



HAL
open science

Nanoparticules de bismuth : synthèse, caractérisation et nouvelles propriétés

Roland Benoit

► **To cite this version:**

Roland Benoit. Nanoparticules de bismuth : synthèse, caractérisation et nouvelles propriétés. Chimie. Université d'Orléans, 2005. Français. NNT : 2005ORLE2082 . tel-04020784

HAL Id: tel-04020784

<https://theses.hal.science/tel-04020784>

Submitted on 12 Mar 2023

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



THÈSE
PRÉSENTÉE
À L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

Discipline : Science et ingénierie des matériaux

PAR
Roland BENOIT

**NANOPARTICULES DE BISMUTH : SYNTHÈSE,
CARACTÉRISATION ET NOUVELLES PROPRIÉTÉS**

Soutenue le : 01/12/2005, devant le jury composé de :

M-L. SABOUNGI	Directrice du CRMD, Orléans	Directeur de thèse
A. FONTAINE	Directeur scientifique adjoint SPM, CNRS	Président du jury
R. ERRE	Directeur de l'UFR, Orléans	Examineur
J. ETOURNEAU	Professeur, Université de Bordeaux	Rapporteur
M. TREGUER	Maître de conférence, Université Bordeaux	Co-encadrant
H. VAN DAMME	Professeur, ESPCI, Paris	Rapporteur

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire est le résultat d'une collaboration scientifique entre le Centre de Recherche sur la Matière Divisée et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens à remercier Jean Etourneau, directeur de l'ICMCB de m'avoir accueilli et encouragé durant ces trois années.

Je voudrais exprimer ici une reconnaissance toute particulière à Henri Van Damme, René Erre et Marie-Louise Saboungi pour leur soutien durant toutes ces années qui m'ont conduit à mon doctorat. Ils ont été pour moi des exemples et une source de motivation. Je remercie en particulier Marie-Louise Saboungi d'avoir bien voulu accepter la direction de cette thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Mona Tréguer Delapierre pour m'avoir encadré durant ces trois années de recherche. Je la remercie de ses conseils notamment dans le domaine de la synthèse radiolytique qui est la base de ce doctorat.

Mes remerciements les plus chaleureux à Alain Fontaine qui a accepté de présider ce jury et l'a animé de façon très dynamique.

Je suis particulièrement fier de l'honneur que m'ont fait les membres de mon jury en examinant mon travail, je les en remercie. Merci à Dan Meisel qui m'a accueilli dans son laboratoire à Notre Dame, Indiana, pour l'ensemble de mes travaux sur la radiolyse pulsée

Je remercie François Weill, directeur du CREMEM de Bordeaux qui a réalisé les observations de microscopie électronique en transmission. Il a toujours été présent même pour les échantillons les plus complexes. Sa disponibilité et ses compétences ont joué une part importante dans la réussite de cette thèse.

Merci à Lollita Lecren et Virginie Hornebecq qui m'ont donné la possibilité d'utiliser leurs silices mésoporeuses pour les synthèses des nanoparticules. Elles ont, elles aussi, largement contribué à cette réussite.

Une pensée toute particulière pour Jean-Paul Issi qui a pris le temps de répondre à mes multiples questions sur les semimétaux. Je le remercie de son aide très précieuse.

Enfin, je remercie les membres de l'équipe matériaux hybrides et le personnel de l'ICMCB pour leur amitié et leur aide. Je pense en particulier à Lydia Raison, Guillaume Bertrand, Stéphane Toulain et au service de diffraction des rayons X qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions. Merci à Thierry Toupance pour son aide et ses conseils dans toutes les caractérisations BET.

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE 1 : LES SEMIMETAUX. GENERALITES.....	10
1.1 Propriétés des systèmes semimétalliques massifs et confinés.....	10
1.1.1 Propriétés électroniques des semimétaux massifs.....	10
1.1.2 Propriétés des systèmes semi-métalliques à dimension réduite.....	12
1.2 Le Bismuth	14
1.3 Matériaux thermoélectriques	17
1.4 Objectifs de ce travail	21
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	23
2.1 Synthèse de nanoparticules de bismuth par voie radiolytique.....	23
2.1.1 Radiolyse de l'eau et formation des nanoparticules dans une solution aqueuse sous l'action d'un rayonnement ionisant	23
2.1.1.1 Radiolyse de l'eau	23
2.1.1.2 Etapes de la réduction	26
2.1.1.3 Avantages de la réduction radiolytique	26
2.1.2 Stabilisation des nanoparticules	27
2.1.3 Composition des solutions à irradier.....	28
2.1.4 Irradiation et détection spectroscopique.....	28
2.1.4.1 Sources continues d'irradiation	28
2.1.4.2 Cellules d'irradiation et détection spectroscopique	28
2.1.4.3 Source impulsionnelle d'électrons	29
2.1.4.4 Détection par absorption optique résolue en temps	30
2.1.4.5 Exploitation des spectres	30
2.2 Matériaux mésoporeux : supports pour la croissance de nanocristaux	32
2.2.1 Choix des matrices.	32
2.2.1.1 Silice amorphe de type SE-1010.....	33
2.2.1.2 Silice ordonnée de type MCM-41	34
2.2.2 Méthode d'imprégnation	36
2.2.2.1 Dispositif expérimental	37
2.2.2.2 Mode opératoire	38
2.3 Techniques de caractérisation des nanoparticules de bismuth.....	39
2.3.1 Mesure BET	39
2.3.2 Diffraction des rayons X.....	40
2.3.2.1 Diffraction X Bragg-Brentano $\theta / 2\theta$	40
2.3.2.2 Diffraction X de Debye Scherrer	40
2.3.3 Microscopie électronique en transmission	40
CHAPITRE 3 : SYNTHESE DE NANOPARTICULES DE BISMUTH EN SOLUTION	43
3.1 Solution initiale	43
3.1.1 Espèces chimiques présentes en solution avant réduction.....	43

3.1.2 Effet du polymère.....	46
3.2 Radiolyse de la solution	48
3.2.1 Formation des nanoparticules en fonction de la dose d'irradiation.....	51
3.2.2 Identification de l'espèce absorbant à 350 nm.....	53
3.2.2.1 Effet de la présence de l'oxygène	53
3.2.2.2 Effet du polymère sur l'espèce absorbant à 350 nm.	54
3.2.3 Effet du débit de dose sur la formation des particules	54
3.3 Etude des potentiels d'oxydoréduction	56
3.4 Conclusion.....	58
CHAPITRE 4 : ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS DE FORMATION DES NANOPARTICULES DE BISMUTH PAR RADIOLYSE PULSEE.....	60
4.1 Solution pure de perchlorate bismuth.....	60
4.1.1 Spectre transitoire à l'échelle de la nanoseconde.....	60
4.1.2 Spectres transitoires à l'échelle de la microseconde	63
4.1.2.1 Cas de N ₂ O	64
4.1.2.2 Cas du tertiobutanol	64
4.1.2.3 Spectres des espèces transitoires.....	65
4.1.3 Constante de vitesse de formation des espèces transitoires.....	66
4.1.3.1 Formation de l'espèce oxydée «Bi(OH) ³⁺ »	66
4.1.3.2 Formation de l'espèce chimique «Bi ²⁺ »	68
4.1.4 Signaux à temps long de déclin des espèces chimiques Bi ²⁺ et Bi(OH) ³⁺	69
4.1.5 Influence du pH.....	70
4.1.5.1 Spectres d'absorption des espèces transitoires à pH=5.....	70
4.1.5.2 Formation des espèces chimiques «Bi ²⁺ » et «Bi(OH) ³⁺ ».....	71
4.1.5.3 Déclin des espèces chimiques «Bi ²⁺ » et «Bi(OH) ³⁺ ».....	72
4.1.5.4 Déclin de l'espèce «Bi ²⁺ » en présence de 2-propanol.....	73
4.1.6 Bilan des mécanismes réactionnels.....	73
4.2 Solution de perchlorate de bismuth en présence de polyacrylate	75
4.2.1 Radiolyse pulsée de solutions de polyacrylate seul	75
4.2.2 Solutions de perchlorate de bismuth en présence de polyacrylate.....	75
4.2.2.1 Cas du tertiobutanol	75
4.2.2.2 Cas du protoxyde d'azote	77
4.2.3 Bilan des mécanismes réactionnels.....	78
4.3 Discussion	79
CHAPITRE 5 : FORMATION DE RESEAUX DE NANOPARTICULES DE BISMUTH	81
5.1 Introduction et objectifs	81
5.1.1 Matériaux mésoporeux pour la synthèse de nanoparticules	81
5.1.2 Etat de l'art	81
5.1.2.1 Imprégnation du solide mésoporeux par des cations métalliques.....	82

5.1.2.2 Réduction du sel métallique <i>in situ</i>	82
5.1.3 Objectif.....	83
5.2 Réduction <i>in situ</i> du sel de bismuth.....	84
5.2.1 Principe	84
5.2.2 Adsorption du sel de bismuth à la surface des pores	84
5.2.3 Irradiation de la silice mésoporeuse imprégnée.....	86
5.3 Caractérisation des silices imprégnées	87
5.3.1 Caractérisation par BET	87
5.3.2 Cristallinité des particules : diffraction de rayons X.....	88
5.3.3 Microscopie électronique en transmission	90
5.3.4 Microscopie électronique en transmission haute résolution.....	94
5.4 Conclusion	96
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	98
ANNEXE	101
BIBLIOGRAPHIE	105

Introduction générale

Les propriétés physiques d'un solide homogène sont généralement associées à des longueurs caractéristiques, de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres, telles que la longueur d'onde de Debye pour les modes de vibration ou de Fermi pour les états électroniques, le libre parcours moyen pour le mouvement électronique, la longueur d'écrantage ou de délocalisation des charges. Toutes ces longueurs reflètent dans leur ensemble la diversité des contraintes intrinsèques que la structure et, ou la composition du matériau imposent aux charges.

Lorsque la taille d'un objet devient nettement inférieure à l'une de ces longueurs, les conditions aux limites imposées par sa surface interviennent et un nouveau matériau émerge avec des propriétés souvent différentes de celles du milieu massif. Le confinement introduit une modification de la structure ainsi que des propriétés électroniques et vibrationnelles. Elles dépendent alors de sa taille, de sa forme (nouvelles conditions aux limites), et de son environnement local. De nouveaux effets apparaissent dans le domaine nanométrique et sont fonction des caractéristiques propres de l'objet (quantification des niveaux électroniques et vibrationnels, interaction entre ces états confinés, résonance électronique), ainsi que de son couplage avec son environnement (transfert de charge et d'énergie à l'interface). Pour les systèmes semi-métalliques, le changement le plus spectaculaire concerne la modification des propriétés électroniques. Les agrégats semi-métalliques ou les matériaux nanostructurés formés par un ensemble de nano-objets dispersés sur une surface ou dans une matrice possèdent ainsi des propriétés physico-chimiques spécifiques qui sont modifiables et éventuellement contrôlable pour répondre à une fonction donnée. Ils sont ainsi très prometteurs pour de nombreuses applications technologiques, notamment dans le domaine thermoélectrique, électronique et de l'enregistrement magnétique.

Néanmoins, l'exploitation et l'utilisation de ces objets semi-métalliques restent très limitées en raison de la grande difficulté à les élaborer et à les stabiliser, sous forme nanométrique, sur de longues périodes. Leur extrême réactivité, notamment avec l'oxygène, exige des conditions de synthèse très contraignantes (ultra vide, implantation ionique...). Un aspect important de ce travail de thèse a consisté à mettre au point une méthode de synthèse pour réaliser des nanoparticules semi-métalliques stables. Nous avons choisi ici un système semi-métallique particulier : le bismuth. L'élaboration de matériaux à base de nanoparticules de bismuth suscite en effet un intérêt grandissant, notamment pour les applications en thermoélectrique du fait de leurs propriétés électroniques spécifiques. Des modèles basés sur les calculs de structure de bande ¹ prédisent en effet qu'un réseau périodique à deux ou trois dimensions de nanoparticules de bismuth est susceptible de posséder un facteur de mérite égal ou supérieur à trois. A partir de cette limite, les applications de réfrigération et de thermoélectricité deviennent rentables. Ainsi, dans le cadre de ce travail, des nanoparticules de bismuth ont été élaborées par voie radiolytique. Le développement de cette technique de synthèse a permis ces dernières années d'élaborer sous forme colloïdale des systèmes mono et bimétalliques qui étaient jusqu'alors impossible de synthétiser. L'objet de ce travail est double : il s'agit de (i) d'élaborer et de stabiliser des nanoparticules de bismuth en phase condensée sur de longues périodes afin d'examiner d'un point de vue fondamental les effets de taille sur leurs propriétés physico-chimiques et (ii) de réaliser des réseaux périodiques de ces nanoparticules en vue d'applications pour des dispositifs thermoélectriques.

Le Chapitre 1 rassemble les considérations générales et théoriques concernant les propriétés électroniques de semimétaux et aborde leur modification par le confinement. Comme pour les semi-conducteurs, la discrétisation des niveaux d'énergie a des conséquences drastiques sur les propriétés électroniques des semimétaux.

Dans le Chapitre 2, nous exposerons l'ensemble des techniques de synthèse et de caractérisation des nanoparticules de bismuth, en solution ou au sein de matériaux mésoporeux structurés, que nous avons utilisés dans ce travail. La technique et les avantages de la technique de synthèse par voie radiolytique seront discutés et comparés aux autres méthodes. Nous évoquerons également les caractéristiques de l'ensemble des échantillons sur lesquels nous avons mené nos études.

Le Chapitre 3 est consacré à l'étude des particules de bismuth en solution. Après avoir mis en évidence les différents précurseurs permettant d'élaborer les nanoparticules de bismuth en solution, nous présenterons les propriétés optiques et électrochimiques de ces nano-objets.

Dans le chapitre 4, nous étudierons leur mécanisme de formation par radiolyse pulsée. Cette technique, délivrant des impulsions de quelques nanosecondes, couplée à un système de détection par spectrophotométrie d'absorption résolue en temps, permet de suivre les différentes étapes de formation des nanoparticules en solution.

Le chapitre 5 décrit une méthode nouvelle et originale d'élaboration des réseaux structurés de nanoparticules dans des matériaux mésoporeux. Nous présenterons les principes de cette méthode permettant de faire croître *in situ* les nanoparticules ainsi que les résultats obtenus dans le cas de bismuth.

Chapitre 1 : Les semimétaux. Généralités.

Les propriétés physico-chimiques des semimétaux à l'état massif ont été largement étudiées et reliées aux caractéristiques électroniques². En revanche, les études de ces objets à l'état extrêmement divisé sont plus rares compte tenu de leur difficulté d'élaboration et de stabilisation. Les recherches sur ces objets sont motivées tout d'abord par le problème fondamental de la description des effets de taille sur les semimétaux, ainsi que par l'étude des effets collectifs dans les assemblages de nanoparticules. Mais une autre raison provient des applications de ces nanomatériaux pour la réalisation de dispositifs thermoélectriques. Nous allons donc commencer par résumer un certain nombre d'acquis utiles à connaître concernant les semimétaux, en particulier le bismuth, pour situer la contribution de nos recherches. Nous présenterons ensuite brièvement le principe de fonctionnement des matériaux thermoélectriques et l'intérêt d'utiliser des matériaux mésoporeux structurés pour la croissance des nanoparticules. Les objectifs de notre étude sont présentés en fin de chapitre.

1.1 Propriétés des systèmes semimétalliques massifs et confinés

1.1.1 Propriétés électroniques des semimétaux massifs

L'appellation semimétal désigne les solides dont les propriétés se situent entre les métaux et les semi-conducteurs. La distinction entre les métaux et les semimétaux est d'ordre quantitatif. C'est la densité d'électron libre, ou le recouvrement éventuel des bandes d'énergie qui les différencie, celles-ci étant toujours faibles dans les semimétaux. Dans les semimétaux, il y a souvent un recouvrement des bandes de valence et de conduction. Celui-ci n'est que de quelques dixièmes d'électron-volts. Les électrons quittent ainsi facilement le sommet de la bande de valence pour occuper des niveaux de plus faible énergie au bas de la bande de conduction. A chaque électron présent dans la bande de conduction, correspond un trou dans la bande de valence. Par conséquent, dans ces matériaux, il existe deux types de porteurs de charge égaux en nombre (n et p). L'espace qui sépare ces deux bandes est appelé gap ou lacune. Dans le cas des semimétaux, il peut prendre des valeurs nulles et même négatives. La figure 1.1 donne une représentation schématique du recouvrement de ces deux bandes de plus haute énergie.

D'un point de vue physique, ce recouvrement a pour origine un important couplage spin-orbite lié à une distorsion de la maille rhomboédrique $A7$ et une diminution de l'angle α initialement égale à 60° (cf. figure a, tableau 1.1). Ainsi dans le groupe VB du tableau périodique, pour l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, on observe une relation directe entre la déformation de la structure rhomboédrique et la valeur du gap. Le tableau 1.1 compare ces valeurs pour ces trois éléments et donne une représentation de la maille cristalline rhomboédrique.

La structure rhomboédrique avec deux atomes par maille peut aussi être décrite comme une structure hexagonale avec six atomes par maille.

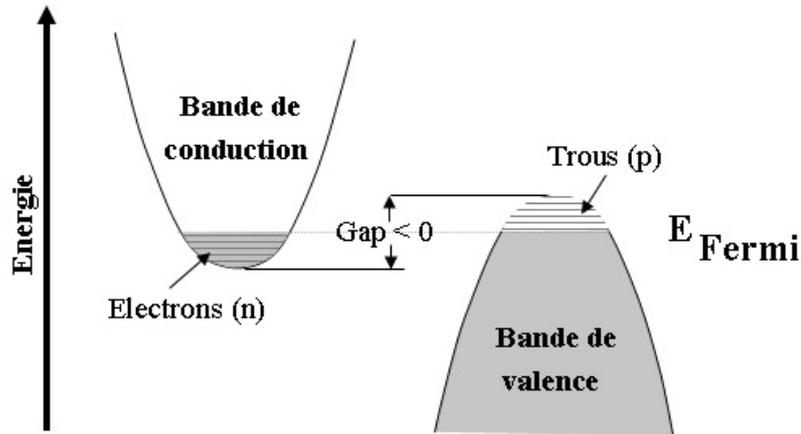


Figure 1.1 : Représentation schématique des bandes de valence et de conduction dans un semimétal où il existe deux types de porteurs de charges ($n=p$)

Semi-métal	Valeur du gap d'énergie entre les bandes de valence et de conduction	Valeur de l'angle α pour une structure rhomboédrique distordue	
Arsenic	- 540 meV		54°10'
Antimoine	- 180 meV		57°6'
Bismuth	- 40 meV		57°35'

Tableau 1.1 : Comparaison du gap d'énergie E_g et de l'angle α pour l'arsenic, l'antimoine et le bismuth : a) représentation de la structure cristalline du bismuth selon une maille rhomboédrique distordue caractérisée par une diminution de l'angle α ou une maille hexagonale ($a=b \neq c$)

Au fur et à mesure que le recouvrement des bandes de valence et de conduction diminue ($540 \rightarrow 40$ meV), la densité des porteurs au voisinage du zéro absolu diminue et confère au matériau un comportement de moins en moins métallique^{3,4}. Ainsi, le bismuth a un comportement "moins" métallique que l'arsenic. Par ailleurs, les semimétaux, de façon générale présentent un nombre de porteurs de charge intermédiaire entre les métaux et les semi-conducteurs. Le nombre de porteurs dans un semimétal est 10^6 fois plus faible que dans un métal et à peine supérieur à celui d'un semi-conducteur dopé. La figure 1.2 présente l'évolution du nombre de porteurs en fonction de la nature de l'élément.

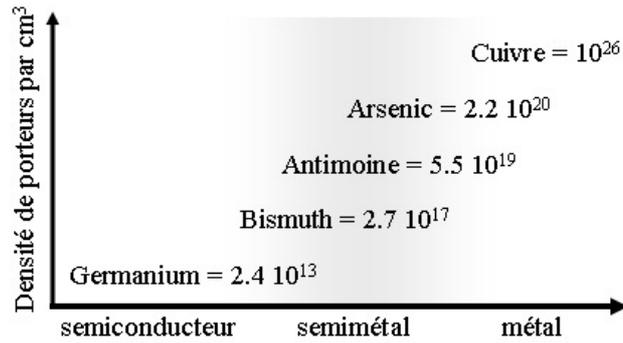


Figure 1.2 : Evolution du nombre de porteurs en fonction de la nature de l'élément

Une des conséquences de la distorsion de la maille cristalline est l'apparition d'une surface de Fermi anisotrope. Dans ce cas, la masse effective des porteurs de charges est exprimée sous forme de tenseurs et peut varier de deux ordres de grandeur selon l'axe considéré. Le tableau 1.2. rassemble quelques valeurs de masses effectives de paire (e^- - trou) pour l'arsenic, l'antimoine et le bismuth. Ces valeurs dépendent fortement de la pureté intrinsèque des éléments.

Semi-métal	Electrons			Trous		
	m_1	m_2	m_3	m_1	m_2	m_3
Arsenic	0.135	1.52	0.127	0.106	1.56	0.089
Antimoine	0.093	1.14	0.088	0.068	0.92	0.05
Bismuth	0.0012	0.226	0.0023	0.064	0.064	0.69

Tableau 1.2 : Composantes des tenseurs des masses effectives m^* suivant les axes principaux de la surface de Fermi, exprimées en fonction de la masse de l'électron $m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg

La mobilité et le libre parcours moyen des porteurs sont affectés par ces grandeurs. Dans le cas des semimétaux, ces valeurs sont particulièrement élevées. A titre d'exemple, à 77 K, pour le bismuth, la mobilité de l'électron est de deux ordres de grandeur plus élevée que celle d'un semi-conducteur classique tel que le silicium: $\mu_{Bi} \cong 25 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $\mu_{Si} \cong 0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De même, à cette température, le libre parcours moyen de l'électron peut atteindre quelques dizaines de micromètres.

