que l'autre ( $\tau_2$ ). Les conductances G<sub>1</sub> et G<sub>2</sub> sont toujours du même ordre de grandeur lorsqu'il s'agit de la réponse du capteur, par contre dans le cas de la récupération, G<sub>1</sub> est de 10 à 1000 fois plus

faible que  $G_2$ . L'augmentation de la concentration de  $\text{NO}_2$  de 10 à 50 ppm n'a pas d'effet significatif sur le temps de réponse et de récupération à  $150^\circ\text{C}$ , et à  $200^\circ\text{C}$ . Dans tous les cas, le temps de récupération est significativement plus long que le temps de réponse, ce qui est conforme aux cinétiques respectives des phénomènes d'adsorption et de désorption.

Nous avons comparé les résultats obtenus pour les capteurs produits dans cette thèse avec les résultats obtenus par Lopes-Moriyama (2014) pour les nanooctaèdres  $x = 1, 2$ , qui se comportent comme un semi-conducteur de type n. En plus, quand des nano octaèdres sont soumis à concentration de 10 ppm à températures de 150 et  $200^\circ\text{C}$ , ils présentent une réponse du capteur de 170% et 275%, résultats significativement plus grands que ceux obtenus pour le mélange de nano cubes/nanoparticules et sous les mêmes conditions de température et concentration.

Les spinelles peuvent présenter différents comportements de conduction en fonction du mode de préparation ainsi que de leur forme, liée aux facettes cristallographiques exposées. Xiangfeng et al. (2006) ont constaté que les ferrites de cobalt synthétisées dans différentes conditions de fonctionnement pouvaient se comporter comme des semi-conducteurs de type p ou n. Xiangfeng ; Dongli ; Chemnou (2007) ont constaté que la ferrite de nickel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) présente des comportements différents en fonction de sa morphologie: les nano-bâtons présentaient un comportement de type p tandis que les nanocubes présentaient un comportement de type n.

L'explication avancée est que suivant le mode d'élaboration, les ferrites de cobalt présentent un excès de fer (et donc une présence de  $\text{Fe}^{2+}$ ) ou un excès de cobalt (et donc une présence de  $\text{Co}^{3+}$ ). Dans le cas d'un excès de fer, la conduction est principalement due au saut d'électrons de  $\text{Fe}^{2+}$  à  $\text{Fe}^{3+}$ , alors que dans le cas d'un excès de cobalt, la conduction se fait par saut de trous entre  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ . Cependant, les auteurs n'expliquent pas la présence d'éventuel  $\text{Ni}^{3+}$  dans les nanobâtons. Dans notre cas, les analyses EDS ont révélé une composition stoechiométrique ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), ces considérations ne peuvent donc pas s'appliquer.

Quoi qu'il en soit, comme expliqué dans la partie sur la catalyse du CO, d'autres études sont nécessaires pour arriver à décorrélérer l'effet de forme de l'effet de la distribution cationique dans ces ferrites de cobalt.

# Conclusion et Perspectives

Des ferrites de cobalt avec différentes formes et compositions ont été obtenues à partir de différentes méthodes de synthèse. En fonction de la méthodologie utilisée, la forme et la composition des cristallites peut être commandée en fonction du solvant et du surfactant utilisé.

Des nano-octaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , avec 15-20 nm, ont été produits par synthèse hydrothermale en utilisant différents surfactants (CTAB, SDS et PVP). Le type du surfactant a une influence sur la taille et la composition des octaèdres. Lorsque le SDS et le CTAB ont été utilisés, des cristallites de composition homogène ont été obtenus. Lorsque le PVP ou une faible quantité de SDS ont été utilisés, en plus de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , il a été vérifié la présence de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . En plus de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  avec  $x > 1$  a également été synthétisé hydrothermalement. L'élévation de la teneur en cobalt dans la structure cristalline n'a eu aucun effet sur la forme des nanocristallites, des nano-octaèdres de  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  ont été toujours obtenus. En synthèse hydrothermale, la quantité de Co présente dans  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  est limitée à  $x = 1,5$ . Lorsque la poudre a été synthétisée avec un rapport stoechiométrique de  $x = 1,8$ , deux phases de spinelle ont été obtenues, des nanoparticules de composition  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  et des plaquettes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

$\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$  monophasique avec 4 nm, de forme irrégulière et composition homogène, a été obtenu en utilisant de l'éthylène glycol comme solvant. La présence de  $\text{H}_2\text{O}$  dans le milieu réactionnel a eu un effet sur la taille des cristallites et a favorisé la formation de deux phases spinelles,  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Malgré la petite taille des cristallites, les cristallites obtenues à partir d'éthylèneglycol sont instables à haute température et ont une taille qui double lorsqu'elles sont chauffées à  $350^\circ\text{C}$ . La quantité de Co a un effet sur la taille des nanocristallites. Plus la quantité de Co dans la structure spinelle est grande, plus la taille des cristallites est petite. Le même résultat a été observé dans les synthèses hydrothermales.