Les propriétés de transport responsables entre autre de la conduction électrique et thermique, sont dépendantes de la température et de la taille de l'échantillon. Pour les semimétaux et plus particulièrement pour le bismuth, les effets de basse dimensionnalité, sont observables dès le micromètre, ce qui fait de ces éléments d'excellents candidats pour l'étude des propriétés électroniques.

1.1.2 Propriétés des systèmes semi-métalliques à dimension réduite

Les grandeurs physiques telles que la longueur de Fermi pour les états électroniques, la longueur de Debye pour les modes de vibration, le libre parcours moyen, traduisent des contraintes intrinsèques que la structure et la composition imposent aux charges. Lorsque la taille d'un objet est bien plus grande que ces longueurs, les conditions aux limites à sa surface

sont négligeables. Ses propriétés peuvent être décrites par une approche de physique du solide (milieu infini et périodicité du cristal). Cependant, lorsque la taille d'un objet devient bien inférieure à ces grandeurs physiques généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les semimétalliques, les propriétés de cet objet sont fortement altérées par le confinement et l'augmentation du couplage avec l'environnement. À cette échelle, un des phénomènes les plus remarquables est la discrétisation des énergies des niveaux électroniques imposée par les lois de la mécanique quantique. Ces effets sont ressentis en réduisant les dimensions de l'objet dans les trois directions de l'espace (confinement 0D) mais également lors d'une réduction de dimensionnalité (3D \rightarrow 2D \rightarrow 1D). Dans un confinement 2D (en couches minces), les électrons ne se déplacent plus que dans deux au lieu des trois dimensions. Si une réduction supplémentaire de dimension est opérée (fil quantique 1D), leur degré de liberté est à nouveau réduit et les électrons sont contraints de se déplacer dans une seule direction. La figure 1.3 illustre ces phénomènes. Un confinement 2D ou 1D peut ainsi être utilisé pour des matériaux dont la surface de Fermi est ellipsoïdale afin d'augmenter la conductivité électronique selon une direction donnée. Le confinement quantique change également la densité d'état au niveau de Fermi. Dans le cas des matériaux semi-métalliques, le confinement 0D offre une densité d'état au niveau de Fermi supérieure à celle du matériau massif ⁶.

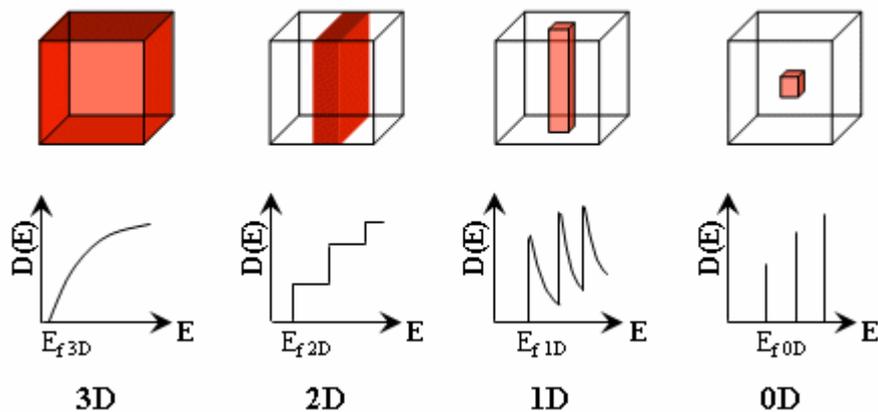


Figure 1.3 : *Illustration de la variation des densités d'état en fonction de l'énergie pour différents types de confinements*

Pour les semimétaux, le confinement quantique l'apparition d'un gap électronique. Cette évolution est schématiquement représentée dans la figure 1.4. Le système initialement semi-métallique adopte ainsi un comportement de semi-conducteur. La notation SMSC (SemiMétal – SemiConducteur) est souvent utilisée pour désigner cette transition. Ces effets deviennent visibles dès que la taille des semimétaux devient inférieure au rayon de Bohr (exciton) des porteurs, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. La limite est assujettie à la nature du semimétal et varie en fonction de l'élément ou du composé. Sa mise en évidence et les premières interprétations en termes de confinement datent du début des années soixante ⁷.

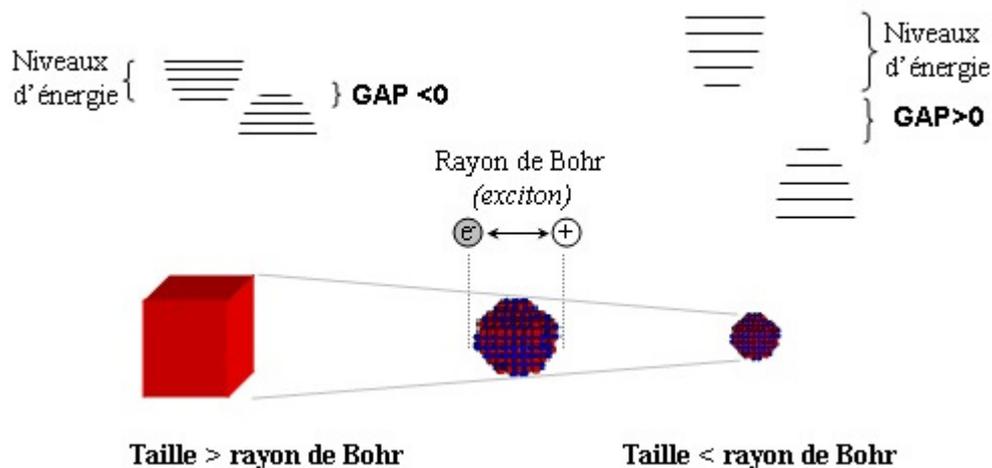


Figure 1.4 : Représentation schématique de l'évolution de la structure de bandes en fonction de la taille du matériau

La validation de ces modèles pour les semimétaux a suscité de nombreux travaux. La confrontation avec les résultats expérimentaux est néanmoins rendue délicate compte-tenu de la difficulté d'élaborer des échantillons de particules de taille et de forme contrôlées, ainsi que suffisamment monodisperses pour que l'élargissement inhomogène des transitions ne soit pas affecté. Les premières couches minces de quelques micromètres d'épaisseur datent des années soixante et ont été élaborées sous vide (confinement 2D) ⁸. À la suite des premiers résultats obtenus, l'évolution des technologies a permis d'observer ces phénomènes également sur des nanofils ou des particules colloïdales. Il a été montré que la transition SMSC pour ces éléments à maille hexagonale dépendait fortement de l'orientation du cristal. Pour l'arsenic ⁹, l'antimoine ¹⁰ et le bismuth ¹¹ confinés selon l'axe [111], les valeurs de cette transition SMSC sont respectivement 40 nm ; 45 nm et 50 nm ¹² à T = 300K.

Parallèlement à l'apparition d'un gap énergétique, le nombre de porteurs de charge diminue. L'égalité initiale entre n et p est modifiée et devient favorable aux porteurs n ou p selon l'élément et le type de confinement considérés. Ainsi, le bismuth confiné sous forme de film mince ¹³ est un semiconducteur de type n, alors que les nanofils de bismuth sont de type p ¹⁴. La nature des porteurs en fonction de la taille du matériau est encore aujourd'hui, dans le cas du bismuth, l'objet de nombreuses recherches. Dans ce qui suit, nous allons nous consacrer au bismuth qui a été choisi comme le sujet de ce mémoire.

1.2 Le Bismuth

Le bismuth se situe à la 83^{ème} place du tableau périodique de Mendeleïev. Il est le plus semi-métallique des éléments du groupe VB. C'est un métal blanc comme l'argent, qui possède une faible conductivité électrique ($0,935 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$) et thermique ($0,0787 \text{ W.cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). A l'état massif, il a la particularité de ne pas présenter de phase amorphe, c'est aussi l'élément le plus diamagnétique de la classification périodique. Ses grandeurs physiques caractéristiques (grande mobilité des électrons, libre parcours moyen des électrons et masse effective des électrons) sont à l'origine de l'amplification de nombreux phénomènes de transports. Par exemple, le bismuth est à la base des découvertes des effets Hall, Nernst et Ettingshausen. Il a été l'un des premiers éléments utilisé pour l'étude des effets du dopage. Il est enfin à l'origine de la découverte de l'effet thermoélectrique, en 1832, par le physicien allemand Thomas Seebeck, aussi appelé effet Seebeck.

En outre, cet élément présente des propriétés exceptionnelles dans les domaines de la magnétorésistance (effet Hall et diamagnétisme) et de la thermoélectricité couplée à un champ magnétique.

La température de fusion du bismuth est relativement faible (271°C) et sa pression de vapeur faible ($6.27 \cdot 10^{-4}$ Pa à 544K). À l'état massif et à température ordinaire, il est très résistant aux attaques de l'air ou de l'eau. C'est pourquoi il est utilisé en tant que fusible ou comme additif pour renforcer l'étanchéité des alliages.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le bismuth cristallise en système hexagonal. A température ambiante, un léger recouvrement de 40 meV de ses bandes de conduction et de valence est observé. Ce faible recouvrement favorise une grande mobilité de ces porteurs avec des masses effectives parmi les plus faibles de la classification périodique et qui peuvent atteindre $0.001 m_0$ dans certaines directions. Cette mobilité est d'autant plus importante que les interactions électron-phonon sont faibles. Leur libre parcours moyen atteint plusieurs centaines de micromètres à 4K¹⁵, soit 10 à 100 fois plus que la plupart des métaux.

Depuis quelques années, une attention particulière a été portée à l'étude des propriétés du bismuth à l'état confiné, car cet élément est susceptible de devenir l'un des matériaux les plus performants dans l'industrie thermoélectrique. De nombreux calculs de chimie quantique¹⁶⁻¹⁸ ont accompagné les travaux expérimentaux effectués sur des matériaux à base de bismuth confiné dans une ou plusieurs directions de l'espace^{5,11,19}.

Ces études ont permis de mettre en évidence l'influence de la taille sur les propriétés du bismuth.

Le premier changement intervient bien avant que les effets de la quantification ne se manifestent. Dans un cristal, lorsque la taille du matériau devient inférieure au libre parcours moyen de l'électron (quelques centaines de micromètres) et que les interactions électron-phonon deviennent rares (température < 5K), le transport des électrons passe d'un mode diffus à un mode balistique. Les électrons peuvent se déplacer à l'intérieur du matériau sans choc inélastique et conservent leur cohérence de phase électronique. Ils ne sont alors réfléchis que par la surface du cristal. La résistivité diminue²⁰ et peut tendre vers 0 (indépendamment des phénomènes de supraconductivité).

Les effets quantiques de taille se manifestent lorsque les dimensions de l'échantillon deviennent comparables à la longueur d'onde de De Broglie (longueur d'onde des électrons au niveau de Fermi). Dans les semimétaux cette longueur d'onde est définie par la relation :

$$l = 2\hbar / \sqrt{2m^* E_g} \quad (\text{relation 1.1})$$

où m^* est la masse effective de l'électron et E_g le gap énergétique

Par exemple, selon l'axe trigonal C3 avec une masse effective $m^*=0.0023 m_0$ et un gap $E_g = 400$ meV, ces modifications apparaissent à partir de 55 nm

A ce moment, les bandes ne peuvent plus être considérées comme un continuum, mais comme des niveaux discrets d'énergie. Certaines propriétés, comme la conductivité électrique, ont alors une allure oscillatoire en fonction de la dimension de l'échantillon. Si la taille de l'échantillon est inférieure à la longueur moyenne des collisions inélastiques électron-phonon et ceci pour des températures comprises entre 4 et 300 K, la conductivité de l'échantillon est reliée directement à la probabilité quantique de transmission des électrons à travers le potentiel global de l'échantillon.

En dessous de 10 nm, la structure de la maille commence à se modifier. Le rapport c/a de la hauteur sur la base du système hexagonal diminue, et peut entraîner l'apparition localisée d'une structure cristalline cubique^{21,22}. Dans ces conditions, les propriétés de transport électrique deviennent isotropes compte tenu de la symétrie de la surface de Fermi. Les évolutions de cette structure pour des tailles plus petites restent assez mal définies. Cependant,

il semble que pour une taille inférieure à 4nm, le bismuth évolue vers une structure amorphe^{23,24}, réduisant à priori les propriétés de conduction.

A l'état massif, le bismuth est également connu pour ses propriétés de magnétorésistance. La magnétorésistance d'un matériau est caractérisée par la variation de sa résistance électrique lors de l'application d'un champ magnétique externe. Ces propriétés de magnétorésistance ont été mises en évidence par Kapitza, et al. en 1928²⁵ et revues par Yang, F.Y. et al en 1999²⁶. De récents travaux montrent que les propriétés de magnétorésistance du bismuth peuvent être amplifiées par une diminution de taille du matériau. Cho, et al. ont ainsi observé une amplification de la magnétorésistance par un facteur 3 à température ambiante et jusqu'à 2560 fois à 5 K²⁷. Ces résultats sont liés à l'augmentation du libre parcours moyen des électrons et des trous dans le monocristal étudié d'une taille de 80 um. Cependant à l'inverse, Hererrmans, et al. ont observé une diminution de la magnétorésistance pour des nanofils de taille inférieure au rayon de Bohr.

En résumé, le confinement 2D améliore les propriétés de magnétorésistance du bismuth. L'application d'un champ magnétique sur des matériaux thermoélectriques augmente le coefficient Seebeck, en amplifiant la différence de propagation des porteurs de charges positives et négative. Cependant, lorsque la réduction de taille atteint le rayon de Bohr, et que la transition SMSC apparaît, il faut souligner que ces propriétés deviennent moins importantes, en particuliers dans un confinement de type 1D ou 0D.

Plusieurs voies de synthèse de nanoparticules de bismuth ont été développées depuis une vingtaine d'années. On distingue les voies « top down » des voies « bottom up ». Les voies « top down » sont essentiellement basées sur des techniques de dépôts sous vide opérant éventuellement sous atmosphère contrôlée. Par exemple, Merkulov, et al.²⁸ et Tanaka, et al.²⁹ ont élaboré sous ultravide, des nanoparticules de bismuth de dimension comprise entre 4 et 9 nm respectivement par des techniques de pulvérisation cathodique sur support ou de croissance par épitaxie (Molecular Beam Epitaxy). Par condensation de vapeur de bismuth, des nanoparticules de 9 nm ont également été générées dans un flux gazeux *in situ*^{22,23}. Des nanofils de bismuth ont par ailleurs été réalisés en utilisant des matériaux mésoporeux à nanopores cylindriques comme matrices¹⁵. Ces approches présentent l'avantage d'élaborer des nano-objets « nus » (sans stabilisant en interaction avec leur surface), ce qui facilite les études des phénomènes d'effet collectif. Cependant, ces méthodes entraînent un certain nombre d'inconvénients : les particules formées sont instables (sensibles à l'oxydation), le coût des techniques de synthèse est non négligeable, et ces approches sont actuellement non industrialisables car elles ne permettent pas de produire ces objets en grande quantité.

Les approches « bottom up » sont plus simples d'accès et plus proches des contraintes industrielles. Contrairement aux voies physiques, les approches « bottom up » sont basées sur l'agrégation de molécules ou d'atomes semi-métalliques. Elles reposent sur la réduction d'un sel semi-métallique précurseur en présence d'agent stabilisant. Edward et al.³⁰ ont montré les premiers qu'il était possible d'élaborer des nanoparticules de bismuth d'une taille inférieure à 10 nm en solution aqueuse à partir de BiO^+ dissous au sein de micelles inverses. La réduction est effectuée en présence de borohydrure de sodium NaBH_4 . Cette approche conduit néanmoins à des résultats peu satisfaisants : la distribution des particules est hétérogène et leur stabilité est faible. Les nanoparticules sont en effet extrêmement sensibles à la présence d'oxygène. Henglein et al.³¹ ont montré que la réduction du sel de bismuth pouvait être réalisée à l'aide de rayonnements ionisants. L'interaction des rayonnements avec l'eau génère des électrons solvatés qui réduisent le précurseur semi-métallique. Le principe de cette synthèse est décrit dans le chapitre 2, paragraphe 2.4.2.1.. Cette méthode permet d'élaborer des nanoparticules monodisperses, de dimension inférieure à 10 nm.

Par analogie, nous avons donc décidé dans la suite de ce travail d'appliquer cette méthode de synthèse de particules colloïdales de bismuth en phase condensée et organisée sous forme de réseau à deux ou trois dimensions en vue des applications thermoélectriques.

1.3 Matériaux thermoélectriques

Un matériau thermoélectrique est défini comme un matériau susceptible de convertir l'énergie thermique en énergie électrique et vice-versa. Son efficacité à réaliser cette conversion est évaluée par la mesure de son pouvoir thermoélectrique aussi appelé coefficient Seebeck S défini par la relation :

$$S(\mu\text{V}/\text{K}) = \Delta U/\Delta T \quad (\text{relation 1.2})$$

Où ΔU (*microvolt*): différence de potentiel et
 T (*Kelvin*): température

Tout matériau conducteur, soumis à la fois à un flux de charges électriques et à un flux de chaleur, possède des propriétés thermoélectriques. Lorsqu'un gradient de température est appliqué aux extrémités d'un matériau conducteur, l'équilibre électronique est rompu. Les électrons se répartissent différemment en fonction du gradient de température, ce qui génère une différence de potentiel U . Cette différence de potentiel est d'autant plus grande que le nombre d'électrons situés au-dessus du niveau de Fermi (aussi appelés « électrons chauds ») est important par rapport à ceux situés en dessous (aussi appelés « électrons froids »). Cette conversion de l'énergie thermique en énergie électrique doit être réalisée tout en minimisant l'effet joule, ainsi que la conduction thermique. On utilise le facteur de mérite ZT pour évaluer quantitativement les performances d'un matériau thermoélectrique. Ce facteur est défini par la relation :

$$ZT = TS^2\sigma/K \quad (\text{relation 1.3})$$

Où T : température absolue (K)
 S : coefficient Seebeck ($\mu\text{V}/\text{K}$)
 σ : conductivité électrique ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) et
 K : la conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

La grandeur $S^2\sigma$ représente le pouvoir thermoélectrique du matériau.

La conductivité thermique est la somme de deux composantes : la conductivité thermique électronique K_e et la conductivité thermique du réseau K_p .

La figure 1.5 montre l'évolution de l'ensemble des paramètres qui entrent en jeu pour évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique en fonction du nombre de porteurs de charges.

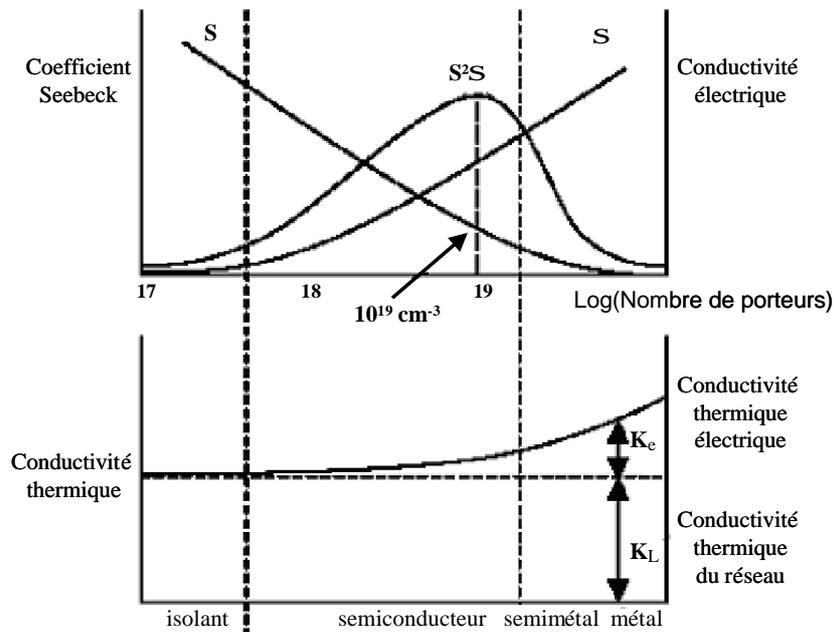


Figure 1.5 : Evolution des propriétés thermoélectriques des matériaux en fonction du coefficient Seebeck S , de la conductivité électrique S et de la conductivité thermique K

D'après la relation 1.2, on peut voir que la recherche d'un bon matériau thermoélectrique à une température d'intérêt partique consiste à rechercher un matériau possédant à la fois un pouvoir thermoélectrique élevé, une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique. En fait, ces trois grandeurs ne sont pas indépendantes et sont fonction de la concentration en porteurs de charges.

Ainsi, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de charges (concentration d'électrons ou de trous). Les meilleurs pouvoirs thermoélectriques sont obtenus dans des matériaux de faible concentration en porteurs tandis que les meilleures conductivités électriques le sont dans des matériaux à forte concentration de porteurs. Par compromis, les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiennent donc à la classe des semi-conducteurs.

D'après la figure 1.4, ce compromis se situe pour un nombre de porteurs de charges par cm^{-3} compris entre 10^{18} et 10^{19} .

Plusieurs matériaux répondent à ces caractéristiques et constituent les meilleurs espoirs pour de futures applications thermoélectroniques. On peut citer entre autres, les skuttéridites, les clathrates, les composés semi-Heusler, les chalcogenides et les matériaux de dimension nanométrique. Parmi ces derniers, on distingue les alliages de tellure de plomb, les alliages à base de silicium et de germanium et les composés à base de bismuth.

Les matériaux confinés ouvrent de nouvelles perspectives en permettant de contrôler les propriétés des électrons, des phonons et de gap E_g . L'augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi permet par exemple d'augmenter le coefficient Seebeck, sans diminuer la conductivité électrique.

Depuis une vingtaine d'années, les technologies d'élaboration des thermoélectriques, dans le cadre des matériaux confinés, ont été optimisées selon différentes technologies :

les effets de taille pour les électrons ^{32,33}, l'émission thermoionique aux interfaces ^{34,35}, et la diffusion des phonons aux interfaces ^{36,37}. Ces matériaux ont été développés pour des applications au voisinage de la température ambiante et allant parfois jusqu'à 600K. Cependant, pour toute application industrielle rentable dans le domaine de la réfrigération ou

de la thermoélectricité (ex : réfrigérateur, convertisseur d'énergie,...), il est essentiel de trouver des matériaux thermoélectriques avec un facteur de mérite égal ou supérieur à trois. Les matériaux les plus utilisés à l'heure actuelle limitent la conductivité thermique. Ce sont les Bi_2Te_3 (composé de bismuth et de tellure) et le Sb_2Te_3 (composé d'antimoine et de tellure). Ils sont utilisés dans tous les dispositifs fonctionnant au voisinage de la température ambiante. C'est en effet à cette température que leur facteur de mérite ZT est le plus élevé avec une valeur proche de 1. Ces bonnes valeurs de ZT sont obtenues en partie grâce à la très faible conductivité thermique, proche de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Dernièrement, l'élaboration de réseaux périodiques (superlattice) qui intègrent les trois technologies citées précédemment ont permis d'obtenir des matériaux avec des facteurs de mérite proches de 2. On peut citer par exemple les travaux de Harman et al.³⁸ qui, avec un réseau périodique de $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{PbTe}$ confiné 2D, ont obtenu un facteur de mérite $ZT=2$. Parallèlement à ces travaux, des études en laboratoire montrent que l'utilisation de bismuth dans des réseaux périodiques devrait permettre de dépasser largement la valeur $ZT=3$. Dresselhaus et al.³⁹ ont montré que le bismuth confiné sous forme 1D et orienté selon son axe trigonal pourrait atteindre une valeur $ZT>6$ (figure 1.6). Enfin, d'après les modèles de Mahan et Sofo⁴⁰, le bismuth confiné dans les trois directions de l'espace posséderait un coefficient Seebeck élevé et deviendrait une alternative extrêmement intéressante aux matériaux thermoélectriques actuels. Bien que ce type de réseau n'ait pu encore être réalisé, d'importants travaux sont actuellement en cours pour valider ces calculs. L'exemple le plus intéressant est celui de nanofils de bismuth de 13 nm de diamètre élaborés par injection sous pression dans une structure d'alumine poreuse⁴¹. Ces travaux sont essentiellement limités par la difficulté d'élaboration de matériaux confinés à base de bismuth.

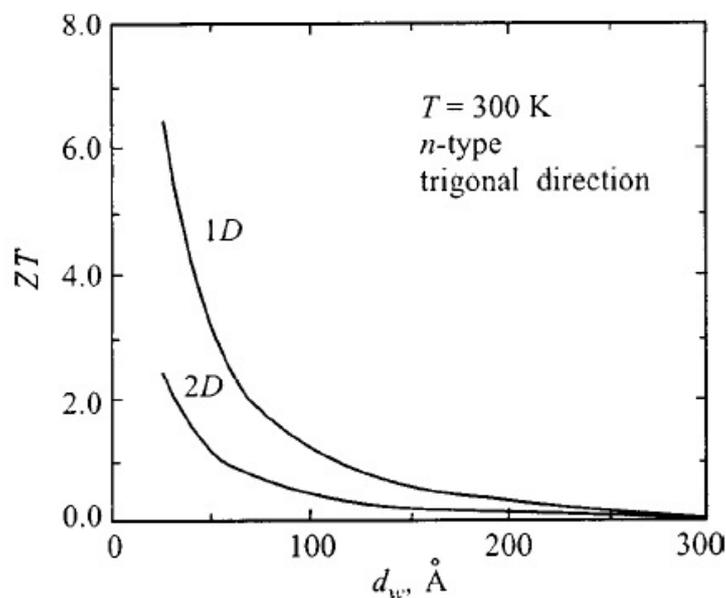


Figure 1.6 : Evolution du facteur de mérite $Z_{2d}T$ et $Z_{1d}T$ pour un film mince de bismuth orienté selon la direction perpendiculaire à l'axe trigonal et un nanofil de bismuth dans la direction trigonale d'après Dresselhaus et al.³⁹

Les dépôts à base de bismuth se sont révélés particulièrement performants pour limiter la diffusion des phonons responsables de la conductivité thermique. Dans ces structures, la conductivité thermique chute par effet de blocage des phonons aux interfaces. Les modèles élaborés démontrent que des effets similaires pourraient être obtenus pour des réseaux de

nanoparticules supportées⁴² ou contenues dans une matrice thermiquement isolante. La figure 1.7 montre, pour ce dernier exemple, l'évolution de la conduction thermique en fonction du diamètre des nanoparticules⁴³.

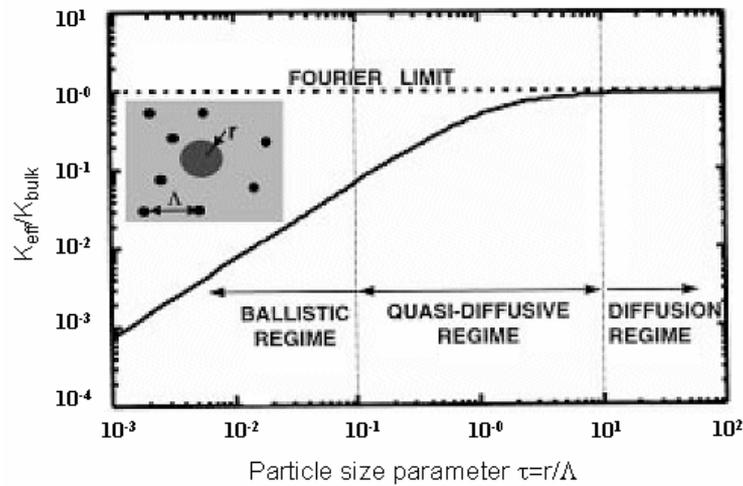


Figure 1.7 : Conductivité thermique effective en fonction de la taille de la nanoparticule normalisée par le libre parcours moyen du phonon dans le réseau hôte : $t=rL$ (r : rayon de la particule, L libre parcours moyen du phonon)

Les recherches sur ces matériaux n'en sont pour le moment qu'à leurs débuts. Néanmoins, les résultats déjà obtenus montrent que le matériau thermoélectrique idéal consisterait à élaborer un réseau en deux ou trois dimensions de nanoparticules de bismuth faiblement espacées entre elles de façon à initier leur couplage. La figure 1.8 donne une vue schématique d'un tel matériau.

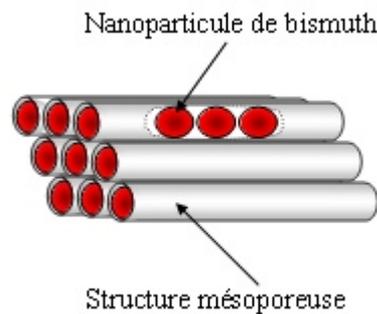


Figure 1.8 : Représentation schématique d'un matériau mésoporeux de structure cylindrique contenant des nanoparticules de bismuth

Pour obtenir des effets collectifs qui diffèrent des propriétés des particules isolées, le paramètre à contrôler est la distance entre particules, qui doit être au moins inférieure à deux fois le diamètre des particules. En dessous de cette limite, des effets dus aux interactions sont susceptibles d'apparaître, variant en fonction de la distance. Par ailleurs, afin de limiter la diffusion des phonons et d'augmenter les performances thermoélectriques du matériau, l'idéal serait de réaliser ces réseaux de nanoparticules dans une matrice isolante électriquement et thermiquement. Enfin, il est préférable de conserver une interaction électron-phonon (phonon

drag effect)⁴⁴, afin d'augmenter la dissymétrie des porteurs dans le matériau entraînant ainsi une différence de potentiel à ces limites. Au vu de la littérature sur ce sujet, l'élaboration d'un tel matériau n'est pas simple.

1.4 Objectifs de ce travail

L'ensemble de ce travail concerne l'élaboration de particules de bismuth à l'état extrêmement divisé et les effets du confinement sur les propriétés de ce système semi-métallique.

La première partie de ce travail, composé des chapitres un à quatre, concerne l'élaboration de particules colloïdales de bismuth en phase condensée par voie radiolytique. Cette méthode de synthèse développée depuis quelques années à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) s'est avérée extrêmement intéressante pour élaborer des particules colloïdales, mono ou bimétalliques, de taille nanométrique jusqu'alors jamais atteinte par d'autres méthodes, et dans de nombreux milieux (membranes de Nafion, polymères, micelles...). Elle est décrite dans le chapitre deux. Notre objectif est d'élaborer des particules de bismuth, de petite dimension (de 4 à 7 nm), stables sur de longues périodes afin d'examiner l'effet du confinement sur leurs propriétés. Nous avons analysé l'influence de différents paramètres (dose absorbée, concentration...) sur la synthèse des particules en phase condensée. Le mécanisme de formation des étapes primaires de l'agrégation des premiers atomes de bismuth dans l'eau par radiolyse impulsive a également été étudié et sera exposé à l'issue de cette première partie.

La seconde partie de ce travail, concerne la formation des particules colloïdales de bismuth par voie radiolytique au sein d'une matrice mésoporeuse. Les pores de ce type de matrice étant parfaitement bien définis, ils devraient pouvoir servir de moules pour la croissance des particules, et leur répartition périodique devrait assurer une optimisation de la fraction volumique en nanoparticules, ainsi qu'un parfait contrôle de la distance entre particules. Un aspect important de la seconde partie de ce travail a donc consisté à mettre au point une méthode de synthèse pour réaliser des réseaux périodiques de nanoparticules de bismuth en vue des applications thermoélectriques.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les techniques de synthèse et de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse. Le principe de synthèse par voie radiolytique des nanoparticules des métaux en solution est dans un premier temps abordé. Nous évoquons par la suite des méthodes alternatives de synthèse et les caractéristiques des matériaux mésoporeux utilisés comme support pour la croissance des nanoparticules. La dernière partie décrit l'ensemble des techniques de caractérisation (BET, diffraction X, TEM,) utilisées pour déterminer la taille, la forme et la structure des nanoparticules de bismuth.

2.1 Synthèse de nanoparticules de bismuth par voie radiolytique

Le principe de la synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques consiste à réduire des ions métalliques en solution au moyen d'espèces produites par radiolyse. Dans de telles solutions, les ions métalliques sont en concentration suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas d'effet direct des rayonnements sur ces ions. La synthèse peut donc se décrire en deux parties (i) la radiolyse du solvant, ici l'eau et (ii) les réactions de réduction des ions métalliques par les espèces produites par la radiolyse suivies par la coalescence des atomes produits.

2.1.1 Radiolyse de l'eau et formation des nanoparticules dans une solution aqueuse sous l'action d'un rayonnement ionisant

2.1.1.1 Radiolyse de l'eau

La formation des nanoparticules en solution aqueuse a fait depuis longtemps l'objet de nombreuses études^{45,46}.

Des rayonnements ionisants (gamma ou électrons accélérés), en pénétrant dans l'eau, la décomposent en produits radicalaires, moléculaires et ioniques. Cette décomposition comporte plusieurs étapes. L'ensemble des réactions est décrit dans le tableau 2.1. Vers 10^{-9} s après l'absorption du rayonnement, les produits de la radiolyse de l'eau, répartis de façon homogène, sont les suivants (Ferradini, 1983) :



Les rendements radiolytiques G , c'est-à-dire le nombre d'espèces formées (ou disparues) pour 100 eV d'énergie absorbée sont⁴⁷ :

$$\begin{aligned} G_{e_{\text{aq}}^-} &= 2,7 ; G_{\text{OH}^\bullet} = 2,7 ; G_{\text{H}^\bullet} = 0,6 ; \\ G_{\text{H}_3\text{O}^+} &= 2,7 ; G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7 \text{ molécules/100 eV.} \end{aligned} \quad (\text{relation 2.2})$$

Ces rendements sont fonction de l'énergie et de la nature du rayonnement, et du pH de la solution. La figure 2.1 montre l'évolution du rendement des espèces en fonction du pH.

TEMPS (s)	EVENEMENTS	ETAPE
10 ⁻¹⁶	Excitation ou ionisation $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{O}^* \quad \text{ou} \quad \text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^-$	P H Y S I Q U E
10 ⁻¹⁴	Réaction ion-molécule $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^*$	
	Dissociation de molécules $\text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$	P H Y S I C O
	Thermalisation de l'électron $\text{e}^- \longrightarrow \text{e}_{\text{th}}^-$	
10 ⁻¹³	Solvatation de l'électron $\text{e}_{\text{th}}^- \longrightarrow \text{e}_{\text{aq}}^-$	
10 ⁻¹²	Réactions intragrappes (stade non homogène) $\text{H}^* + \text{H}^* \longrightarrow \text{H}_2$ $\text{OH}^* + \text{OH}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}^* + \text{OH}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{OH}^* \longrightarrow \text{OH}^-$ $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{e}_{\text{aq}}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}$	C H I M I Q U E
10 ⁻¹⁰	Réaction d'un soluté concentré avec les espèces primaires (fin du stade non homogène)	C H I M I Q U E
10 ⁻⁸	Réaction des espèces primaires après diffusion et réaction d'un soluté A dilué (stade homogène) $\text{A} + \text{e}_{\text{aq}}^- \text{ (ou } \text{H}^*) \longrightarrow \text{A}^-$ $\text{A} + \text{OH}^* \longrightarrow \text{A}^+ + \text{OH}^-$	

Tableau 2.1 : Ensemble des réactions ayant lieu lors de la radiolyse de l'eau

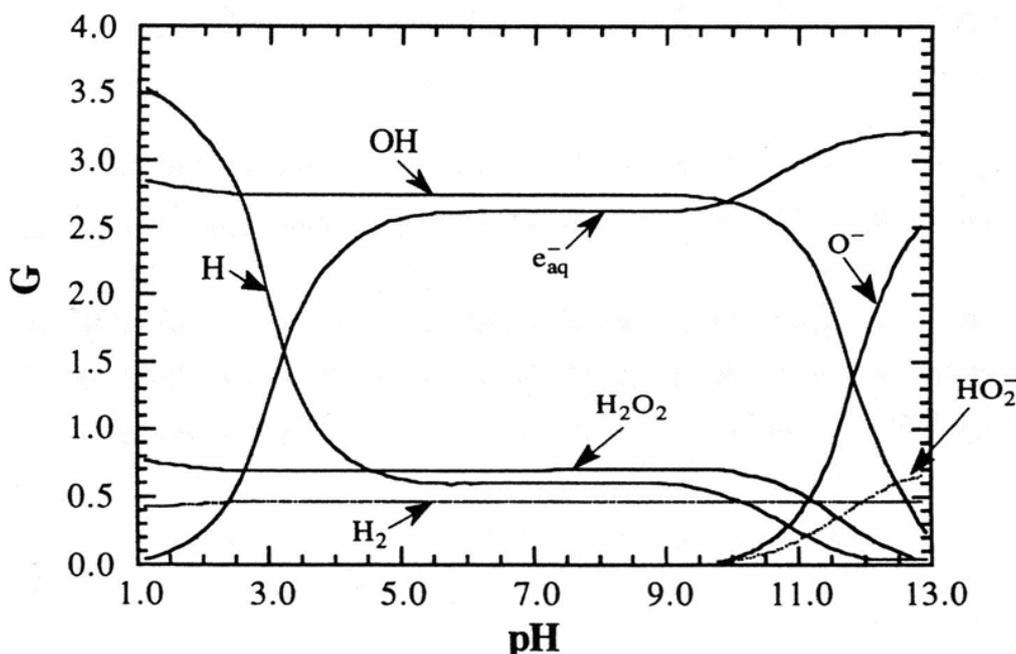
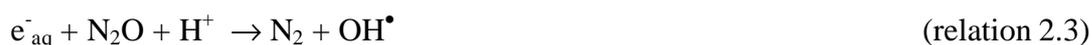


Figure 2.1 : Rendement radiolytique G (atome /100 eV) en fonction du pH de la solution

Du point de vue de la réactivité chimique, ce sont l'électron solvaté (e_{aq}^-) et le radical OH^\bullet qui jouent le rôle le plus important. Le radical OH^\bullet est un radical oxydant $E^\circ_{(OH^\bullet/H_2O)}=2,76V$ ⁴⁸. Par contre, l'électron solvaté est un réducteur très puissant. Le potentiel d'oxydoréduction du couple H_2O/e_{aq}^- est égal à $-2,87 V$ ⁴⁹.

Pour obtenir un milieu aux propriétés oxydantes, il suffit de saturer l'eau à l'aide de protoxyde d'azote, N_2O et d'irradier la solution en présence de ce gaz. En effet, N_2O est un excellent intercepteur d' e_{aq}^- suivant la réaction :



Le rendement radiolytique de formation de OH^\bullet est alors du 5.8 molécules/100 eV.

Pour la réduction des ions métalliques, par contre, il faut neutraliser les radicaux oxydants OH^\bullet . Pour cela on ajoute dans le milieu un intercepteur de radicaux OH^\bullet tel que du formiate ou un alcool secondaire. Les alcools réagissent avec OH^\bullet selon la réaction suivante :



Les radicaux alcooliques secondaires ont des potentiels d'oxydoréduction très négatifs (par exemple, le radical de l'isopropanol, $(CH_3)_2C^\bullet OH$, a un potentiel $E^\circ = -1,8 V$ à $pH=7$). Les alcools sont aussi de bons capteurs de radicaux H^\bullet .

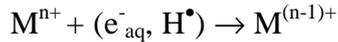


Dans le cas où une espèce est réduite aussi bien par les électrons solvatés que par les radicaux de l'alcool utilisé, le rendement de réduction peut atteindre la valeur :

$$G_{red\ max} = G_{e^-_{aq}} + G_{H^\bullet} + G_{OH^\bullet} = 6,3 \text{ molécules /100 eV}$$

2.1.1.2 Etapes de la réduction

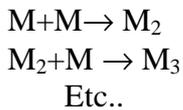
Les ions métalliques introduits dans la solution réagissent avec les espèces formées (action indirecte des rayonnements) et les réactions suivantes ont lieu :



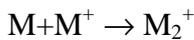
Les réductions successives d'ions métalliques aboutissent à la production d'atomes métalliques. L'ultime réaction s'écrit :



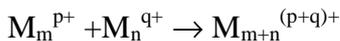
D'une manière générale, les atomes coalescent entre eux selon des réactions du type :



Parallèlement à ces réactions de coalescence, les atomes et les premiers agrégats sont rapidement complexés par les ions métalliques en excès. On observe des réactions du type :



Les petits agrégats ont à leur tour tendance à coalescer entre eux :



Pendant le processus de croissance, les agrégats formés peuvent subir des réactions de réoxydation, notamment par les ions H_3O^+ , dont le rendement est assez élevé : $G_{H_3O^+} = 2.7$ molécules/100eV. L'efficacité de ces réactions dépend de la nature du métal. Elles sont thermodynamiquement favorables pour les nanoparticules de plus petites tailles pour lesquelles le potentiel d'oxydoréduction est le plus négatif.

2.1.1.3 Avantages de la réduction radiolytique

D'une manière générale, la réduction radiolytique présente plusieurs avantages par rapport aux voies de synthèse classiquement utilisées, telle que la réduction des ions métalliques par des réactifs chimiques :

- Elle évite une contamination des échantillons par l'introduction d'agents réducteurs extérieurs puisque c'est le solvant lui-même qui génère les espèces réductrices.
- Le rayonnement pénètre instantanément dans tout le volume réactionnel ce qui entraîne une distribution homogène des agents réducteurs formés et en conséquence la formation homogène de nanoparticules avec une distribution étroite des tailles.

- La grande pénétration des rayonnements ionisants permet d'effectuer des réductions dans des cavités isolées à condition que l'introduction du précurseur y soit possible.
- La possibilité d'effectuer la réaction à des températures variables.
- La possibilité de contrôler la vitesse de réduction en faisant varier le débit de dose d'irradiation.

2.1.2 Stabilisation des nanoparticules

Afin de freiner la coalescence des nanoparticules et de les stabiliser sur de longues périodes, deux types d'agents stabilisants peuvent être utilisés (Napper1983⁵⁰). Ils sont ajoutés à la solution contenant un précurseur métallique et l'intercepteur de radicaux oxydants avant irradiation.

Le premier type d'agent stabilisant est un ligand chargé greffé à la surface de la nanoparticule. Il entraîne une répulsion électrostatique entre les nanoparticules et empêche la coalescence.

L'autre agent est une macromolécule qui assure une stabilisation stérique. Ces macromolécules (polymères, Nafion, micelles) s'attachent à la surface des nanoparticules soit par greffage iono-covalent soit par adsorption physique. Cette interaction dépend de la nature des macromolécules et des groupements fonctionnels. Par exemple des polymères tels que le polyméthyl-méthacrylate (PMMA), le poly-2-hydroxyethyl méthacrylate (PHEMA), le polyvinylpyrrolidone, l'acide polyacrylique et le polyacrylamide sont bien connus dans la littérature pour protéger les nanoparticules métalliques contre la coalescence.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'utiliser l'acide polyacrylique, le polyacrylamide hautement carboxylé à 70% (PAA-70) et le polyéthylèneimine (tableau 2.2). Ce choix repose sur des travaux antérieurs. L'acide polyacrylique (APA) est en effet bien connu pour augmenter la viscosité des solutions et diminuer la coalescence des nanoparticules⁵¹. Quant au polyacrylamide et au polyéthylèneimine, Henglein et al. ont montré³¹ leur efficacité pour stabiliser les nanoparticules de bismuth.