Une ferrite de cobalt a également été obtenue à partir de la voie non aqueuse de l'alcool benzylique à partir de l'addition de différents surfactants. Le type surfactant a eu une influence sur la composition et sur la forme des cristallites.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a été produit en utilisant AO, OLA ou UDA comme surfactants. Cependant, lorsque le mélange équimolaire d'AO/OLA a été utilisé, des nanocristallites de composition  $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$  ont été obtenus. Les nanosphères ont été obtenues en présence d'AO et d'UDA. Cependant, l'utilisation d'OLA a produit un mélange de nano cubes et de nanoparticules facettés plus petites de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Malgré l'obtention d'une



poudre de distribution de taille bimodale, ce résultat peut être considéré comme intéressant, car pour la première fois des nano cubes de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont été obtenus par la méthode solvothermale.

Des ferrites de cobalt avec différentes compositions, formes et tailles ont été obtenues par décomposition thermique des acétylacétonates en utilisant différents solvants. Des nano sphères de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont été produites dans l'alcool benzylique, alors que des nano octaèdres ont été produits en utilisant l'éther dibenzylique. Cependant, quelque soit la durée de la réaction et le surfactant utilisés,  $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  a été obtenue dans l'éther benzylique.

Les essais catalytiques ont montré que, indépendamment de la forme (cubes et octaèdres) et de la composition ( $x = 1$  et  $x = 1,5$ ), les cristallites  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  présentent une activité catalytique pour l'oxydation du CO. Lorsque l'échantillon 1CT (octaèdre  $x = 1$ ) a été utilisé comme catalyseur à environ  $200^\circ\text{C}$ , seulement 10% du CO a été converti en  $\text{CO}_2$ , alors qu'à la même température, une conversion de 90% et 80% a été observée pour les échantillons 15CT (octaèdres  $x = 1,5$ ) et OL1 (nanocubes/nanoparticules  $x = 1$ ), respectivement. La différence entre les conversions est liée à la distribution des cations et aux types de cations exposés à la surface de la ferrite. Les performances des ferrite de cobalt sont classées par ordre décroissant:  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  (octaèdres) >  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (cubes/particules) >  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (octaèdres).

Les propriétés de détection de  $\text{NO}_2$  du mélange nanocubes/nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont été comparées à celles des nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Le mélange nanocubes/nanoparticules se comporte comme un semi-conducteur de type p, alors que des nanooctaèdres sont des semi-conducteurs du type n. Les nanocubes/nanoparticules présentent des réponses plus faibles que les nanooctaèdres dans toutes les concentrations et températures utilisées. Cependant, les nanocubes/nanoparticules étaient actifs à toutes les températures analysées. L'augmentation de la température et de la concentration entraîne une augmentation de la sensibilité du détecteur. Comme observé dans les nanooctaèdres, la ferrite produite dans ce recherche a deux types de sites d'adsorption avec des énergies d'activation différentes.

En ce qui concerne les synthèses de nanocubes, il reste à réaliser la synthèse d'une poudre homogène en taille. Ceci pourrait être tenté en faisant varier d'autres paramètres de synthèse que la température, durée, ou la quantité de surfactant, ou en séparant physiquement les deux populations obtenues dans ce travail par séparation magnétique ou par centrifugation. L'obtention de nanocubes monodispersés permettra d'élucider l'effet de la morphologie sur l'oxydation du CO et également sur la détection des gaz. Dans les poudres avec distribution bimodale en taille, il reste à quantifier la proportion relative des deux populations de nanocubes et de petites particules. Ceci peut être réalisée à partir d'une étude par diffraction aux rayons X,

sur des diagrammes de très bonne qualité. Enfin, la synthèse de nanocubes avec  $x=1.5$  permettraient de décorrélérer les effets de composition et de forme.

Des spectres XPS acquis sur les nanoparticules de ferrite de cobalt avec différentes formes (cubes et octaèdres) et compositions ( $x=1$  et  $x=1,5$ ) obtenues dans cette recherche, permettraient d'obtenir une information directe sur les atomes à la surface, et donc exposés au gaz, pour les différentes morphologies et compositions.

En ce qui concerne les propriétés catalytiques, on suggère l'utilisation de ferrites de cobalt avec différentes formes et compositions comme catalyseur dans l'oxydation préférentielle de monoxyde de carbone en présence d'hydrogène (PROX), afin d'étudier l'effet de la morphologie et de la composition sur la cinétique d'oxydation du monoxyde de carbone et plus généralement sur le mécanisme d'oxydation du CO en présence de ferrites de cobalt.

Les études de détection de  $\text{NO}_2$  doivent être complétées . L'étude comparative des variations de résistances de capteurs à base de nanooctaèdres de composition  $x = 1,5$  et  $x=1$  dans la détection de  $\text{NO}_2$ , dans les mêmes conditions expérimentales, permettra d'évaluer l'effet de la composition sur la sensibilité de la ferrite. De même, l'étude comparative de capteurs à base de nanocubes de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et de capteurs à base de nanooctaèdres de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  permettra d'évaluer l'effet de la morphologie sur la sensibilité des capteurs. L'effet de ces paramètres sur la sélectivité des capteurs n'a pas encore été exploré.

---

# References

---

ABBAS, H. F.; WAN DAUD, W. M. A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1160–

1190, fev. 2010.

AJROUDI, L.; VILLAIN, S.; MADIGOU, V.; MLIKI, N.; LEROUX, Ch. Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 16–17, p. 2465–2471, ago. 2010.

AJROUDI, L. **Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques**. Université de Toulon, 2011.

ALBUQUERQUE, A. S.; TOLENTINO, M. V. C.; ARDISSON, J. D.; MOURA, F. C. C.; MENDONÇA, R.; MACEDO, W. A. A. Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2225–2231, abr. 2012.

ALTAVILLA, CLAUDIA. **Inorganic Nanoparticles Synthesis, Applications, and Perspectives**. Taylor & Francis Group, 2011, p69-108.

AYYAPPAN, S., PANNEERSELVAM, G.; ANTONY, M. P.; PHILIP, J. High temperature stability of surfactant capped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 3, p. 1300–1306, nov. 2011.

BAGADE, A. A.; RAJPURE, K. Y. Development of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films for nitrogen dioxide sensing at moderate operating temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 414–421, 2016.

BAGADE, A. A. ; GANBAVLE, V. V. ; MOHITE, S. V. ; DONGALE, T. D. ; SINHA, B. B. ; RAJPURE, K. Y. Assessment of structural, morphological, magnetic and gas sensing properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 181–192, 2017.

BALLARINI, N.; CAVANI, F.; PASSERI, S.; PESARESI, L.; LEE, A. F.; WILSON, K. Phenol methylation over nanoparticulate  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  inverse spinel catalysts: The effect of morphology on catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 1, p. 184–192, set. 2009.

BARALE, M.; MANSOUR, C.; CARRETTE, F.; PAVAGEU, E. M.; CATALETTE, H.; LEFÈVRE, G.; FEDOROFF, M.; COTE, G. Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR primary water circuits from 5 to 320°C. **Journal of Nuclear Materials**, v. 381, n. 3, p. 302–308, nov. 2008.

BAUEN, A.; HART, D. Assessment of the environmental benefits of transport and stationary fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 86, n. 1–2, p. 482–494, mar. 2000.

BERNSTEIN, J. A.; ALEXIS, N.; BARNES, C.; BERNSTEIN, I. L.; NEL, A.; PEDEN, D.; DIAZ-SANCHEZ, J.; TARLO, S. M.; WILLIAMS, P. B. Health effects of air pollution. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 114, n. 5, p. 1116–1123, nov. 2004.

BIAN, B. R.; DU, Y.; XIA, W. X.; ZHANG, J.; LIU, J. P.; LI, W.; GUO, Z. H.; YAN, A. R. Effect of Reaction Temperature on the Shape of FePt Nanoparticles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 50, n. 11, p. 1–4, nov. 2014.

CARTA, D.; CASULA, M. F.; FALQUI, A.; LOCHE, D.; MOUNTJOY, G.; SANGREGORIO, C.; CORRIAS, A. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals  $MFe_2O_4$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 20, p. 8606–8615, 21 maio 2009.

CHAGAS, C. A.; SOUZA, E. F.; CARVALHO, M. C. N. A.; MARTINS, R. L.; SCHMAL, M. Cobalt ferrite nanoparticles for the preferential oxidation of CO. **Applied Catalysis A: General**, v. 519, p. 139–145, march, 2016.

CHEN, T. M.; GOKHALE, J.; SHOFER, S.; WARE, G.; KUSCHNER, W. Outdoor Air Pollution: Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide, and Carbon Monoxide Health Effects. **The American Journal of the Medical Sciences**, v. 333, n. 4, p. 249–256, abr. 2007.

ÇINAR, S.; GÜNDOZ, G.; MAVIS, B.; ÇOLAK, U. Synthesis of Silver Nanoparticles by Oleylamine-Oleic Acid Reduction and Its Use in Making Nanocable by Coaxial Electrospinning. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 4, p. 3669–3679, 2011.

COTE, L. J.; TEJA, A. S.; WILKINSON, A. P.; ZHANG, Z. J. Continuous hydrothermal synthesis of  $CoFe_2O_4$  nanoparticles. **Fluid Phase Equilibria**, v. 210, n. 2, p. 307–317, ago. 2003.

COTE, L. J.; TEJA, A. S. Continuous hydrothermal synthesis and crystallization of magnetic oxide nanoparticles. **J. Mater. Res.**, v. 17, p. 2410–2416, 2002.