APA Poly(acrylic acid)	PAA-70 Polyacrylamide carboxylé à 70%	PEI Polyéthylèneimine
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_n$	$\left[\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_x \left[\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{NH}_2}{\text{N}}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_y$
PM ≈ 100 000 g/mol	PM ≈ 200 000 g/mol	PM ≈ 1200 g/mol

Talbeau 2.2 : Nom et formule chimique des polymères utilisés dans le cadre de ce travail (PM : Poids moléculaire en g/mol)

2.1.3 Composition des solutions à irradier

En résumé, les solutions à irradier contiennent l'eau distillée (18 Mohm), le perchlorate de bismuth (pureté : 99.99%), les polymères et l'isopropanol. L'ensemble des produits provient de chez Aldrich. Un exemple typique de préparation est décrit ci-après.

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 10 mL de la solution de sel de bismuth à $1.5 \cdot 10^{-3}$ M, 20 mL de APA à 10^{-1} M, 2 mL de PAA-70 à 10^{-1} M et 1.5 ml d'isopropanol à 0.2 M. La fiole est complétée par de l'eau distillée. La solution est mise sous ultrasons une vingtaine de minutes afin d'obtenir un mélange homogène. Ensuite elle est dégazée à l'argon alpha pendant 30 minutes afin d'éliminer l'oxygène dissous dans la solution.

2.1.4 Irradiation et détection spectroscopique

Au cours de notre travail, nous avons utilisé différentes sources d'énergie pour initier la réaction de formation des nanoparticules. On les divise en deux groupes :

- Les sources de rayonnement électronique impulsionnelles pour suivre le comportement des espèces intermédiaires de courte durée de vie.
- Les sources continues d'énergie pour étudier les produits stables après la fin d'irradiations : source gamma et source d'électrons accélérés.

2.1.4.1 Sources continues d'irradiation

Nous avons utilisé la source gamma au Cobalt du laboratoire de Biophysique de Bordeaux 2 et la source d'électrons accélérés d'EADS (European Aeronotic Defence and Space) de St Médard en Jalles. Pour la source gamma, le débit de dose maximal donné est de 200 krad.h^{-1} (2 kGy.h^{-1}). La cuve d'irradiation permet d'introduire des échantillons d'un diamètre inférieur à 15 cm avec une hauteur inférieure à 20 cm. Pour la source d'électrons accélérés, le débit de dose utilisé est de $3\,000 \text{ Mrad.h}^{-1}$. L'installation se situe dans une enceinte en béton et permet d'irradier des pièces d'une taille allant jusqu'à celle d'un étage de fusée Ariane 4. La calibration des sources a été réalisée par la méthode de Fricke⁵².

2.1.4.2 Cellules d'irradiation et détection spectroscopique

Les irradiations en régime continu sont effectuées sous atmosphère inerte dans des flacons étanches de type septum. La figure 2.2 montre les deux types de cellules en quartz utilisées, dont le parcours optique est de 0.2 à 1 cm. Les analyses sont effectuées soit sous atmosphère inerte soit sous vide selon la sensibilité des nanoparticules vis-à-vis de l'oxydation. Dans le second cas, la cellule est scellée avant irradiation.

Les nanoparticules formées en fin d'irradiation sont souvent colorées et absorbent à des longueurs d'onde situées dans le domaine visible. Elles peuvent être par conséquent facilement caractérisées par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible. L'origine de la coloration des particules colloïdales est liée à l'apparition d'une absorption plasmon de surface. Ce phénomène se caractérise par une excitation collective du gaz d'électrons de conduction.

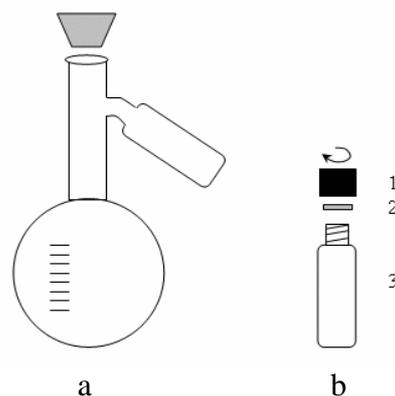


Figure 2.2 : a : Cellule de caractérisation anaérobie pour les dosages ; b : Cellule de caractérisation anaérobie ; 1) bouchon ; 2) septum ; 3) cellule

Dans le modèle de Drude, le métal est considéré comme un gaz d'électrons confinés au sein du métal. Soumis à un champ électrique, ces électrons se déplacent dans le sens du champ. Une partie de la surface du métal se trouve enrichie en électrons (plasmon de surface), alors que la partie opposée est appauvrie en électrons. Il en résulte un champ électrique entre les deux faces opposées du métal. Lorsque la lumière est envoyée sur le métal, le champ électrique résultant est alternatif. Les électrons oscillent et entrent en résonance avec le champ excitateur pour une fréquence spécifique appelée fréquence plasmon. Dans le cas de nanoparticules, les électrons oscillent de manière collective autour de la fréquence plasmon ce qui induit un pic d'absorption centré sur cette fréquence, et responsable de la coloration des particules. L'enregistrement des spectres est effectué à l'ICMCB au moyen d'un spectrophotomètre à double faisceau de type VARIAN Cary 5E (Gamme de longueur d'onde : 190 – 33000 nm ; Résolution spectrale : 0.05 nm). Pour les spectres d'absorption, la densité optique (ou absorbance) mesurée est définie par l'expression

$$DO = \epsilon \cdot l \cdot c = \text{Log} (I_0/I_{tr}) = \text{Absorbance} \quad (\text{relation 2.6})$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, I_{tr} celle du faisceau transmis, ϵ est le coefficient d'extinction molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, l la longueur du parcours optique à travers la cuve en cm, et c la concentration du produit en mol/L.

2.1.4.3 Source impulsionnelle d'électrons

Pour l'étude des espèces transitoires, nous avons utilisé un accélérateur d'électrons au Radiation Laboratory, Notre Dame University, aux Etats-Unis. Cette installation comprend un accélérateur linéaire d'électrons (LINAC- Titan Beta model TBS-8/16 S) de 8 MeV couplé à un spectromètre UV-Visible résolu en temps. L'impulsion est produite par la décharge en cascade de capacités aux bornes d'une diode à émission de champ. Le système est conçu pour générer successivement plusieurs pulses avec une très grande reproductibilité. A la sortie du canon le diamètre du faisceau d'électrons est de 5 mm.

Les caractéristiques de cet accélérateur sont les suivantes :

Energie du faisceau : 8 MeV
Source radiofréquence : 20 MW, 2856 Mhz, klystron
Durée du pulse : 2 nanosecondes à 1.5 microsecondes
Fréquence des "pulses" : 1 à 10 Hz
Courant de faisceau maximal : 4 Ampères
Diamètre nominal du faisceau : 5 mm
Stabilité de dose entre deux pulses : $\pm 3\%$



Photographie de la source impulsionnelle d'électrons

Pour cette étude, nous avons travaillé avec un pulse de 2.5 nanosecondes, ce qui représente une dose de 7,3 Gy. Les concentrations en espèces transitoires sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} M et sont équivalentes à celles obtenues par radiolyse par source d'irradiation continue.

La cellule d'irradiation est reliée à un dispositif permettant de renouveler et de désaérer l'échantillon irradié après chaque impulsion, afin d'éviter l'accumulation dans la cellule des produits stables issus de la radiolyse.

2.1.4.4 Détection par absorption optique résolue en temps

Les espèces transitoires sont étudiées à l'aide d'un système de détection optique résolue en temps. La lumière d'analyse provient d'une lampe flash Xénon de 1 kW. Le spectromètre est relié à un oscilloscope (Lecroy 7200A) comportant 200 000 canaux d'acquisition. Pour chaque longueur d'onde de la gamme étudiée, une trace cinétique dont la durée est définie par la résolution multipliée par le nombre de canaux est enregistrée. Par exemple, pour une résolution maximale de 1ns, la trace cinétique dure 200 μ s. Cet enregistrement est renouvelé pour toutes les longueurs d'ondes constituant le spectre d'absorption (200 nm – 800 nm, pas de 5 nm).

2.1.4.5 Exploitation des spectres

À la fin de l'acquisition on dispose de 200 000 spectres d'absorption. Les données sont sous forme de graphe à trois dimensions (figure 2.3 a). L'axe X représente les longueurs d'ondes généralement comprises entre 200 et 800 nm, l'axe Y le temps et l'axe Z l'absorbance. Une représentation schématique de ces résultats est donnée dans la figure 2.3. L'exploitation de ces résultats consiste, dans un premier temps, à repérer dans les spectres optiques les bandes d'absorption des différentes espèces chimiques (figure 2.3 b). Chaque bande d'absorption sera ensuite étudiée en fonction du temps. Cette étude permettra de définir des constantes cinétiques d'apparition (figure 2.3 c, pointillé 1) et de disparition (figure 2.3 c, pointillé 2) de ces espèces chimiques présentes en solution.

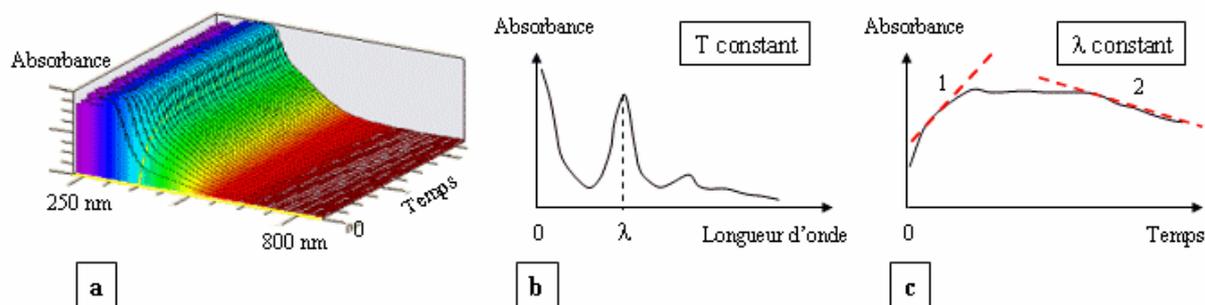
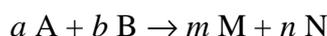


Figure 2.3 : a) Ensemble des spectres UV-Visible en fonction du temps; b) Recherche des bandes d'absorption ; c) Calcul par modélisation des constantes cinétiques d'apparition et de disparition d'une espèce adsorbant à I

Les droites pointillées 1 et 2 de la figure 2.3c correspondent à un modèle mathématique initial qu'il convient d'optimiser. L'ajustement final de ces droites à la courbe expérimentale permettra de calculer les constantes de vitesse de la réaction.

Pour rappel, dans une réaction de type :



La vitesse de réaction est définie par :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

où k est appelé constante de vitesse et dépend de la température T et α, β : ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs A et B
L'ordre global de la réaction est égal à $\alpha + \beta$

Une méthode souvent utilisée pour simplifier une cinétique d'ordre 2, consiste à ajouter en excès un des réactifs de la réaction. Dans une réaction d'ordre 2 du type : $A + B \rightarrow M$, lorsque B est en large excès par rapport à A ($B/A > 10$), on assimile B à une constante devant A et la réaction est dite de pseudo ordre 1 par rapport à A : $v = K[A]$ avec $K = k[B]$. K est la constante de vitesse observée et k la constante cinétique de la réaction.

Bien qu'il y ait une certaine similitude entre une réaction d'ordre 1 et de pseudo ordre 1, les temps de demi-réaction sont différents. Dans le cas du pseudo ordre 1, le temps de demi-réaction dépend de la concentration du composé B .

Le tableau 2.3 présente les lois cinétiques des réactions d'ordre 1, 2 et de pseudo ordre 1.

Réaction d'ordre 1	Réaction d'ordre 2	Réaction pseudo ordre 1
$A \rightarrow M$ d'une part : $v = k [A]$ d'autre part : $v = -d[A] / dt$ $\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \Rightarrow \ln[A] - kt + Cte$ à $t = 0 : \ln[A] = \ln[A_0]$ $\ln ([A] / [A]_0) = -kt$	$A+B \rightarrow M$ d'une part : $v = k [A][B]$ d'autre part : $v = -d[A]/dt$ à $t = 0 : A = A_0, B=B_0$ $Cte = \ln ([B]_0 / [A]_0)$ $\ln \frac{[A_0] \times [B]}{[B_0] \times [A]} = kt \times ([B_0] - [A_0])$	$A+B \rightarrow M$ avec $A \ll B$ $v = k [A][B] = k_{obs} [A]$ $k_{obs} = k[B]$ $\frac{d[A]}{[A]} = -k_{obs} dt$ à $t=0 : \ln[A] = \ln[A_0]$ $\ln ([A] / [A]_0) = -Kt$
<u>Temps de demi-réaction</u> : à $t = t^{1/2}, [A] = \frac{1}{2} [A]_0$		
d'où : $\ln 2 = k t^{1/2}$ $t^{1/2} = \ln 2 / (k) = Cst$	_____	d'où : $\ln 2 = k t^{1/2}$ $t^{1/2} = 1 / (K \ln 2) = f([B])$

Tableau 2.3 : Equations cinétiques et temps de demi-réaction pour des cinétiques d'ordre 1, 2 et pseudo ordre 1.

2.2 Matériaux mésoporeux : supports pour la croissance de nanocristaux

Dans la deuxième partie de ce travail, des monolithes de silice mésoporeux ont été utilisés pour élaborer les nanoparticules de bismuth. L'utilisation de ces objets mésoporeux devrait permettre non seulement de contrôler la taille et la forme des particules, mais aussi de contrôler la distance entre nanoparticules. Ces objets devraient permettre d'élaborer des réseaux structurés de nanoparticules. La synthèse de tels réseaux à deux ou trois dimensions suscite de plus en plus d'engouement de la part de la communauté des matériaux, à la fois pour leur intérêt fondamental et technologique dans le domaine thermoélectrique.

2.2.1 Choix des matrices.

Les matériaux mésoporeux font l'objet d'intenses recherches compte tenu de l'étendue de leur champ d'applications potentielles, notamment dans des domaines comme la catalyse, la filtration, l'optique et les télécommunications. Leur succès est lié à leur caractéristique physicochimique intrinsèque essentielle : une porosité (taille, forme et arrangement des pores) parfaitement contrôlée générant une très grande surface spécifique. Deux types de matrices mésoporeuses à base de silice ont été utilisés dans ce travail : (i) la première, appelée SE-1010 est caractérisée par une structure inorganique amorphe (ii) la seconde, de type MCM-41, est caractérisée par un réseau de pores parfaitement calibrés, monodisperses et périodique. Nous allons brièvement présenter le principe de leur synthèse et leurs caractéristiques dans le paragraphe suivant.

2.2.1.1 Silice amorphe de type SE-1010

Le réseau inorganique amorphe de type SE-1010 a été élaboré suivant le procédé sol-gel par hydrolyse/condensation de précurseurs inorganiques en solution, développé par G. Göltner et al.⁵³. Le précurseur de silice est un acoxyles de silicium qui s'hydrolyse et se condense en présence d'eau pour former un gel. La polymérisation est catalysée en milieu acide. Ce travail de synthèse a été mené à l'ICMCB en collaboration avec V. Hornebecq. Le mode opératoire est le suivant : 1 g de copolymère SE1010 (S : polystyrène ; E : Polyéthylène ; $M_w = 1000 \text{ g/mol}$) est dissout dans 2 g de tétraéthoxysilane (TEOS), puis 1 g d'acide chlorhydrique à 10^{-2} M est ensuite ajouté. Après homogénéisation du mélange, le méthanol est extrait par évaporation. Le gel obtenu est chauffé pendant 24 heures à 60°C . Le "Template" SE1010 est retiré par calcination sous flux d'oxygène à 550°C pendant 5 heures. En fin de synthèse, la silice SE1010 présente une géométrie poreuse aléatoire. L'interconnexion des pores est assurée par de petits canaux. La porosité totale de cette silice est de 70% (calculée par analyse d'image). La taille des pores est ajustée lors de la synthèse par la nature du copolymère de polystyrène-polyéthylène utilisé. La figure 2.3 présente une micrographie d'une silice SE-1010. Les caractérisations par la technique de Brunauer, Emmet, Teller (BET) présentées dans la figure 2.5 montrent que la surface spécifique de cette silice est de $600 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour une taille moyenne de pore de 4.2 nm.

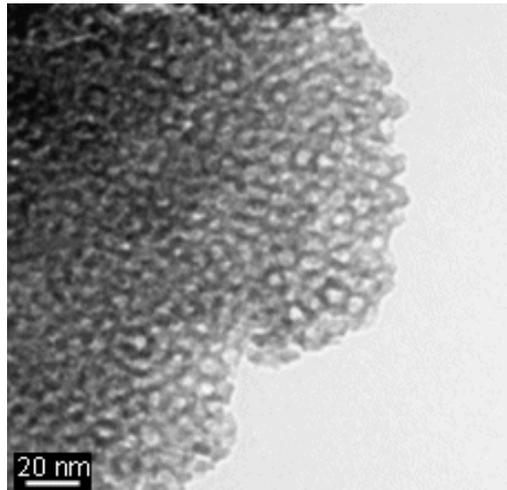


Figure 2.4 : Micrographie MET de silice mésoporeuse de type SE-1010 avec un diamètre des pores égal à 4 nm

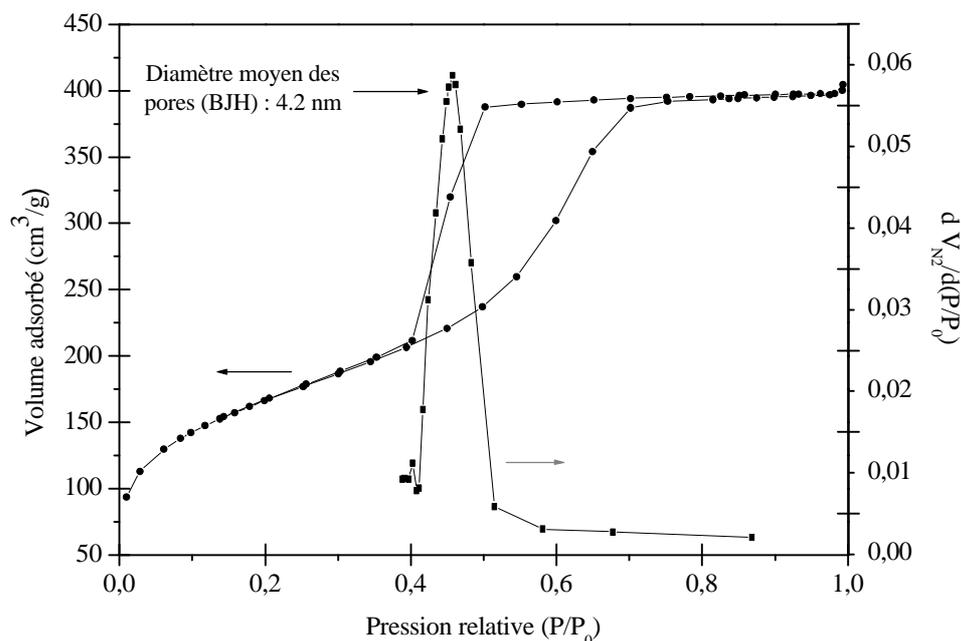


Figure 2.5 : Courbes BET d'absorption d'azote gazeux et de variation du volume en fonction de la pression

2.2.1.2 Silice ordonnée de type MCM-41

La silice de type MCM 41 a été synthétisée suivant le procédé développé par D. Zhao et al.⁵⁴. Le réseau inorganique est à nouveau obtenu par hydrolyse/condensation d'espèces inorganiques en solution. La synthèse a été réalisée au Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux par L. Lecren dans le cadre de sa thèse.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, 4,0 g de pluronic P123 (BASF-France) sont dissous dans 30,0 mL d'eau distillée et 120,0 g de HCl 2M, le tout étant porté à 35 °C sous agitation. Une fois le mélange homogène, 8,5 g de TEOS (Aldrich) sont ajoutés au milieu sous vive agitation. On continue à chauffer à 35 °C en agitant pendant 20 h. La solution est alors filtrée et lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que tout le tensioactif en excès soit éliminé. La poudre blanche ainsi récupérée est laissée à l'air pour séchage. Finalement, afin de se débarrasser de la partie organique, la poudre subit une calcination dans un four selon le cycle suivant : Montée en température de 20° à 500 °C en 8 h puis un palier de 6 h à 500 °C et une descente en température en 4 h jusqu'à température ambiante. En fin de synthèse, la silice de type MCM-41 présente une géométrie poreuse très régulière constituée de cavités cylindriques parallèles non connectées, ordonnées sur un réseau cristallin hexagonal. La régularité de cette structure inorganique de silice a pu être reproduite pour une large gamme de diamètre de pores. La porosité de cette silice est de l'ordre de 80% et la taille des pores, contrôlée à l'aide d'agents structurants, est ajustable continûment entre 1,5 et 10 nm. La figure 2.6 présente une micrographie obtenue par Microscopie Electronique à Transmission (MET) de la silice mésoporeuse utilisée dans le cadre de cette thèse.