DAI, Z.; LEE, C.-S.; TIAN, Y.; KIM, I.-D.; LEE, J.-H. Highly reversible switching from P- to N-type  $NO_2$  sensing in a monolayer  $Fe_2O_3$  inverse opal film and the associated P–N transition phase diagram. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 7, p. 3372–3381, 2015.

FANTECHI, E.; INNOCENTI, C.; ALBINO, M.; LOTTINI, E.; SANGREGORIO, C. Influence of cobalt doping on the hyperthermic efficiency of magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 380, p. 365–371, 2015.

FERNANDES DE MEDEIROS, I. A.; LOPES-MORIYAMA, A. L.; DE SOUZA, C. P. Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 3962–3969, abr. 2017.

FRATODDI, I. VENDITTI, I.; CAMETTI, C.; RUSSO, M. V. Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 534–548, dez. 2015.

FREIRE, R. M.; FREITAS, P. G. C.; RIBEIRO, T. S.; VASCONCELOS, I. F.; DENARDIN, J. C.; MELE, G.; CARBONE, L.; MAZZETTO, S. E.; FECHINE, P. B. A. Effect of solvent composition on the structural and magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 17, n. 1, p. 233–244, 24 jul. 2014.

GADKARI, A. B.; SHINDE, T. J.; VASAMBEKAR, P. N. Ferrite Gas Sensors. **IEEE Sensors Journal**, v. 11, n. 4, p. 849–861, abr. 2011

GAO, X.; CHOROVER, J. Adsorption of sodium dodecyl sulfate (SDS) at ZnSe and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces: Combining infrared spectroscopy and batch uptake studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 1, p. 167–176, ago. 2010.

GYERGYEK, S.; MAKOVEC, D.; KODRE, A.; AREON, I.; JAGODIC, M.; DROFENIK, M. Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 4, p. 1263–1273, 30 maio 2010.

HENRY, C. R. Morphology of supported nanoparticles. **Progress in Surface Science**, v. 80, n. 3–4, p. 92–116, jan. 2005.

HOU, Y.; KONDOH, H.; SHIMOJO, M.; KOGURE, T.; OHTA, T. High-Yield Preparation of Uniform Cobalt Hydroxide and Oxide Nanoplatelets and Their Characterization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p. 19094–19098, out. 2005.

HU, L.; MONTFERRAND, C.; LALATONNE, Y.; MOTTE, L.; BRIOUDE, A. Effect of cobalt doping concentration on the crystalline structure and magnetic properties of monodisperse Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles within nonpolar and aqueous solvents. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 7, p. 4349–4355, 2012.

KHARISOV, B. I.; DIAS, H. V. R.; KHARISSOVA, O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 270, n. 45, p. 26723–26726, nov. 2014.

KIM, D.; LEE, N.; PARK, M.; KIM, B. H.; AN, K.; HYEON, T. Synthesis of Uniform Ferrimagnetic Magnetite Nanocubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 2, p. 454–455, 2009.

KOZAKOVA, Z.; KURITKA, N. KAZANTSEVA, E.; BABAYAN, V.; PASTOREK, M.; MACHOVSKY, M.; BAZANT, P.; SAHA, P. The formation mechanism of iron oxide nanoparticles within the microwave-assisted solvothermal synthesis and its correlation with the structural and magnetic properties. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 48, p. 21099–21108, 2015.

KUMAR, P. V.; SHORT, M. P.; YIP, S.; YILDIZ, B.; GROSSMAN, J. C. High Surface Reactivity and Water Adsorption on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 11, p. 5678–5683, 21 mar. 2013.

KURTAN, U.; ERDEMI, H.; BAYKAL, A.; GÜNGÜNES, H. Synthesis and magneto-electrical properties of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Co, Zn) nanoparticles by oleylamine route. **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 13350–13358, set. 2016.

LI, D., WANG, C.; TRIPKOVIC, D.; SUN, S.; MARKOVIC, N. M.; STAMENKOVIC, V. R. Surfactant Removal for Colloidal Nanoparticles from Solution Synthesis: The Effect on Catalytic Performance. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 7, p. 1358–1362, 6 jul. 2012.

LIU, Y.; FU, Q.; STEPHANOPOULOS, M. F. Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 241–246, 1 set. 2004.

LOPES-MORIYAMA, A. L. **Elaboração de pós de ferrita de cobalto, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Nanoestruturados e hierarquizados: influência da morfologia sobre a detecção e oxidação catalítica de gases poluentes.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte et Université de Toulon, 2014.

LOPES-MORIYAMA, A. L.; MADIGOU, V.; PEREIRA DE SOUZA, C.; LEROUX, Ch. Controlled synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-octahedra. **Powder Technology**, v. 256, p. 482–489, abr. 2014.

LU, L. T.; DUNG, N. T.; TUNG, L. D.; THANH, C. T.; QUY, O. K.; CHUC, N. V.; MAENOSONO, S.; THANH, N. T. K. Synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles with controlled morphology, monodispersity and composition: the influence of solvent, surfactant, reductant and synthetic conditions. **Nanoscale**, v. 7, n. 46, p. 19596–19610, 2015.

MAITI, D.; SUJATHA DEVI, P. Selective formation of iron oxide and oxyhydroxide nanoparticles at room temperature: Critical role of concentration of ferric nitrate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 154, p. 144–151, mar. 2015.

MAITY, D.; DING, J.; XUE, J.M. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition: time, temperature, surfactant and solvent effects. **Functional Materials Letters**, v. 1, n. 3, p. 189–193, 2008.

MOHAPATRA, S.; ROUT, S. R.; PANDA, A. B. One-pot synthesis of uniform and spherically assembled functionalized  $MFe_2O_4$  ( $M=Co, Mn, Ni$ ) nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1–3, p. 453–460, jul. 2011.

MOUNTAPMBEME KOUOTOU, P.; VIEKER, H.; TIAN, Z. Y.; TCHOUA NGAMOU, P. H.; EL KASMI, A.; GOLZHAUSER, A.; KOHSE-HOINGHAUS, K. Structure–activity relation of spinel-type Co–Fe oxides for low-temperature CO oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 9, p. 3359, 18 jun. 2014.

MOURDIKOU DIS, S.; LIZ-MARZÁN, L. M. Oleylamine in nanoparticle synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 9, p. 1465–1476, 2013.

MUKHERJEE, K.; MAJUMDER, S. B. Analyses of response and recovery kinetics of zinc ferrite as hydrogen gas sensor. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 6, 2009.

NASERI, M. G.; SAION, E. B.; SETAYESHI, S. The effects and roles of PVP on the phase composition, morphology and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by thermal treatment method. **Fibers and Polymers**, v. 13, n. 7, p. 831–836, 30 set. 2012.

NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; PINNA, N.; NERI, G. Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: Formation mechanisms and applications. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 33, n. 2–4, p. 59–70, jan. 2005.

O'BRIEN, C. J.; RÁK, Z.; BRENNER, D. W. Calculated Stability and Structure of Nickel Ferrite Crystal Surfaces in Hydrothermal Environments. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 10, p. 5414–5423, 13 mar. 2014.

PINNA, N. The “benzyl alcohol route”: an elegant approach towards organic–inorganic hybrid nanomaterials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 27, p. 2769–2774, 2007.

REDDY, M. P.; MOHAMED, A. M. A.; ZHOU, X. B.; DU, S.; HUANG, Q. A facile hydrothermal synthesis, characterization and magnetic properties of mesoporous  $CoFe_2O_4$  nanospheres. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 388, p. 40–44, ago. 2015.

SINGH, I.; BEDI, R. K. Surfactant-assisted synthesis, characterizations, and room temperature ammonia sensing mechanism of nanocrystalline CuO. **Solid State Sciences**, v. 13,



n. 11, p. 2011–2018, nov. 2011.

SIVAKUMAR, M.; KANAGESAN, S.; UMAPATHY, V.; BABU, R. S.; NITHIYANANTHAM, S. Study of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles synthesized with various concentrations of PVP polymer. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 26, n. 3, p. 725–731, 2013.

SONG, L.; YAN, C.; ZHANG, W.; WU, H.; JIA, Z.; MA, M.; XIE, J.; GU, N.; ZHANG, Y. Influence of Reaction Solvent on Crystallinity and Magnetic Properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Synthesized by Thermal Decomposition. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.

ŠUTKA, A.; GROSS, K. A. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 222, p. 95–105, jan. 2016.

THOMAS, J.; THOMAS, N.; GIRGSDIES, F.; BEHERNS, M.; HUANG, X.; SUDHEESH, V. D.; SEBASTIAN, V. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by constant pH co-precipitation and their high catalytic activity in CO oxidation. **New J. Chem.**, v. 41, n. 15, p. 7356–7363, 2017.

VADIVEL, M.; BABU, R.; ARIVANANDHAN, M.; RAMAMURTHI, K.; HAYAKAWA, Y. Role of SDS surfactant concentrations on the structural, morphological, dielectric and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 5, n. 34, p. 27060–27068, 2015.

WANG, C.; YIN, L.; ZHANG, L.; XIANG, D.; GAO, R. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. **Sensors**, v. 10, n. 3, p. 2088–2106, 15 mar. 2010.

XIANGFENG, C. ; DONGLI, J. ; YU, G. ; CHENMOU, Z. Ethanol gas sensor based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nano-crystallines prepared by hydrothermal method. **Sensors and Actuators B**, v. 120, n. 1, p. 177–181, dez. 2006.

XIANGFENG, C.; DONGLI, J.; CHENMOU, Z. The preparation and gas-sensing properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanocubes and nanorods. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 123, n. 2, p. 793–797, maio 2007.