Les caractérisations par BET, présentées dans la figure 2.7 montrent que la surface spécifique de cette silice est de 253 cm²/g pour une taille moyenne de pore de 5.8 nm. Enfin, la figure 2.8 présente un spectre de diffraction X de Bragg-Brentano de la silice MCM-41.

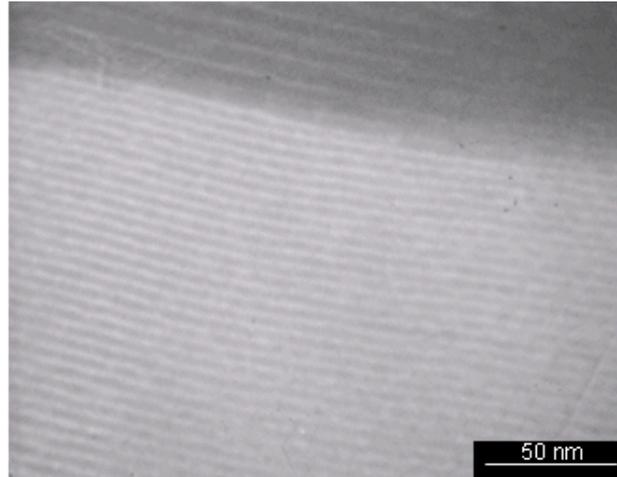


Figure 2.6 : Micrographie MET de silice mésoporeuse de type MCM-41 avec un diamètre intérieur des canaux de 5.8 nm.

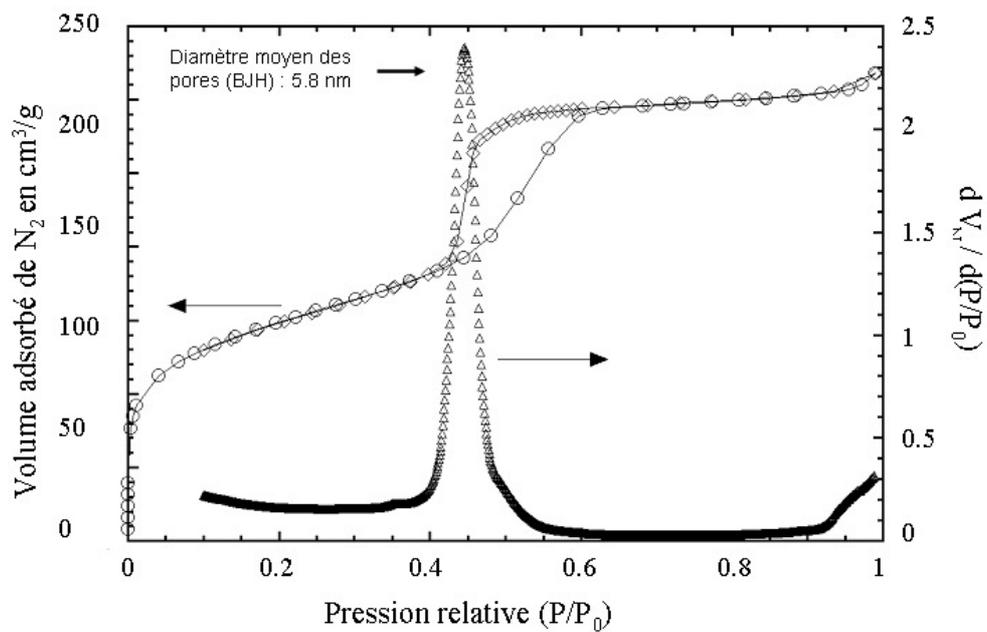


Figure 2.7 : Courbes BET d'absorption d'azote gazeux et de variation du volume adsorbé en fonction de la pression

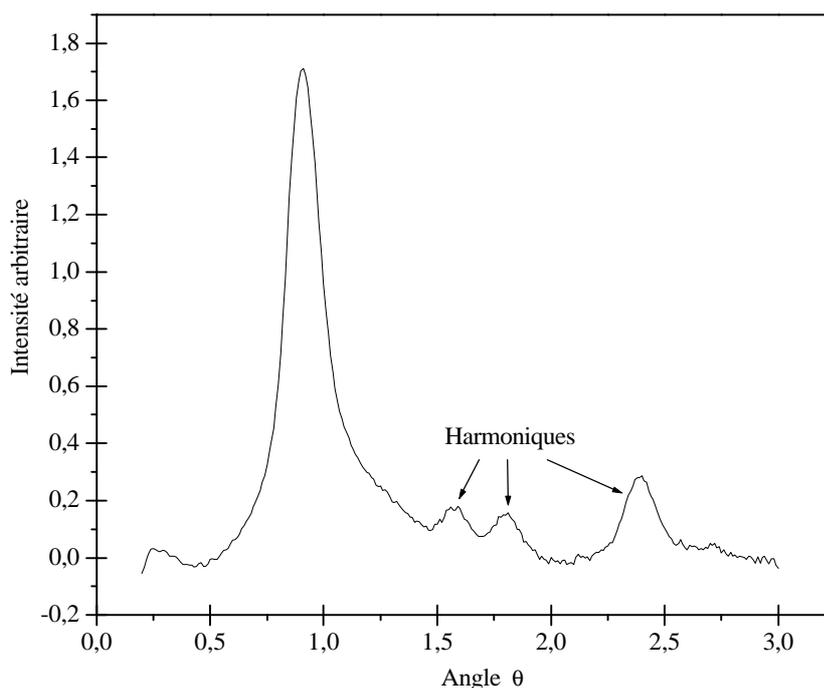


Figure 2.8 : *Spectre de diffraction X de Bragg-Brentano de la silice MCM-41 initiale*

2.2.2 Méthode d'imprégnation

L'objectif de la deuxième partie de ce travail de thèse est de mettre au point des méthodes de synthèse permettant de contrôler la taille et la forme des nanoparticules au sein de la matrice poreuse dans le but d'élaborer des réseaux 3D de nanoparticules pour des applications thermoélectriques. A ce titre, une nouvelle méthode d'imprégnation a été inventée. Elle est basée sur les techniques du vide qui permettent, à une température proche de l'ambiante, de générer un équilibre liquide-gaz dans des solutions aqueuses. Le paragraphe suivant décrit son principe.

Le solide mésoporeux est imprégné par un précurseur, dissous dans de l'eau distillée et placé à une pression de vapeur saturante grâce à un système de vide partiel. Ce système est chauffé afin de générer un reflux. Il se produit dans le liquide et principalement aux interfaces liquide-solide des cycles d'évaporation et de condensation. Le liquide, en équilibre avec la phase gazeuse, diffuse dans le solide mésoporeux. Ces mécanismes de diffusion connus sous le nom de «advanced adsorption» ont été décrits par Everett et al.⁵⁵ et Esparza et al.⁵⁶. La figure 2.9 donne une représentation schématique des deux mécanismes intervenant dans le remplissage des pores pour des tailles comprises entre 2 et 12 nm. Dans le premier cas, le remplissage s'effectue par condensation sur les parois du pore. Dans le second cas, il s'agit d'un remplissage par diffusion d'un ménisque, frontière entre l'état de vapeur et de liquide du précurseur.

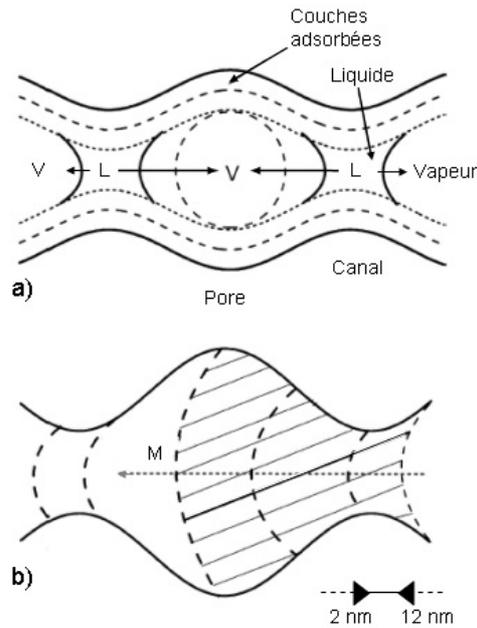


Figure 2.9 : Représentation schématique des mécanismes de remplissage des pores d'un diamètre compris entre 2 et 12 nm d'après Esparza et al. a) par condensations successives ; b) par diffusion d'un ménisque (M)

2.2.2.1 Dispositif expérimental

Le montage d'imprégnation que nous avons développé est représenté sur la figure 2.10. Ce montage est composé de deux parties distinctes : le pompage et l'imprégnation.

Le système de pompage est un montage classique des techniques du vide. Une pompe primaire à huile est raccordée à une pompe à diffusion d'huile. Un piège à azote liquide évite la rétrodiffusion d'huile. Le pompage secondaire sert à augmenter la cinétique de dégazage de la silice mésoporeuse.

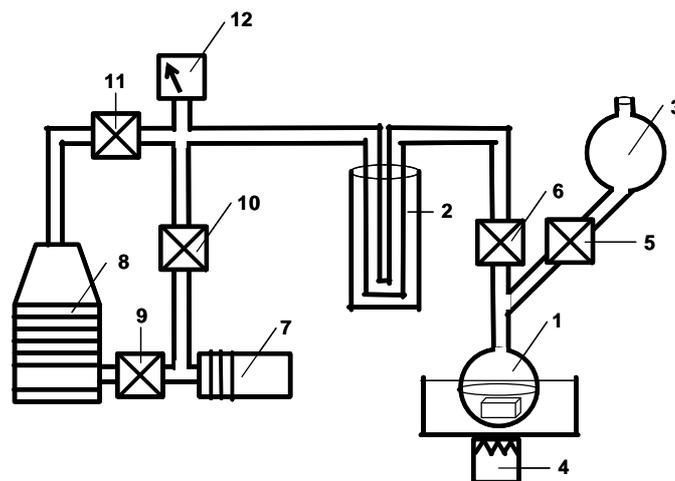


Figure 2.10 : Schéma de principe du dispositif d'imprégnation sous vide partiel : 1) Cellule d'imprégnation ; 2) Piège à l'azote liquide ; 3) Cellule d'introduction du précurseur ; 4) Chauffage ; 5 et 6) Vannes Rotaflo ; 7 et 8) Pompes primaire et secondaire ; 9, 10 et 11) Vannes d'isolement pour vide secondaire ; 12) Jauge de mesure du vide.

L'intérêt du système d'imprégnation est d'être utilisable durant toutes les phases d'élaboration des nanoparticules. Il est élaboré en Pyrex afin de supporter les phases de nettoyage par un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique, les contraintes thermiques (étuvage et azote liquide) et les modifications du montage durant l'expérience (soudure, changement de cellule). Dans ce but, nous avons entre autres rétréci sur quelques millimètres la largeur de la cellule d'imprégnation comme le montre la figure 2.11. Cette modification permet d'une part d'éviter l'aspiration de la silice par le système de pompage et d'autre part, de sceller par chauffage la cellule d'imprégnation sous vide avant l'irradiation.

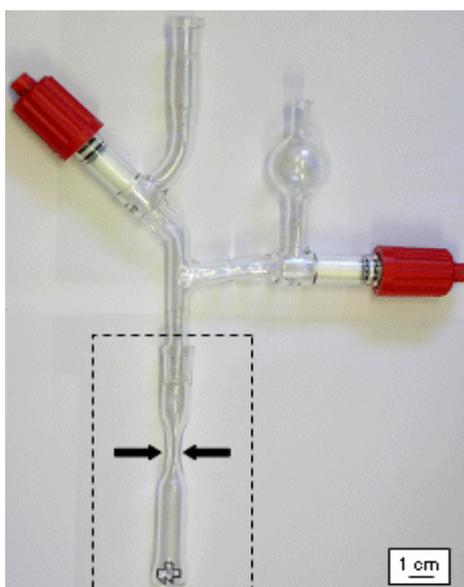


Figure 2.11 : Photographie d'une cellule d'imprégnation avec un rétrécissement et contenant un échantillon de silice mésoporeuse.

2.2.2.2 Mode opératoire

La préparation de la silice est effectuée dans un dispositif analogue à celui présenté dans la figure 2.11. La cellule d'irradiation est étuvée au préalable à 80°C par bain-marie afin de dégazer et de décontaminer les surfaces et d'éviter ainsi la formation de particules sur les parois. Les solutions de précurseur (perchlorate de bismuth dans de l'eau distillée à une concentration de 0.06 M), et d'intercepteur de radicaux oxydants (isopropanol dans l'eau distillée à 7 M) sont préparées.

Les vannes 5 et 6 du dispositif étant fermées, on introduit la solution de précurseur dans le réservoir 3 et l'échantillon de silice dans la cellule d'imprégnation 1.

Dans une première étape, on ouvre la vanne 6, et on dégaze l'échantillon de silice sous un vide de 10^{-6} mbar en chauffant à une température de 80°C à l'aide des moyens de chauffage 4, pour désorber l'ensemble des impuretés et de l'eau présentes en surface. À la fin de cette opération, on ferme la vanne 6, ce qui met la cellule sous vide statique. Ensuite, on ouvre la vanne 5 pour introduire la solution de précurseur dans la cellule d'irradiation. Au contact de la silice, la solution de précurseur se vaporise immédiatement. Après introduction de la solution de précurseur, on referme la vanne 5, et on ouvre partiellement la vanne 6 pour mettre sous vide la cellule d'irradiation à l'aide du système de pompage primaire, jusqu'à pompage total du gaz

dissous caractérisé par le refroidissement de la cellule d'imprégnation. À ce moment là, on ferme la vanne 6 pour isoler la cellule d'imprégnation, et l'on chauffe jusqu'à pression de vapeur saturante la solution de précurseur sous vide partiel. Un phénomène de reflux apparaît dans la cellule 1. Le chauffage est maintenu pendant une durée de 2 heures. Cette durée dépend de la taille et de la porosité du monolithe formant l'échantillon.

Ensuite, par l'intermédiaire du réservoir 3, on introduit la solution d'isopropanol (piège à radicaux libres) dans la cellule 1, en ouvrant la vanne 5. On referme la vanne 5 après introduction de l'isopropanol. En ouvrant la vanne 6, on effectue à nouveau le vide jusqu'à refroidissement de la cellule d'irradiation 1. La solution d'isopropanol diffuse rapidement dans la solution de précurseur. Le mélange est ensuite à nouveau mis à reflux pendant une heure.

Deux possibilités existent pour extraire la cellule et effectuer les irradiations. Une première possibilité consiste à sceller la cellule sous vide partiel. Dans ce cas, l'échantillon peut être conservé durant plusieurs mois en attente d'une irradiation. L'autre possibilité consiste à retirer la cellule du montage, puis à la fermer par un bouchon et à dégazer par un flux d'argon à travers un septum de façon à retirer toute trace d'oxygène. Dans ce cas, l'irradiation doit avoir lieu rapidement afin d'éviter à nouveau la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la cellule. Pour les mêmes raisons que celles énoncées précédemment, la conservation des échantillons irradiés est uniquement possible dans une cellule initialement scellée.

2.3 Techniques de caractérisation des nanoparticules de bismuth

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été couplées pour déterminer la taille, la forme, la répartition et la structure des nanoparticules de bismuth formées en phase condensée et au sein des matrices mésoporeuses.

2.3.1 Mesure BET

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de la surface spécifique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Il permet :

- Une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- La détermination de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide. Les analyses ont été effectuées au laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, UMR 5802, Bordeaux. La texture des matériaux préparés a été étudiée par mesures d'adsorption d'azote à 77K. Les données ont été collectées par des mesures volumétriques statiques en utilisant un porosimètre ASAP 2010 de Micromeritics. Avant analyse, les matériaux mésoporeux, avec ou sans nanoparticules de bismuth (environ 15 mg) ont été dégazés à 40°C sous vide pendant 15 heures. La taille des pores (2 à 50 nm) a été estimée en utilisant la méthode Barerett, Joyner,

Halenda (BJH) appliquée à la branche de désorption de l'isotherme. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel fourni à cet effet par la société Micromeritics en utilisant l'équation d'Harkins et Jura pour l'épaisseur de la multicouche.

Les courbes isothermes d'adsorption de gaz obtenues pour des matériaux mésoporeux présentent généralement de brusques variations de la quantité adsorbées à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante du gaz P_0 . Ces variations sont associées à la condensation capillaire du fluide dans les mésopores. Ce phénomène résulte de l'existence d'une interface courbe entre la phase adsorbée liquide et la phase gazeuse.

2.3.2 Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X aux grands angles renseigne sur la cristallinité des nanoparticules. Cette technique a essentiellement été utilisée pour caractériser les particules de bismuth formées au sein des matrices de silice mésoporeuse.

L'intensité des raies vis-à-vis du fond continu est en relation directe avec le coefficient d'absorption μ/ρ (cm^2/g). Dans le cas du bismuth, pour une source X Cu $K_{\alpha 1/2}$ de 1.6 kWatt sous 40 keV, ce coefficient est particulièrement élevé avec $\mu/\rho_{\text{Bi}} = 253 \text{ cm}^2/\text{g}$ ⁵⁷. Dans le cas des nanoparticules de bismuth contenues dans la silice, il faut ajouter le coefficient d'absorption dû à la silice $\mu/\rho_{\text{Si}} = 60 \text{ cm}^2/\text{g}$.

2.3.2.1 Diffraction X Bragg-Brentano $q / 2q$

L'appareil utilisé est un diffractomètre à poudre Philips PW1730/PW1820 en géométrie Bragg-Brentano, muni d'un monochromateur arrière et d'une source X utilisant la raie $K_{\alpha 1/2}$ du cuivre.

Les échantillons en fin de synthèse sont broyés et déposés sur un support en polymère afin d'éviter tout phénomène d'oxydoréduction entre l'échantillon et le support. Lors de la caractérisation, un échauffement du support échantillon, notamment dans le cas de cycles longs allant jusqu'à 10 heures, peut être observé. Celui-ci peut entraîner une détérioration des nanoparticules.

2.3.2.2 Diffraction X de Debye Scherrer

L'appareil utilisé est une chambre de Debye-Sherre avec une source X utilisant la raie Cu $K_{\alpha 1/2}$. L'avantage de cette technique de caractérisation est d'examiner l'échantillon en faible quantité directement dans un capillaire. La détection est assurée ici par un film photographique couvrant 360° , ce qui permet de diminuer le temps d'irradiation à 1 heure. Par ailleurs, il est possible de sceller les échantillons sous vide et d'assurer ainsi leur conservation. Cette méthode a été utilisée lors des phases de mise au point de la synthèse.

2.3.3 Microscopie électronique en transmission

Trois microscopes électroniques en transmission ont été utilisés pour caractériser les nanoparticules. Les caractéristiques techniques de ces trois appareils sont répertoriées dans le tableau 2.3.

	JEOL 2000 FX	Philips CM30ST	Philips CM30ST
Laboratoire	CREMEN	LCTS	CEMES
Tension d'accélération	200 kV	300 kV	300kV
Résolution en nm p/p	0.3	0.19	0.19
Type de pointe	LaB ₆	LaB ₆	LaB ₆
Haute résolution	non	oui	oui
Caméra bas niveau de lumière	oui	non	oui

Tableau 2.4 : *Caractéristiques techniques des microscopes électroniques en transmission*

A l'issue de la synthèse en phase condensée, une goutte de solution contenant les agrégats est déposée sur une grille de cuivre sous boîte à gants pour prévenir tout risque d'oxydation. Le dépôt est séché sous courant d'azote. Pour les particules élaborées *in situ*, au sein de la matrice poreuse de silice, celle-ci est finement broyée et déposée sur une grille de cuivre encollée.

Les observations préliminaires ont été réalisées au CREMEM de l'université de Bordeaux 1 à l'aide du microscope JEOL 2000 FX, en collaboration avec F. Weill. La structure cristalline des nanoparticules de bismuth a été examinée en refroidissant les échantillons à l'azote liquide afin de diminuer les effets thermiques et de limiter les rotations des nanoparticules. Les échantillons réalisés avec les méthodes de synthèse optimisées ont ensuite été observés sur un microscope haute résolution permettant de résoudre les plans atomiques des nanoparticules au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) de Bordeaux, en collaboration avec X. Bourrat, et au CEMES de Toulouse avec Y. Lefrais avec le microscope Philips CM30, 300kV. Ces observations permettent de connaître l'organisation des particules, leur distribution en tailles et leur cristallinité.

Chapitre 3 : Synthèse de nanoparticules de bismuth en solution

Ce chapitre est consacré à la synthèse en solution des nanoparticules de bismuth métal. Il présente une étude de milieu réactionnel avant et après irradiation ainsi qu'une caractérisation optique et électrochimique des nanoparticules de bismuth obtenues suite à cette irradiation.

3.1 Solution initiale

3.1.1 Espèces chimiques présentes en solution avant réduction

Le perchlorate de bismuth BiOClO_4 s'hydrolyse en solution pour donner naissance à des espèces mono et polynucléaires. La nature des espèces formées est fonction du pH, de la concentration en ions BiO^+ , et ClO_4^- , c'est-à-dire du degré d'hydrolyse du précurseur ionique. Le phénomène a été largement étudié dans la littérature^{58,59}. La figure 3.1 rassemble les résultats obtenus pour une gamme de concentration en bismuthyl comprise entre 10^{-4} M et 0.5 M.