XIAO, H.; ZHIQIANG, F.; CHEN, K.; LONG, Q.; DENG, Y.; XIE, K. Preparation of broccoli-like ferromagnetic cobalt microstructures with superior coercivity via an aqueous reduction strategy. **RSC Adv.**, v. 6, n. 70, p. 66152–66160, 2016.

XU, X.-L.; CHEN, Z.-H.; CHEN, W.-K.; LI, J.-Q. Bulk and surface properties of spinel

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by density functional calculations. **Surface Science**, v. 603, n. 4, p. 653–658, fev. 2009.

YAN, D. ; HU, M. ; LI, S. ; LIANG, J. ; WU, Y. ; MA, S. Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and their enhanced gas sensing to NO<sub>2</sub> at room temperature. **Electrochimica Acta**, v. 115, n. 45, p. 297–305, jan. 2014

YANG, W.; GAO, Z.; MA, J.; WANG, J.; WANG, B.; LIU, L. Effects of solvent on the morphology of nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its application for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 378–385, dez. 2013.

YANG, W.; YU, Y.; WANG, L.; YANG, C.; LI, H. Controlled synthesis and assembly into anisotropic arrays of magnetic cobalt-substituted magnetite nanocubes. **Nanoscale**, v. 7, p. 2877–2882, 2015.

YOU, H.; FANG, J. Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: A new story beyond the LaMer curve. **Nano Today**, 2016.

YU, Y.; MENDONZA-GARCIA, A.; NING, B.; SUN, S. Cobalt-substituted magnetite nanoparticles and their assembly into ferrimagnetic nanoparticle arrays. **Advanced Materials**, v. 25, n. 22, p. 3090–3094, 2013.

YÜZER, H.; KARA, M.; SABAH, E.; ÇELİK, M. S. Contribution of cobalt ion precipitation to adsorption in ion exchange dominant systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 33–37, fev. 2008.

ZHAO, D.; WU, X.; GUAN, H.; HAN, E. Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 42, n. 2, p. 226–233, set. 2007.

ZHAO, L.; ZHANG, H.; XING, Y.; SONG, S.; YU, S.; SHI, W.; GUO, X.; YANG, J.; LEI, Y.; CAO, F. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 2, p. 245–252, fev. 2008.

ZHAO, S. ; SHEN, Y. ; ZHOU, P. ; ZHANG, J. ; ZHANG, W. ; CHEN, X. ; WEI, D. ; FANG, P. ; SHEN, Y. Highly selective NO<sub>2</sub> sensor based on p -type nanocrystalline NiO thin films prepared by sol–gel dip coating. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 753–759, jan. 2018.

# Liste des Figures

## CHAPITRE I

### Synthèse et caractérisation de nanoparticules de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Figure 1.1 : Paramètres de la synthèse hydrothermale de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	9
Figure 1.2 : Paramètres de synthèse solvothermale de $\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$ . .....	10
Figure 1.3 : Paramètres de synthèse de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ avec des précurseurs acétylacétonates. ....	11
Figure 1.4 : Paramètres de synthèse de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ par décomposition thermique.....	12
Figure 1.5 : Diagramme de diffraction de rayons X des poudres de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtenues par voie hydrothermale (poudres 1S1, 1S3, 1PV). Le pic de diffraction repéré par un astérisque * correspond au pic le plus intense de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . .....	17
Figure 1.6 : Diagramme de diffraction de rayons X des poudres de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ avec $x=1,5$ et $x=1,8$ , obtenues par voie hydrothermale. Les pics de diffraction repérés par un astérisque * indiquent la présence d'une deuxième phase spinelle.....	18
Figure 1.7 : Image MET de bâtonnets identifiés par diffraction électronique comme étant de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ poudre 1S3 .....	19
Figure 1.8 : Image MET de la phase secondaire $\text{Co}_3\text{O}_4$ et diffraction électronique associée de la poudre 1,8CT.....	22
Figure 1.9 : Images MET de grains de poudres $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ obtenues par voie hydrothermale avec différents surfactants. (a) poudre 1S1 (b) poudre 1PV (c) poudre 1,5CT.....	24
Figure 1.10 : Images HRTEM de nanoparticules orientées le long d'un axe de zone [110], montrant des octaèdres tronqués : (a) poudre 1S1 (b) poudre 1PV1, (c) poudre 1,5CT. ....	26
Figure 1.11 : Distribution de taille de grains pour différents échantillons (a) 1S1 (b) 1S2 (c) 1S3 (d) 1PV (e) 1,5CT.....	28
Figure 1.12 : Diagrammes de diffraction de rayons X de poudres de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ avec $x=1$ et $x=1,8$ obtenues par voie solvothermale en utilisant l'éthylène glycol comme solvant.....	31