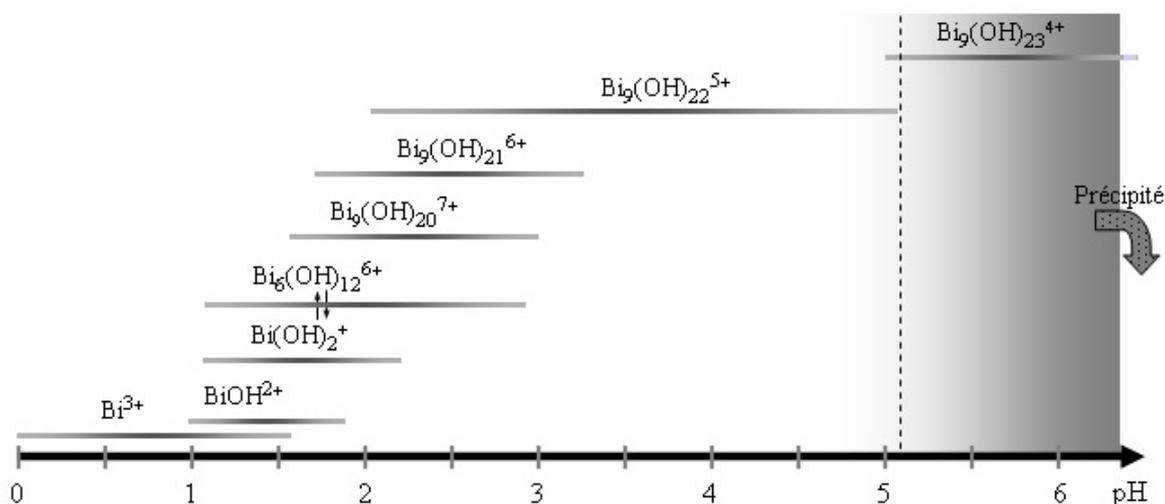
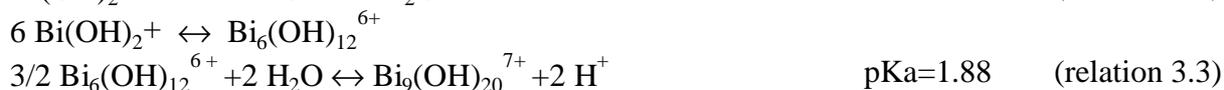
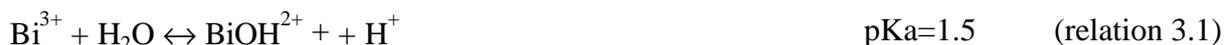


Figure 3.1 : Hydrolyse du perchlorate de bismuth : Espèces présentes en solution en fonction du pH.

L'existence de ces polycations est régie par les équilibres chimiques suivants :



En milieu acide, à $\text{pH} < 1$, l'ion Bi^{3+} a été identifié. Au-dessus de ce pH , les espèces mononucléaires BiOH^{2+} and $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ se forment. Elles polymérisent à des pH plus élevés pour donner naissance à des espèces polynucléaires de type $(\text{BiO})_n^{n+}$ (ou $\text{Bi}_n(\text{OH})_{2n}^{n+}$). Sur plusieurs unités de pH , c'est l'espèce constituée de 6 monomères $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ qui domine. Par la suite, le degré de condensation croît et des espèces telles que $\text{Bi}_9(\text{OH})_{20}^{7+}$ et $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$ ont été identifiées. Pour un pH supérieur à 5, on observe un début d'opalescence qui correspond à l'apparition de l'espèce $\text{Bi}_9(\text{OH})_{23}^{4+}$ insoluble en solution aqueuse. Au delà de $\text{pH}=7$ les complexes précipitent.

Dans ce travail, les concentrations en précurseur ionique utilisées sont comprises entre 10^{-4} M à 10^{-2} M. Dans ce domaine de concentration, le pH natif de la solution aqueuse est compris entre 2.8 et 3.8 (figure 3.2), ce qui signifie que le complexe présent en solution est probablement $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$.

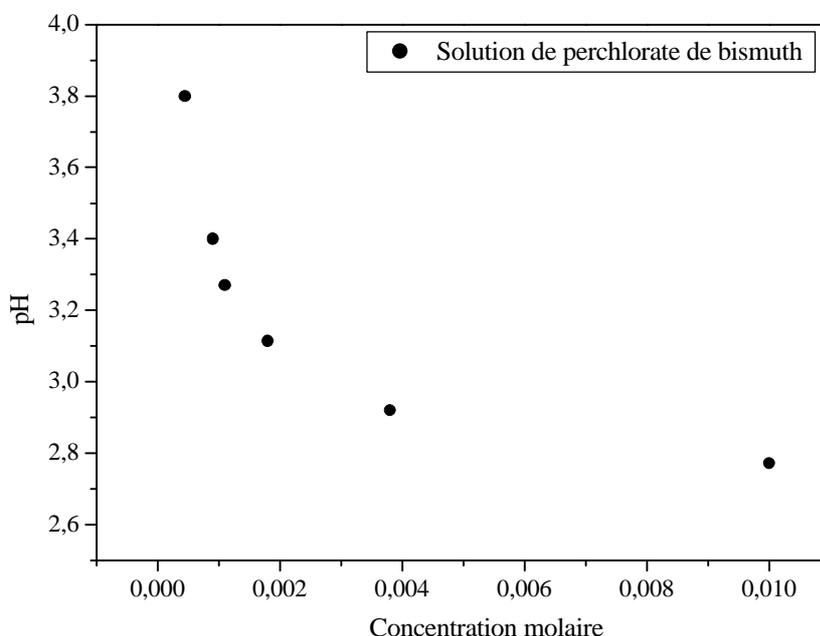


Figure 3.2 : Evolution du pH de la solution en fonction de la concentration en perchlorate de bismuth

Cette espèce polynucléaire présente une bande d'absorption à 240 nm (figure 3.3). Son coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption a été évalué à $\epsilon_{240}=2100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

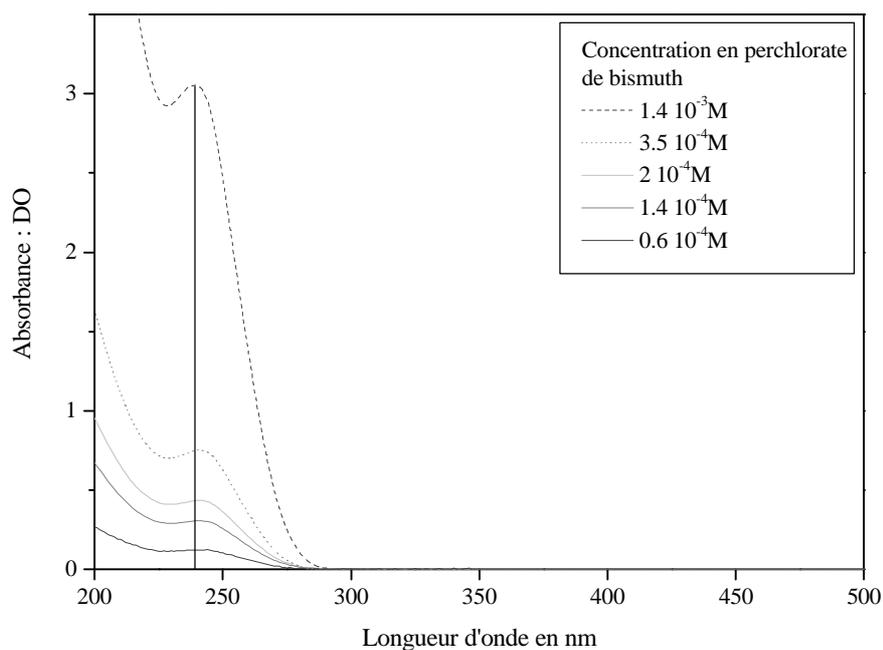


Figure 3.3 : Spectres d'absorption UV-Visible de solutions de perchlorate de bismuth à différentes concentrations

L'effet du pH sur la stabilité de cette espèce polynucléaire a été suivi par spectrophotométrie d'absorption (figure 3.4). Pour une solution contenant $2 \cdot 10^{-4}$ M de sel précurseur, un élargissement et un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la bande d'absorption à 240 nm sont observés au fur et à mesure que le pH augmente. Au-delà de pH = 5, un précipité apparaît dans le milieu, traduisant la formation de complexes de plus haute nucléarité insolubles en solution aqueuse.

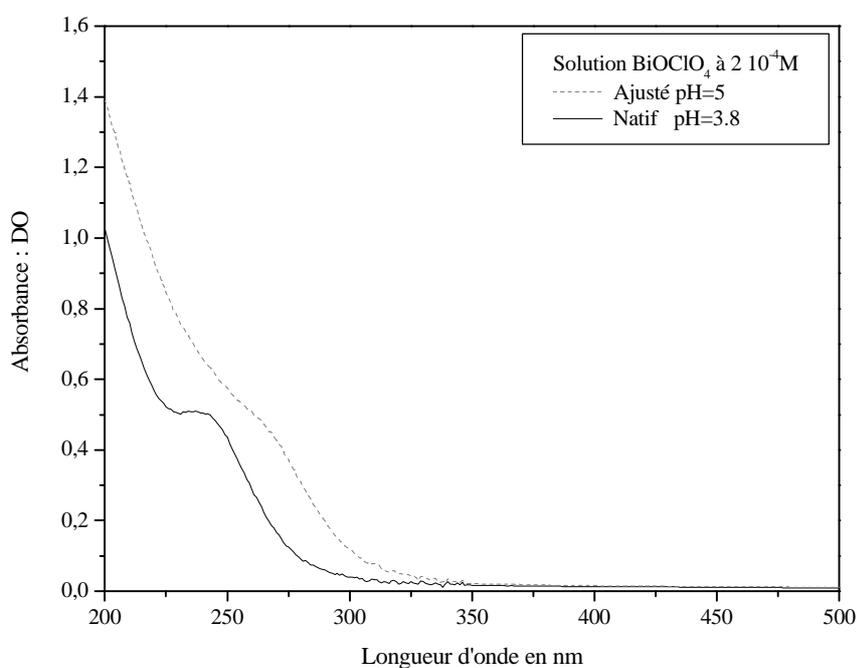


Figure 3.4 : Spectres d'absorption UV-Visible d'une solution de perchlorate de bismuth à $2 \cdot 10^{-4}$ M à pH natif et ajusté à 5.

3.1.2 Effet du polymère

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre II, des polymères solubles dans l'eau ont été utilisés pour protéger les particules colloïdales contre la coalescence excessive et contre la corrosion.

L'acide polyacrylique est utilisé avec succès depuis de nombreuses années pour stabiliser des particules colloïdales des métaux⁶⁰⁻⁶². Cet acide polyacrylique (APA) se "déprotone" en fonction du pH de la solution. Son pKa est de 4.7. En présence de perchlorate de bismuth, ce polymère forme un complexe avec le sel dont la signature optique est reportée sur la figure 3.5. Le complexe est caractérisé par une bande d'absorption avec un maximum à 260 nm.

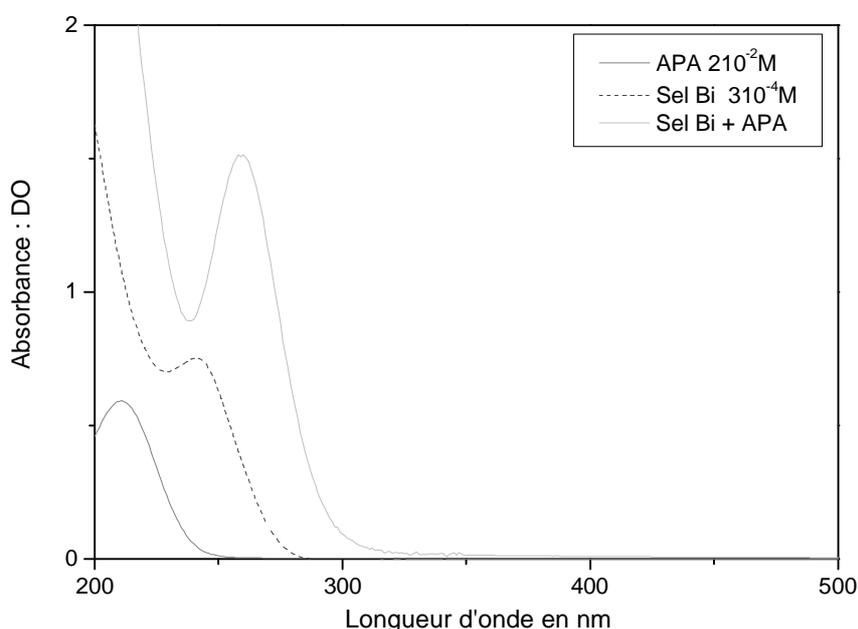


Figure 3.5 : Spectres UV-Visible d'une solution d'APA à $210^{-2}M$, d'une solution de perchlorate de bismuth à $310^{-4} M$ et du mélange des deux solutions

La stabilité du complexe est affectée par le pH de la solution (Figure 3.6). À pH acide et basique, la bande d'absorption caractéristique du complexe disparaît progressivement. Néanmoins, par le biais de cette interaction, l'espèce polynucléaire $Bi_9(OH)_{22}^{5+}$ est stabilisée entre pH = 3 et pH = 5.2.

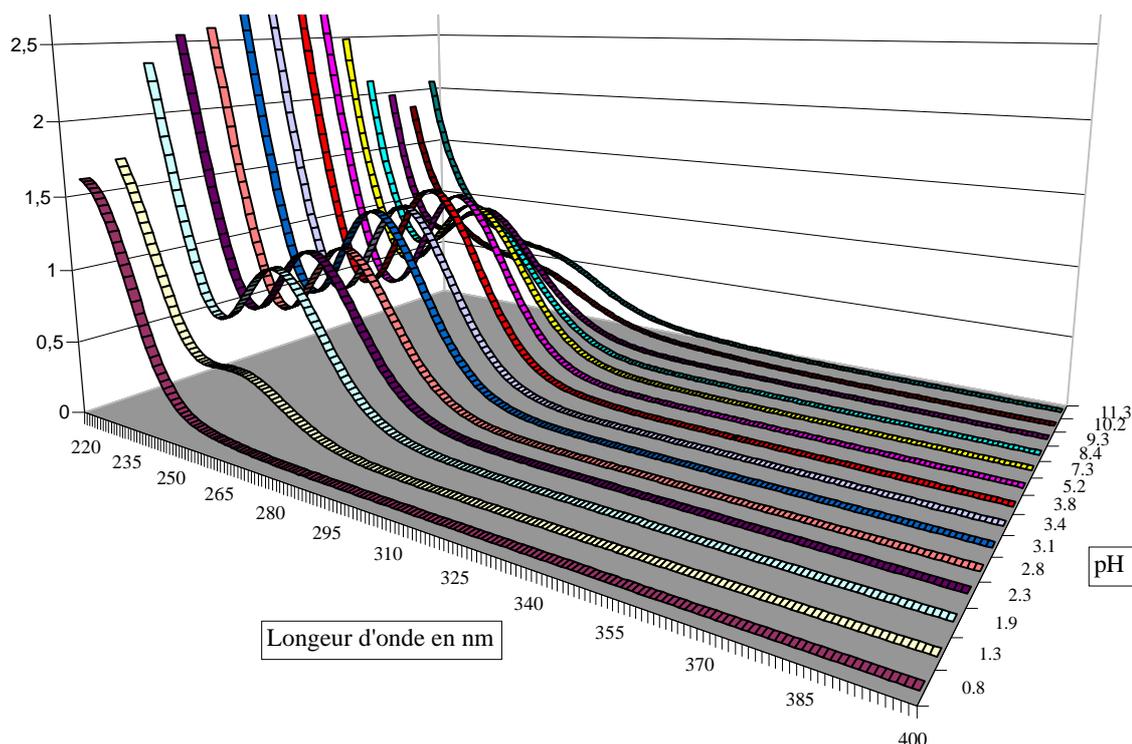


Figure 3.6 : Evolution de l'absorption à 260 nm en fonction du pH d'une solution contenant un mélange de perchlorate de bismuth à $310^{-4}M$ et de APA à $210^{-2}M$

L'effet de la concentration en polymère sur la formation du complexe a également été examiné. A partir d'une solution de concentration en perchlorate de bismuth de $310^{-4}M$, des quantités croissantes de APA ont été ajoutées (Figure 3.7). L'absorbance à 260 nm augmente au fur à mesure de l'addition de APA dans le milieu et se stabilise pour une concentration en APA de $410^{-2}M$. Le coefficient d'extinction molaire à 260 nm de ce complexe a été évalué à $\epsilon_{260}=6300\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

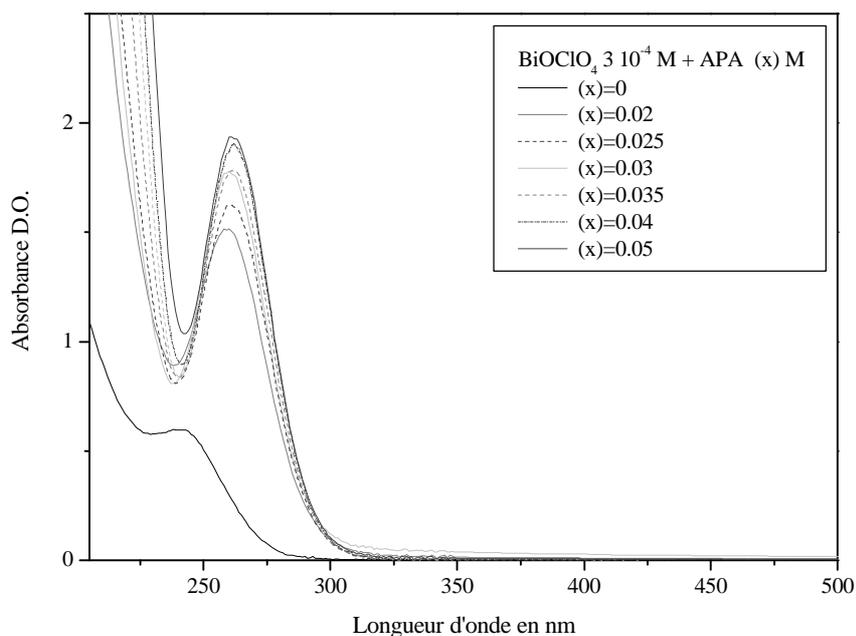


Figure 3.7 : Evolution de l'absorption à 260 nm en fonction de la concentration en APA dans une solution de perchlorate de bismuth de $310^{-4}M$.

Un autre polymère a également été utilisé pour stabiliser les nanoparticules de bismuth. Il s'agit de l'acide polyacrylamide carboxylé PAA-70. Contrairement à l'APA, le sel de bismuth hydrolysé n'interagit pas directement avec ce polymère. En effet, le spectre d'absorption du sel de bismuth avant et après addition de l'acide polyacrylamide demeure identique (figure 3.8). Aucune absorption supplémentaire n'apparaît. Malgré cette absence d'interaction, le PAA-70 a été associé au APA dans la suite de ce travail essentiellement pour accroître la viscosité de la solution aqueuse et freiner ainsi le processus de coalescence des particules colloïdales de bismuth.

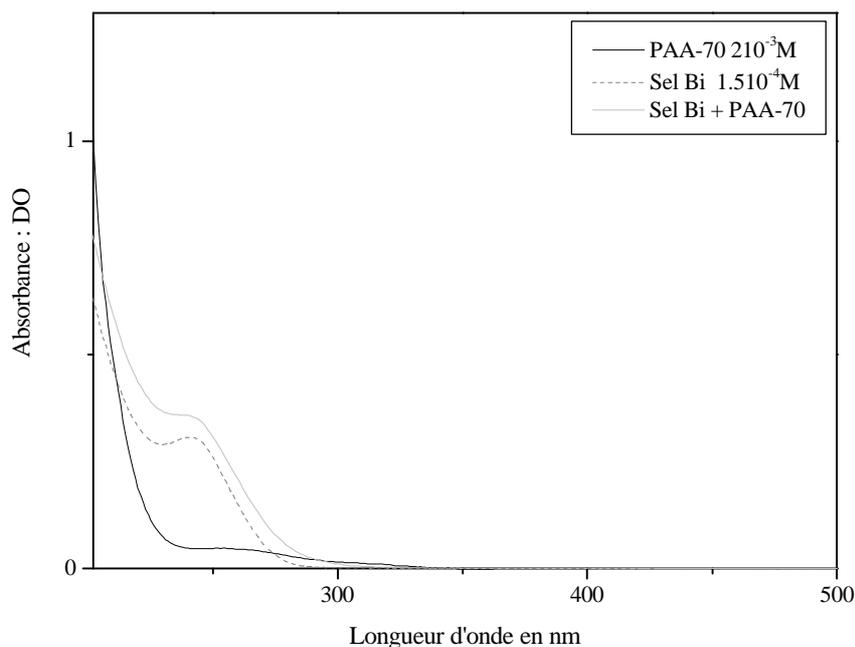


Figure 3.8 : Spectres UV-Visible d'une solution de PAA-70 à 210^{-3} M, d'une solution de perchlorate de bismuth à 1.510^{-4} M et du mélange des deux solutions ($pH=4$)

À partir de ces expérimentations préliminaires, les solutions permettant d'élaborer les particules colloïdales de bismuth ont été préparées. Les solutions contiennent le perchlorate de bismuth et les deux polymères (PAA-70 et APA). Le mélange est agité à température ambiante durant une heure. L'isopropanol est ensuite introduit dans la solution aqueuse afin d'intercepter les radicaux oxydants. Les solutions sont ensuite désaérées en faisant barboter de l'argon alpha dans le liquide pendant 20 minutes.

3.2 Radiolyse de la solution

Nous avons étudié la formation des particules colloïdales par voie radiolytique. Deux sources d'irradiation ont été utilisées pour initier la formation des particules colloïdales. Les irradiations ont été effectuées dans des cellules anaérobiques. Ces cellules optiques ont permis d'étudier par spectroscopie les colloïdes formés sans qu'il y ait de contact entre la solution et l'oxygène environnant.

Les différentes concentrations des produits constituant le mélange sont présentées dans le tableau 3.1. Après addition de l'ensemble des constituants dans la solution le pH du mélange est acide. Il varie de 3.4 à 3.8 en fonction de la concentration initiale en perchlorate de bismuth ($2 \cdot 10^{-4}$ M et $3 \cdot 10^{-4}$ M). Il augmente jusqu'à 4 après addition d'isopropanol.

Sur la figure 3.9 nous avons présenté les spectres de la solution contenant le sel de bismuth, le mélange de polymère et l'intercepteur de radicaux oxydants, avant et après irradiation (dose absorbée : 2kGy).

Produits	Concentration
BiOClO₄⁻ (Perchlorate de bismuth)	Entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-4}$ M
APA (Acide polyacrylamide)	$4 \cdot 10^{-2}$ M
PAA-70 (Acide polyacrylamide carboxylé)	$2 \cdot 10^{-3}$ M
Isopropanol	0.2 M

Tableau 3.1 : Composition de la solution finale avant irradiation

À l'issue de l'irradiation, la bande d'absorption caractéristique du sel précurseur complexé par le polymère à 260 nm a été remplacée par une absorption décroissante vers les grandes longueurs d'onde avec un maximum à 255 nm. Cette absorption a déjà été mise en évidence dans les travaux connus d'Henglein et al. ³¹. Elle correspond à la formation de nanoparticules de bismuth de quelques nanomètres de diamètre ($\epsilon_{255 \text{ nm}} = 8800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

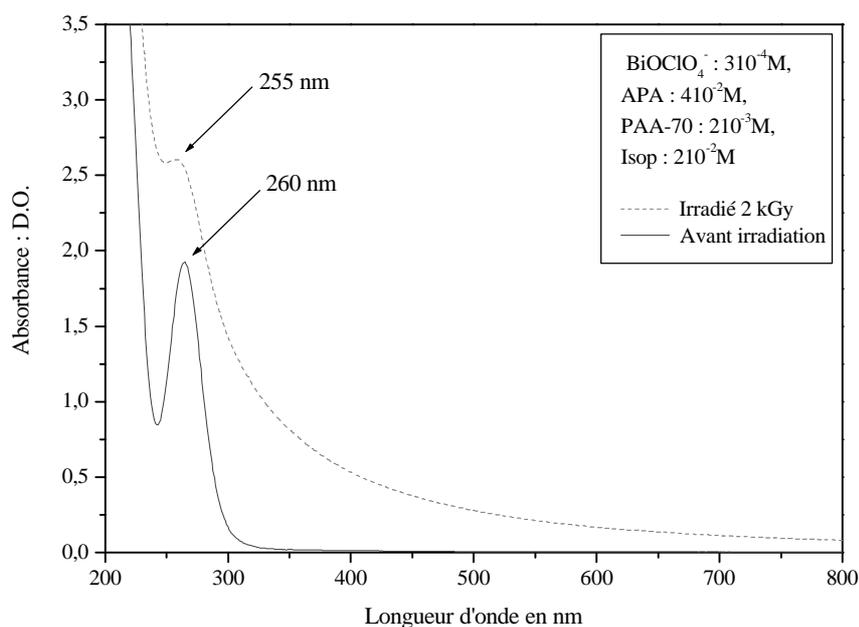


Figure 3.9 : Spectres UV-Visible d'une solution de perchlorate de bismuth $3 \cdot 10^{-4}$ M, APA $4 \cdot 10^{-2}$ M, PAA-70 $2 \cdot 10^{-3}$ M, isopropanol $2 \cdot 10^{-2}$ M dans une cellule de 1 cm de largeur : avant et après d'irradiation gamma de 2 kGy

Ce résultat est confirmé par les observations réalisées en microscopie électronique en transmission. L'image seuillée de la micrographie (figure 3.10) ainsi que l'histogramme de distribution en tailles des nanoparticules formées sont regroupés sur la figure 3.11.

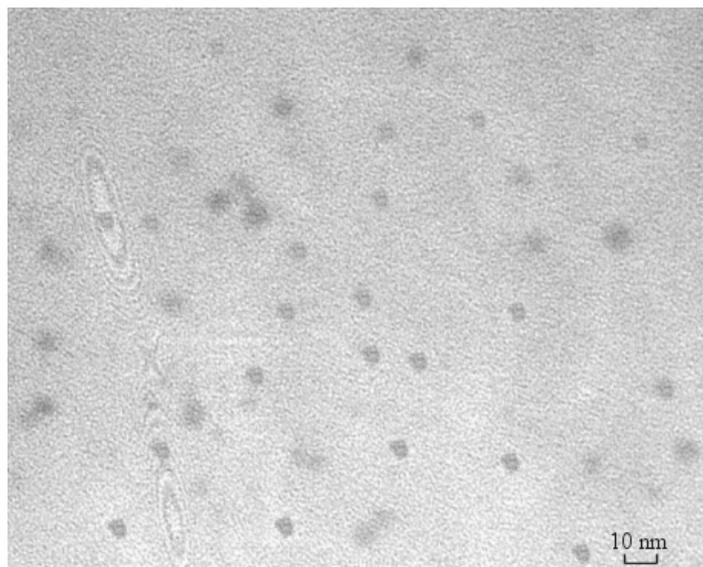


Figure 3.10 : *Micrographie de microscopie électronique en transmission de nanoparticules de bismuth*

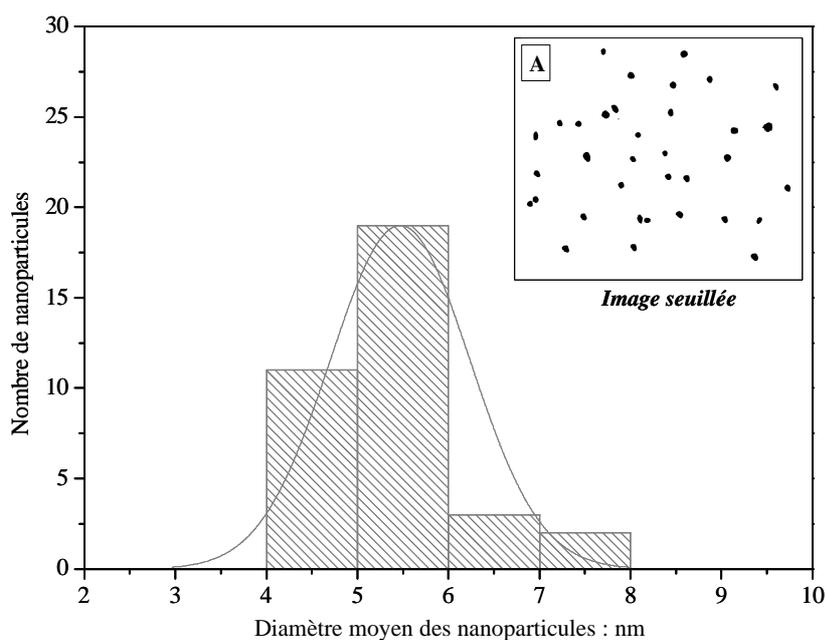


Figure 3.11 : *Distribution en taille des nanoparticules de la figure 3.10 ; Graphe inséré A: Figure 3.10 seuillée.*

On observe une distribution homogène en tailles des particules dont le diamètre moyen est égal à 5 ± 1 nm. De plus, les nanoparticules sont uniformément réparties dans le milieu.

La stabilité des particules a été examinée en suivant l'évolution à l'air des nanoparticules de bismuth après leur formation en phase aqueuse sous l'action des rayonnements ionisants. Les solutions sont stables quelques dizaines de minutes à l'air. Ensuite, une disparition progressive de la coloration brune caractéristique des particules colloïdales de bismuth est observée (figure 3.12). Elle se caractérise sur le spectre d'absorption par une réduction de la

bande d'absorption à 255 nm au profit de celle à 260 nm. En revanche, en absence d'oxygène, la coloration de la solution colloïdale persiste plusieurs jours lorsque les échantillons sont conservés sous atmosphère inerte.

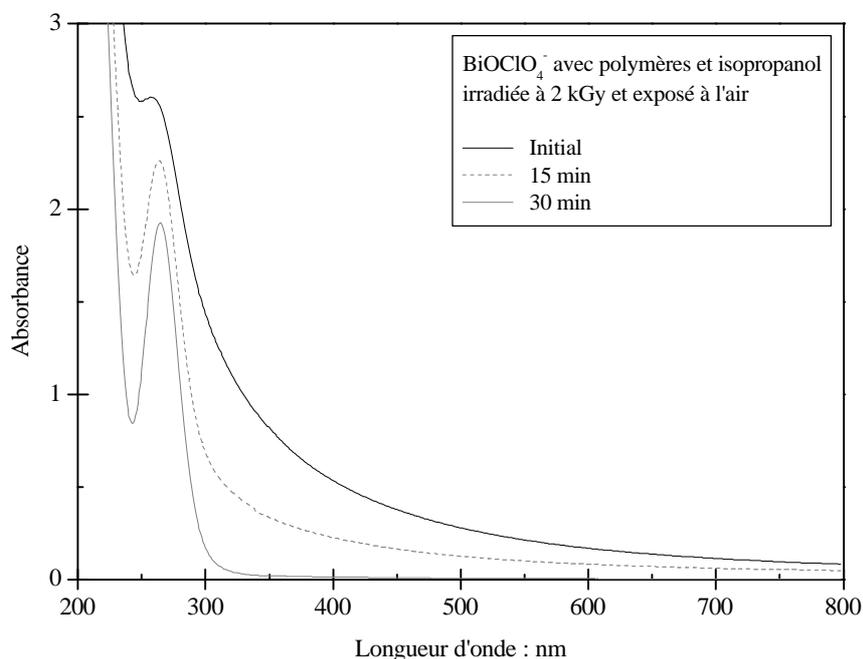


Figure 3.12 : Spectres UV-Visible d'une solution de perchlorate de bismuth (avec polymères et isopropanol) irradiée à 2 kGy et exposée à l'air.

3.2.1 Formation des nanoparticules en fonction de la dose d'irradiation

L'évolution de la quantité de nanoparticules formées en fonction de la dose d'irradiation est présentée sur la figure 3.13. Une solution aqueuse de sel de bismuth en présence de polymères et d'isopropanol a été irradiée avec des doses croissantes (0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.9, 1.8 et 2kGy).

On constate que la bande d'absorption à 260 nm caractéristique de l'interaction entre le sel de bismuth et le APA est progressivement remplacée par la bande d'absorption des particules colloïdales de bismuth. L'absorption spécifique des particules colloïdales augmente linéairement avec la dose jusqu'à 1.8 KGy. Au-delà, un effet de saturation apparaît, indiquant que l'ensemble des ions a été réduit (figure 3.13 A). Si l'on considère que le plateau vers lequel tend la courbe Absorbance=f(dose) à dose élevée correspond à la réduction totale des ions métalliques en atomes, alors la quantité d'atomes obtenus est égale à la quantité initiale d'ions métalliques. En se basant sur cette hypothèse et à partir de la partie linéaire initiale de la courbe, $DO = f(\text{dose})$ (encart de la figure 3.13) on peut déterminer G à partir de la formule suivante :

$$G = \frac{1.610^{-15} \times z \times N_a}{e} \times \frac{\Delta DO}{\Delta D} = 2.5 \text{ atomes de Bi pour } 100 \text{ eV absorbés}$$

G : rendement radiolytique (mol/J)

z : degré d'oxydation = 2/3 pour l'espèce polynucléaire $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$

N_a : nombre d'Avogadro

D : dose d'irradiation (rad)

ϵ : Coefficient d'extinction à 400 nm = 2750 mol⁻¹.L.cm⁻¹

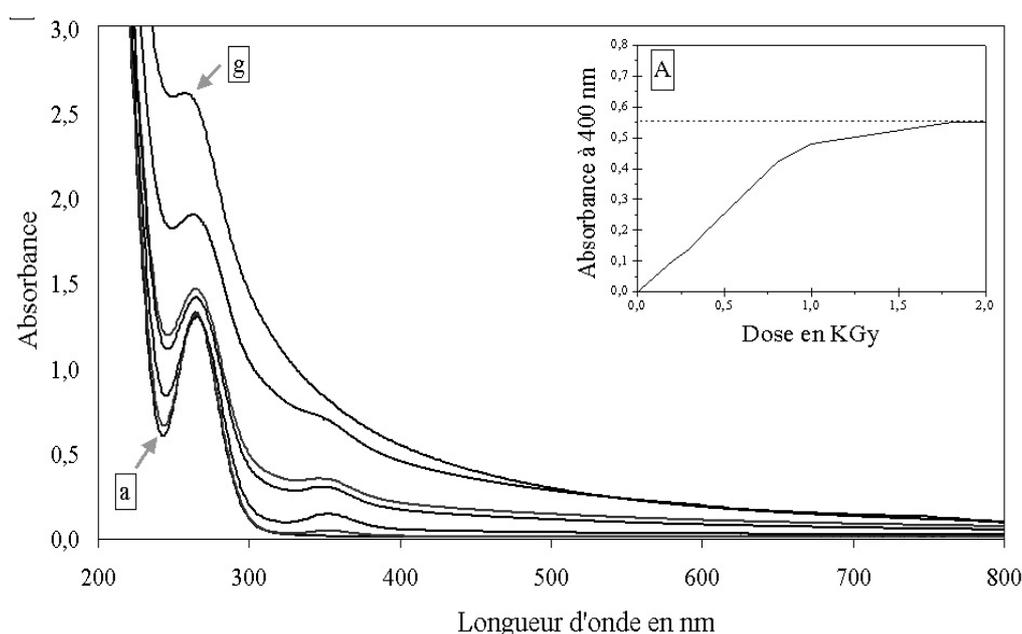
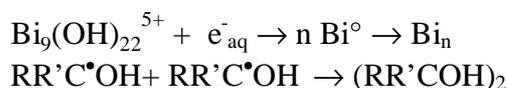


Figure 3.13 : Spectres d'absorption obtenus par irradiation gamma de la solution contenant 2.10^{-4} M de BiOClO_4 et 2.10^{-2} M de polymère APA, pH = 4.7. Les courbes de a à g correspondent aux différentes doses d'irradiation (0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.9, 1.8 kGy); Graphe inséré A : Evolution de l'absorbance à 400 nm en fonction de la dose d'irradiation.

Il est de 2.5 atome de Bi transformés en agrégats pour 100 eV absorbés. Cette valeur est inférieure à ce que l'on peut attendre en considérant que toutes les espèces réductrices (les électrons solvatés et les radicaux alcools) participent à la réduction. Cette valeur inférieure à 6 s'explique en considérant que seuls les électrons solvatés participent à la réaction de l'espèce polynucléaire $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$. En effet, le rendement radiolytique de formation des électrons solvatés à pH=4 est de 2.5 équivalent pour 100 eV (figure 2.1). Le radical alcool se recombine avec lui-même ou est intercepté par les polymères, ce qui limite le rendement de formation des particules colloïdales.



Par ailleurs, l'évolution des spectres d'absorption de la figure 3.13 laisse apparaître une bande d'absorption à 350 nm lors du processus de formation des nanoparticules. Cette bande apparaît pour de faibles doses d'irradiation. Elle est progressivement masquée au fur à mesure du développement de l'absorption des particules colloïdales. La variation de l'intensité de la bande d'absorption à 350 nm en fonction de la dose d'irradiation est reportée dans la figure 3.14. L'absorbance a été corrigée de la contribution des nanoparticules de bismuth.

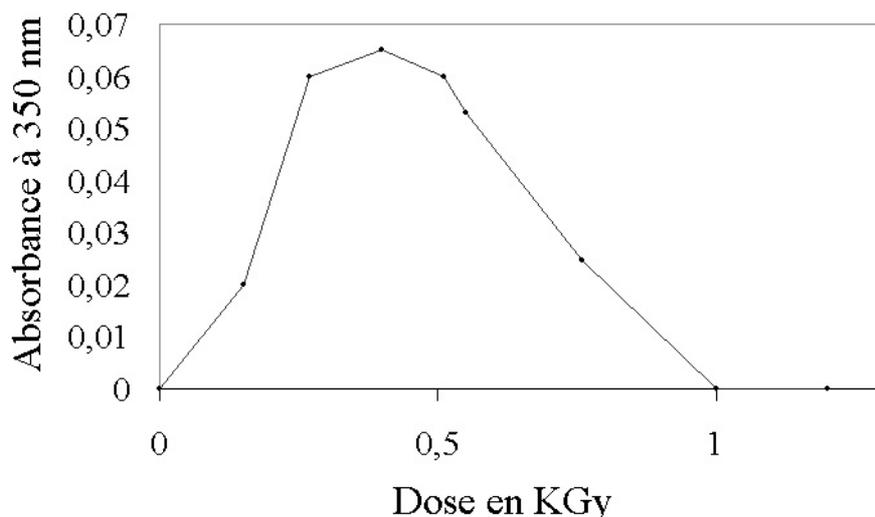


Figure 3.14 : Variation de l'intensité de la bande d'absorption à 350 nm en fonction de la dose d'irradiation

Cette bande est difficile à attribuer. Deux hypothèses peuvent néanmoins être envisagées pour expliquer son origine :

- La première hypothèse consiste à considérer que la bande à 350 nm est due à un oligomère de bismuth, c'est à dire des particules ne contenant que quelques atomes. Il n'existe pas dans la littérature d'oligomères de bismuth connus ayant une bande d'absorption à 350 nm. Cependant, la présence d'oligomères, chargés et de petite dimension, a déjà été observée lors de la formation de particules colloïdales de palladium⁶³⁻⁶⁶.

- La deuxième hypothèse pour expliquer la présence de cette bande à 350 nm pourrait être la formation d'une espèce polynucléaire partiellement réduite de type $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{(5-x)+}$.

3.2.2 Identification de l'espèce absorbant à 350 nm

3.2.2.1 Effet de la présence de l'oxygène

Pour examiner la stabilité de l'espèce absorbant à 350 nm, nous avons exposé à l'air les solutions irradiées à 0.2 kGy. Les résultats sont présentés sur la figure 3.15. Lors de l'exposition à l'air de cette solution, la bande à 350 nm diminue progressivement au profit de la bande à 260 nm caractéristique du précurseur ionique avec un point isobestique à 280 nm. Ceci laisse à penser que la bande à 350 nm est liée à la présence d'une espèce polynucléaire partiellement réduite.

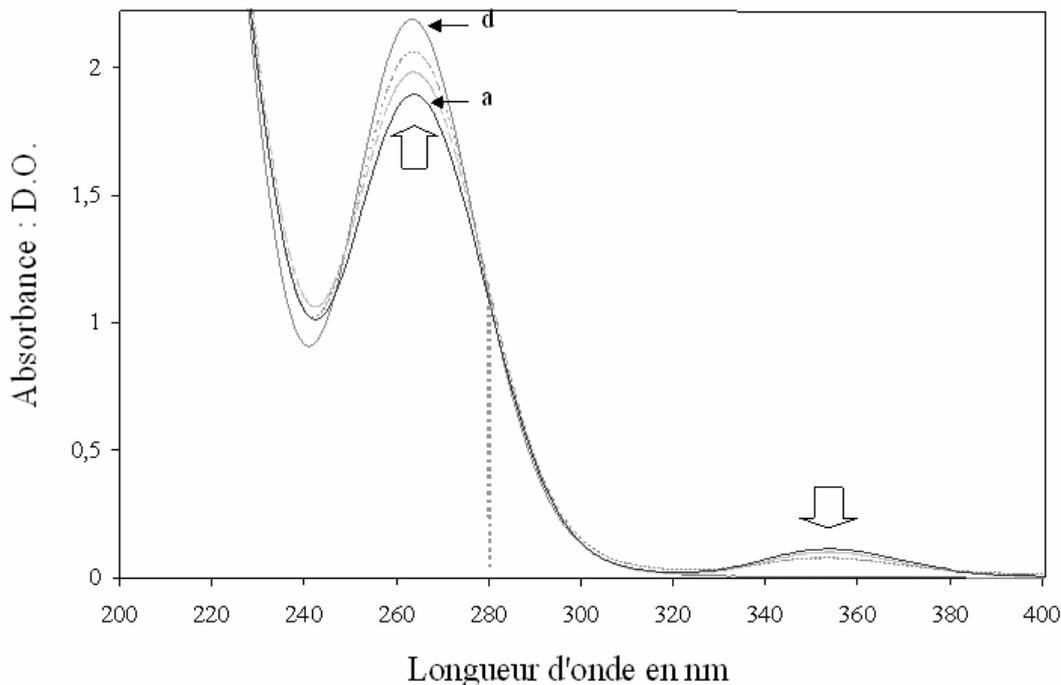


Figure 3.15 : Spectres d'absorption d'une solution de perchlorate de bismuth irradiée à 0.2 kGy (a) puis exposée à l'air : 15 mn (b), 30 mn (c) et 45 mn (d).

3.2.2.2 Effet du polymère sur l'espèce absorbant à 350 nm.

Afin de savoir si la formation de l'espèce absorbant à 350 nm était liée en partie à la présence du polymère APA, nous avons irradié à dose croissante une série de solutions aqueuses en présence d'un autre polymère, le polyéthylèneimine (PEI, tableau 2.2). Les irradiations ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Après l'irradiation, l'enregistrement des spectres d'absorption ne révèle aucune formation de cette espèce intermédiaire absorbant à 350 nm.

A partir de ces observations, on peut faire le constat suivant :

- la bande d'absorption à 350 nm appartient à une espèce polynucléaire de bismuth partiellement réduite.
- l'absence de bande d'absorption en présence du polymère PEI nous permet de conclure que l'acide polyacrylique joue un rôle important dans l'évolution des particules de bismuth sous irradiation.