Figure 1.13 : Image MET de la phase secondaire $\text{Co}_3\text{O}_4$ présente dans la poudre 18EG2 avec la diffraction électronique insérée. ....	32
Figure 1.14 : Image MET de l'échantillon 18EA1: nanoparticules de $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ et plaquette identifiée comme $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ....	33
Figure 1.15 : a) Image MET de grains de la poudre 18EG1 avant recuit, b) distribution de taille de grains avant recuit c) Image MET de grains de la poudre 18EG1 après recuit, d) distribution de taille de grains après recuit. ....	36
Figure 1.16 : (a) Image MET et (b) distribution de taille de grains de poudre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ synthétisées par voie solvothermale avec de l'éthylène glycol comme solvant. ....	37
Figure 1.17 : Diagramme de diffraction de rayons X de poudres de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtenues par voie solvothermale avec différents surfactants.....	38
Figure 1.18 : Images MET et distribution de taille de grains de poudres obtenues par voie solvothermale OO1 (a,b), OA1 (c,d) UD1 (e, f).....	41
Figure 1.19 : HRTEM d'un nanocube de la poudre OO1 en axe de zone [100].....	42
Figure 1.20 : Images MET et distribution de taille de grains de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtenus par voie solvothermale avec différentes proportions d'acide oléique (a,d) poudre OA2, (b,e) poudre OA3, (c,f) poudre OA4.....	44
Figure 1.21 : Image MET et distribution de taille de grains de poudre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtenue par voie solvothermale avec OLA comme surfactant (OL1). ....	46
Figure 1.22 : Images HRTEM de nanocubes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (a) orienté selon [100] (b) orienté selon [110] (c) orienté selon [111]. ....	47
Figure 1.23 : Schéma d'un cube vu en 3D et projeté en 2D suivant différentes directions cristallographiques.....	48
Figure 1.24 : Poudres de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtenus par voie solvothermale, avec différents volumes de OLA comme surfactant (a) OL2 (b) OL3 (c) OL4 (d) OL5.....	49
Figure 1.25 : Poudres de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtenues par voie solvothermale, en faisant varier le temps de réaction (a) 12h (b) 24h (c) 48h (d) 96h. ....	50
Figure 1.26 : Poudre de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtenue par voie solvothermale à 200°C pendant 24h.....	51
Figure 1.27 : Poudre de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtenue par voie solvothermale à 150°C pendant 24h.....	52

Figure 1.28 : Poudres $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ produites à $175^\circ\text{C}$ avec différentes concentrations de précurseurs(a) 0,08M (b) 0,16M (c) 0,31M (d) 0,6M .....	53
Figure 1.29 : Spectres IRTF de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ avant et après l'étape de purification par les différentes méthodes chimiques et thermique utilisées. Le spectre IRTF de l'oleylamine pure est aussi représenté.....	55
Figure 1.30 : Ferrites de cobalt obtenues par décomposition thermique des acétylacetonates (a) TD01 (b) TD03 (c) TD02 (d) TD04. ....	58
Figure 1.31 : Diffraction électronique (a) Poudre obtenue avec de l'éther dibenzyle comme solvant (b) Poudre obtenue avec de l'alcool benzylique comme solvant. ....	59

## CHAPITRE II

### Propriétés de détection et de catalyse de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Figure 2.1 : Schema du systema expérimental utilisé pour la catalyse de oxydation du CO... 63	63
Figure 2.2 : Courbe d'évolution de la conversion de CO en $\text{CO}_2$ en fonction de la température. ....	65
Figure 2.3 - Affinement Rietveld (a) OL1 (b) 1CT (c) 15CT .....	67
Figure 2.4 - Schémas de la structure spinelle , les oxygènes sont représentés en rouge, les sites tétraédriques en vert, les sites octaédriques en bleu. Les traces d'un plan (111) (a) et d'un plan (100) (b) sont indiqués.....	69
Figure 2.5 : schema du systema expérimental utilisé pour la détermination des propriétés de détection de gaz. ....	71
Figure 2.6 : Dépôt de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sur un substrat de silicium (a) vue globale (b) détail du dépôt entre les électrodes. ....	73
Figure 2.7 : Image MEB des nanoparticules déposées entre les l'électrodes, montrant un arrangement régulier de nanoparticules.....	74
Figure 2.8 : Variation de résistance du capteur lors de cycles d'injection-récupération de 10 ppm de $\text{NO}_2$ à $150^\circ\text{C}$ .....	75

Figure 2.9 : Réponse du capteur exposé à différentes concentrations de NO <sub>2</sub> à 150°C et 200°C (a) 10 ppm (b) 50 ppm.....	76
Figure 2.10 : Cinétique de détection du capteur NO <sub>2</sub> à base de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (a) 10 ppm à 150°C (b) 10 ppm à 200°C (c) 50 ppm à 150°C (d) 50 ppm à 200°C .....	79
Figure 2.11 : Courbe expérimentale et courbe modélisée de la conductance du capteur CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en présence de 10 ppm de NO <sub>2</sub> à 150°C en fonction du temps. ....	80

## Liste des Tableaux

### CHAPITRE I

#### Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

Tableau 1.1 Liste des réactifs utilisés pour la synthèse de ferrites de cobalt Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	7
Tableau 1.2 Nature et quantité de surfactant de la synthèse hydrothermale de Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	16
Tableau 1.3 Taille moyenne de cristallites de Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	19
Tableau 1.4 Les réactions chimiques et les différentes étapes de la synthèse hydrothermale de Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> . ....	21
Tableau 1.5 Tailles de cristallites des différentes poudres, mesurées à partir d'images MET .	29
Tableau 1.6 Paramètres de synthèse solvothermale pour l'obtention de Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> , avec l'éthylène glycol comme solvant .....	31
Tableau 1.7 Tailles de cristallites obtenues à partir d'images MET .....	41
Tableau 1.8 Rapports de concentration de surfactant OA/concentration de précurseur de fer	42
Tableau 1.9 Paramètres de synthèse étudiés pour l'obtention de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> par voie solvothermale en utilisant OLA comme surfactant.....	45
Tableau 1.10 Modes de vibration de la molécule d' oleylamine .....	56
Tableau 1.11- Paramètres de synthèse étudiés pour l'obtention de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à partir de la décomposition thermique d'acétylacetonates. ....	57

## CHAPITRE II

### Propriétés de détection et de catalyse de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Tableau 2.1 : Paramètre de maille et goodness fit (S) obtenue par affinement par Rietveld. ..	67
Tableau 2.2 Rapport des intensités des pics de diffraction des rayons X pour les différentes poudres de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .....	68
Tableau 2.3 Différents distribution cationique pour la ferrite de cobalt ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) avec $x = 1$ et $x = 1,5$ .....	68
Tableau 2.4 : Sensibilité, temps de réponse et de récupération du capteur $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (OL1) exposé à différentes concentrations de $\text{NO}_2$ à différentes températures.....	77
Tableau 2.5 : Résultats de la modélisation de la réponse et de la récupération du capteur $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ en présence de 10 ppm de $\text{NO}_2$ . .....	81
Tableau 2.6 : Résultats de la modélisation de la réponse et de la récupération du capteur $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ en présence de 50 ppm de $\text{NO}_2$ . .....	81

**Indira Aritana FERNANDES DE MEDEIROS**

IM2NP, Université de Toulon/DEQ, Universidade Federal do  
Rio Grande do Norte

**Nanostructuration de ferrites de cobalt  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  :  
effets sur la catalyse et la détection des gaz  
polluants**

Différentes méthodes de synthèses ont été mises au point pour contrôler la forme et la composition des nanoparticules. L'effet de la nature et la concentration des surfactants, des solvants, la température et le temps de synthèse a également été étudié. Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission, couplée à la spectroscopie d'énergie dispersive. Des propriétés catalytiques et de détection ont été évaluées respectivement en présence de faibles concentrations de CO et de NO<sub>2</sub> dans de l'air synthétique. Des nanooctaèdres de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (  $x=1, 1,5$  et  $x = 1,8$  ) de 15-20 nm ont été produits par synthèse hydrothermale en utilisant différents surfactants (CTAB, SDS et PVP). Des nanocubes de tailles différentes de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont été produits par synthèse solvothermique en utilisant l'oléylamine comme surfactant. La poudre de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  avec  $x = 1,5$  a une activité plus élevée pour la conversion du CO que les nanooctaèdres  $x=1$ , et la conversion a lieu à plus basse température dans le cas des nanocubes. Les nanocubes présentent une sensibilité inférieure de détection au NO<sub>2</sub> à celle des nanooctaèdres, ce qui indique que les faces {111} sont plus réactives que les faces {100} dans les nanoparticules de ferrites de cobalt.

**Mot clés :** Ferrite de cobalt, nanocube, nanooctaèdres, catalyse, détection de gaz

**Nanostructuration of Cobalt Ferrites  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ :  
effects on the catalysis and detection of polluting gas**

Different synthesis methods such as hydrothermal, solvothermal and thermal decomposition were developed to control nanoparticles shape and composition. The influence of synthesis parameters such as the nature of surfactants, the solvents, temperature and time of synthesis were also investigated. The powders were characterized by X-ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy coupled with Dispersive Energy Spectroscopy. The catalytic and detection properties were evaluated in presence of CO and NO<sub>2</sub> in synthetic air.  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (  $x = 1, 1.5$  ) nanooctahedra with 15-20 nm were produced by hydrothermal synthesis using different surfactants (CTAB, SDS and PVP). Nanocubes of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  were successfully obtained by solvothermal synthesis using oleylamine as surfactant. Nanooctahedra of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  with  $x = 1.5$  have higher activity for the CO conversion than those with  $x=1$ , and the conversion starts at lower temperature for the nanocubes. The nanocubes show lower sensitivity for the detection of NO<sub>2</sub> than the nanooctahedra which indicates that the {111} faces are more reactive than the {100} ones in cobalt ferrites nanoparticles.

**Keywords :** Cobalt Ferrite, nanocube, nanooctahedrons, catalysis, gas detection