Par conséquent on attribue l'espèce absorbant à 350 nm à une forme polynucléaire partiellement réduite de type $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{(5-x)+}$ complexée par les groupements carboxyles de l'acide polyacrylique.

3.2.3 Effet du débit de dose sur la formation des particules

Nous avons examiné l'effet du débit de dose sur la formation des nanoparticules de bismuth. La littérature montre en effet qu'en augmentant le débit de dose la dimension des nanoparticules formées diminue⁶⁷. Une solution contenant le sel de bismuth, l'isopropanol et le mélange de polymères a été irradiée avec une source d'électrons accélérés délivrant un

débit de dose 30 MGy/h. A l'issue de l'irradiation, la solution adopte une coloration marron claire caractéristique des nanoparticules de bismuth. Le spectre d'absorption de cette solution est présenté sur la figure 3.16. Nous constatons que la forme de ce spectre d'absorption est analogue à celui correspondant aux nanoparticules de bismuth formées par radiolyse gamma à un débit de dose plus faible (2 kGy/h, figure 3.13). En revanche l'intensité de l'absorption est moins prononcée. Ceci signifie que la concentration en nanoparticules formées est plus faible. Il s'agit probablement d'un effet de débit de dose. L'augmentation du débit de dose a pour effet de favoriser les réactions de second ordre, c'est-à-dire les recombinaisons radicalaires. Les espèces primaires (e^- , H^\bullet , OH^\bullet) réagissent entre elles, ce qui explique que le rendement radiolytique de formation des nanoparticules soit plus faible (Klem et al. ^{68,69}).

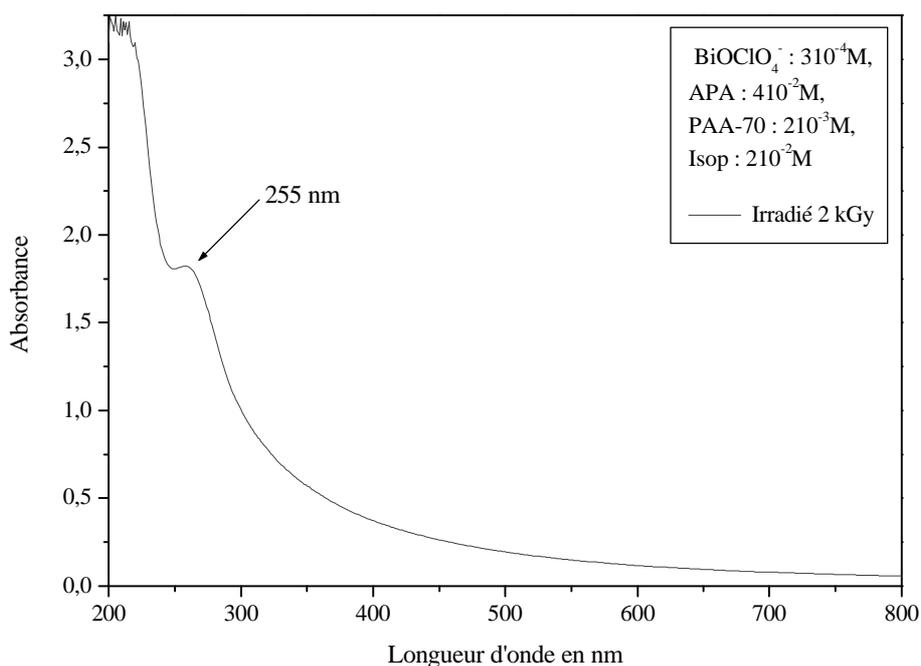


Figure 3.16 : Spectre d'absorption d'une solution contenant le sel de bismuth, l'isopropanol et le mélange de polymères, irradiée par une source d'électrons impulsionnelle

Par ailleurs la solution colloïdale colorée est peu stable : elle devient incolore au bout d'une heure sous atmosphère inerte, alors que la solution colloïdale obtenue par rayonnement gamma conserve sa coloration pendant plusieurs jours dans les mêmes conditions. Nous pensons que cette fragilité est liée à la taille des nanoparticules. Les particules obtenues à l'aide de la source d'électrons accélérés sont probablement plus petites que celles obtenues par radiolyse gamma. Les particules de petite dimension sont en général très sensibles à la corrosion. Il est désormais bien connu que le potentiel redox des nanoparticules métalliques en phase liquide varie avec la taille surtout lorsque les particules sont constituées d'un faible nombre d'atome ⁷⁰. Le potentiel redox de petites particules est en effet plus négatif que celui du solide massif. En conséquence ces petites particules sont très facilement oxydables, d'où la difficulté de stabiliser les petites tailles. Ces particules ont donc des durées de vie limitées dues à leur instabilité vis-à-vis de l'oxydation. Les méthodes de caractérisation classique n'ont donc pas pu être appliquées pour évaluer leur structure, leur taille et leur comportement.

Par ailleurs, compte tenu des coûts d'irradiation par source d'électrons et des disponibilités de cet instrument lourd, nous avons utilisé dans la suite des synthèses le rayonnement gamma. Néanmoins ce type de source moyennant une utilisation avec des impulsions est adapté à la production de nanoparticules particulièrement pour de grandes quantités.

3.3 Etude des potentiels d'oxydoréduction

Les potentiels d'oxydoréduction des particules colloïdales de bismuth et de l'espèce polynucléaire absorbant à 350 nm ont été examinés à l'aide de plusieurs molécules sondes⁷¹ (tableau 3.2). Les molécules choisies ont la particularité de posséder des bandes d'absorption distinctes sous forme réduite ou oxydée. Les molécules suivantes ont été utilisées :

Espèces	Potentiel
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 0,45 \text{ V}_{\text{ENH}}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$E^\circ = 0,36 \text{ V}_{\text{ENH}}$ ⁷²
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$E^\circ = 0,07 \text{ V}_{\text{ENH}}$ ⁷³
$\text{MV}^{2+} / \text{MV}^{\bullet+}$	$E^\circ = -0,45 \text{ V}_{\text{ENH}}$ ⁷⁴

Tableau 3.2 : Espèces chimiques utilisées pour examiner le potentiel chimique de l'espèce absorbant à 350 nm

Ces molécules ont été ajoutées en quantité contrôlée dans des solutions irradiées à 0.4 kGy, c'est à dire contenant les particules colloïdales de bismuth et l'espèce absorbant à 350 nm. La figure 3.17 montre l'évolution de l'absorption d'une solution contenant les particules colloïdales et l'espèce polynucléaire absorbant à 350 nm en présence de peroxyde d'hydrogène en milieu anaérobique.

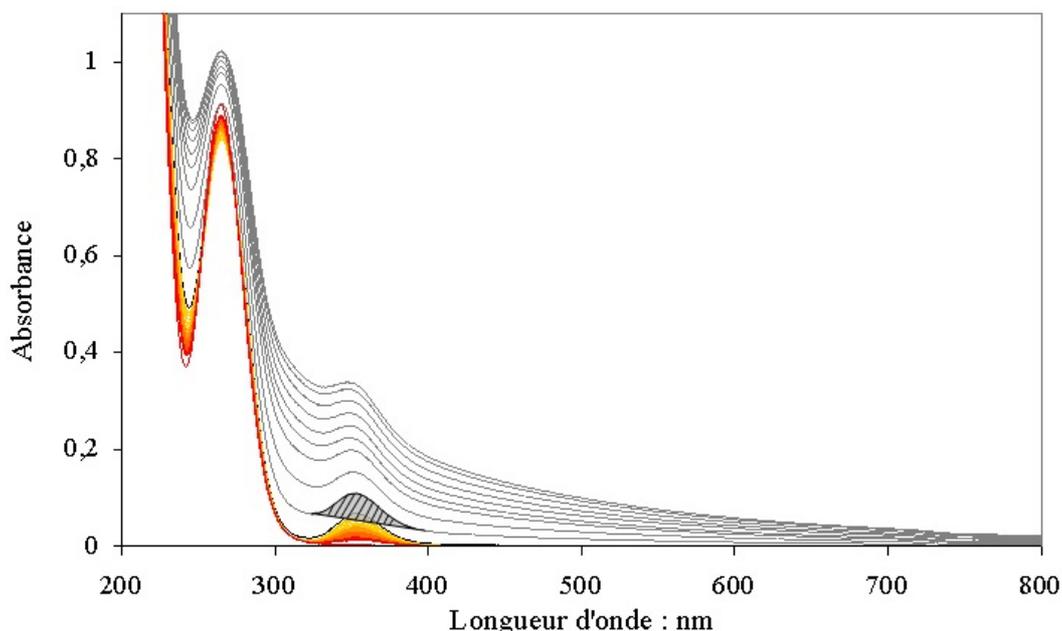


Figure 3.17 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution contenant 2.10^{-4} M de BiOClO_4 et 2.10^{-2} M de polymère APA, irradiée à 0.4 kGy, par oxydation progressive à l'eau oxygénée

En présence de H_2O_2 , l'absorption des particules colloïdales disparaît progressivement en laissant apparaître progressivement l'espèce polynucléaire absorbant à 350 nm. L'absorption due à l'espèce polynucléaire (figure 3.16, partie hachurée) reste constante durant cette

première phase du dosage. Puis, la bande à 350 nm disparaît à son tour au profit de la bande à 260 nm avec un point isobestique à 280 nm (figure 3.16, courbes oranges). A partir de ces observations, on peut conclure que le potentiel d'oxydoréduction du peroxyde d'hydrogène est supérieur à la fois à celui des nanoparticules de bismuth et à celui de l'espèce polynucléaire $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{(5-x)+}$:



Des expériences analogues ont été réalisées à partir des autres molécules sondes afin d'obtenir un encadrement des potentiels d'oxydoréduction des particules colloïdales de bismuth et de l'espèce absorbant à 350 nm.

La figure 3.18 montre l'évolution spectrale de la solution contenant l'espèce à 350 nm en présence d'hexacyanoferrate dont le spectre d'absorption est présenté en encart. En présence de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, la bande à 350 nm disparaît progressivement. En fin de réaction, le spectre de la solution est analogue à celui de la solution non irradiée. La courbe en pointillée de la figure 3.16 correspond au spectre d'absorption de l'espèce $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ajoutée en excès. L'expérience renouvelée sur la même solution en présence de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ne laisse apparaître aucune modification du spectre d'absorption. Le spectre d'absorption de l'espèce à 350 nm demeure inchangé avant ou après addition de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

Ces observations suggèrent que le potentiel d'oxydoréduction de l'espèce polynucléaire absorbant à 350 nm, stabilisée par le polymère APA, est compris entre 0,1 et $0,36V_{\text{ENH}}$:

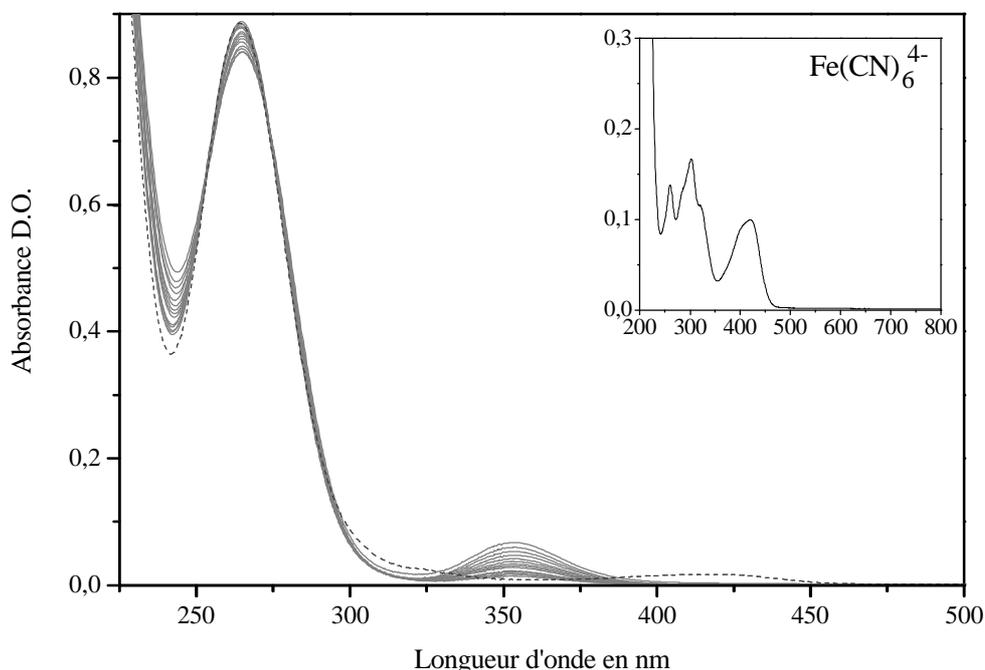


Figure 3.18 : Dosage d'une solution de perchlorate de bismuth, irradiée à 0,4 kGy, par de l'hexacyanoferrate. Graphe inséré : Spectre d'absorption de l'espèce $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Dans le cas de la solution irradiée à 2 kGy, c'est-à-dire contenant les nanoparticules, les observations suivantes ont été faites :

- l'addition de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ou de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ conduit à la disparition progressive de la bande d'absorption des particules colloïdales.
- aucune modification spectrale n'est observée en présence de méthylviologène

A partir de ces résultats, on peut donc en conclure que le potentiel d'oxydoréduction des particules colloïdales est compris entre 0.1 et $-0.45 \text{ V}_{\text{ENH}}$.

En résumé, le classement des différentes espèces selon leur potentiel d'oxydoréduction est le suivant (figure 3.19) :

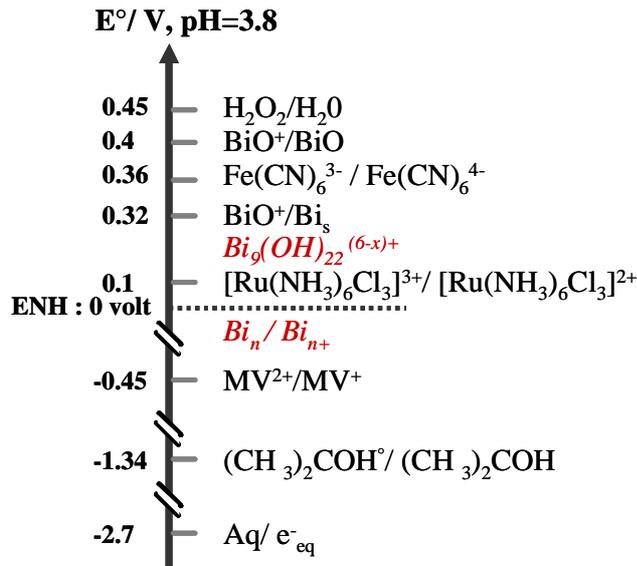


Figure 3.19 : Classement des différentes espèces selon leur potentiel d'oxydoréduction

3.4 Conclusion

Des nanoparticules de bismuth de 5 nm de diamètre ont été synthétisées et stabilisées en milieu anaérobie à $\text{pH}=3.8$ sur une durée de plusieurs jours. Ces nanoparticules sont caractérisées par une bande d'absorption à 255 nm et un potentiel d'oxydoréduction estimé entre -0.45 et $0.1 \text{ V}_{\text{ENH}}$.

Lorsque ces nanoparticules sont exposées à l'air, elles s'oxydent en quelques heures et ce malgré la présence de polymère APA et PAA-70.

Le mécanisme de formation des colloïdes de bismuth synthétisés par radiolyse a été examiné par spectroscopie UV-Visible. Ce mécanisme est complexe car le précurseur cationique correspond à une espèce polynucléaire au degré d'oxydation III. La réduction jusqu'au degré d'oxydation 0 a lieu en plusieurs étapes. Une des espèces réduites absorbant à 350 nm a été observée. Cette espèce est stabilisée par l'acide polyacrylique et possède un potentiel d'oxydoréduction compris entre 0.1 et $0.32 \text{ V}_{\text{ENH}}$. Il s'agit a priori d'une espèce polynucléaire partiellement réduite stabilisée par le polymère APA.

À ce stade, les mécanismes réactionnels de la réduction radiolytique du perchlorate de bismuth ne sont pas expliqués. Nous avons tenté d'obtenir des informations complémentaires en utilisant des techniques de radiolyse résolues en temps. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 4 : Etude des mécanismes réactionnels de formation des nanoparticules de bismuth par radiolyse pulsée

Ce chapitre présente l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la réduction radiolytique du perchlorate de bismuth. Cette étude a été réalisée par radiolyse pulsée. Cette technique est une des mieux adaptées pour observer les phénomènes transitoires par spectroscopie d'absorption. Elle permet d'étudier les toutes premières étapes de la formation des espèces transitoires, les cinétiques de croissance et leur comportement suivant la nature du milieu dans lequel ils sont formés. Ainsi l'incidence des paramètres tels que le pH, la concentration initiale en précurseur et la présence de stabilisant (polymère) a été examinée.

4.1 Solution pure de perchlorate bismuth.

Pour les expériences de radiolyse impulsionnelle, dont le but est d'étudier le mécanisme de formation des nanoparticules de bismuth, nous sommes partis dans un premier temps de solutions aqueuses de perchlorate de bismuth en absence de polymère. Cinq solutions ont été étudiées à pH naturel ou à pH = 5 et sont présentées dans le tableau 4.1. Le pH est ajusté par addition de KOH. À pH = 5, un léger trouble apparaît dans la solution au-delà de quelques heures après l'ajustement du pH. Il correspond à une formation lente de l'hydroxyde du bismuth $\text{Bi}_9(\text{OH})_{23}^{4+}$ insoluble en solution aqueuse. Cet effet n'a aucune incidence sur les mesures effectuées immédiatement sur les solutions fraîches

BiOClO_4 (mol.l ⁻¹)	pH de la solution
0.45 mM	3.8 (naturel)
0.9 mM	3.4 (naturel)
3.8 mM	3 (naturel)
0.45 mM	5 (ajusté avec KOH)
0.9 mM	5 (ajusté avec KOH)

Tableau 4.1 : Solutions préparées pour l'étude par radiolyse pulsée

Les solutions étudiées sont naturellement acides et nous rappelons que le sel de bismuth s'hydrolyse sous forme d'espèces polynucléaires $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$. A pH = 3.4, contrairement à ce qui a été observé à pH = 5, cette espèce absorbe dans l'UV avec un maximum à 260 nm. Pour simplification, nous appellerons l'espèce polynucléaire $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$ présente initialement dans le milieu « Bi^{3+} ». Les solutions sont désaérées avant l'impulsion d'électrons.

4.1.1 Spectre transitoire à l'échelle de la nanoseconde

La figure 4.1a montre le spectre d'absorption transitoire enregistré entre 200 et 800 nm à $t=50$ ns après l'impulsion lors de l'irradiation de la solution aqueuse de perchlorate de bismuth (0.9 mM) à pH naturel (pH=3.4). Il est comparé au spectre d'absorption de l'électron

solvaté d'une solution aqueuse à pH neutre (figure 4.1b). La dose par impulsion (durée = 3ns) est de 7 Gy. Dans ces conditions, les concentrations en électrons solvatés et radicaux OH^\bullet sont égales à $2 \cdot 10^{-6}$ M ; celle de H^\bullet est de $4.5 \cdot 10^{-7}$ M. On constate à cette échelle de temps la formation d'électrons hydratés caractérisés par leur spectre d'absorption avec un maximum à 720 nm.

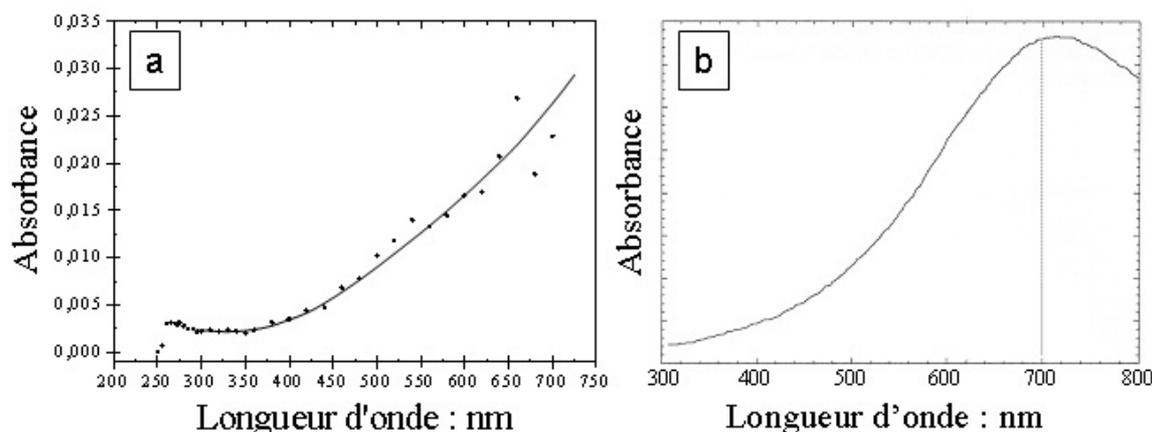


Figure 4.1 : a) Spectre transitoire d'une solution aqueuse de 0.9 mM en BiOClO_4 à 50 ns comparé (b) au spectre de l'électron solvaté

La figure 4.2 rassemble le signal d'absorption de l'électron solvaté ($\lambda_{\text{max}} = 700$ nm) obtenu avec des solutions aqueuses contenant des concentrations variables d'ions Bi^{3+} . Rappelons qu'en augmentant la concentration en sel de bismuth, le pH diminue et l'espèce polynucléaire présente dans le milieu n'est pas forcément identique.

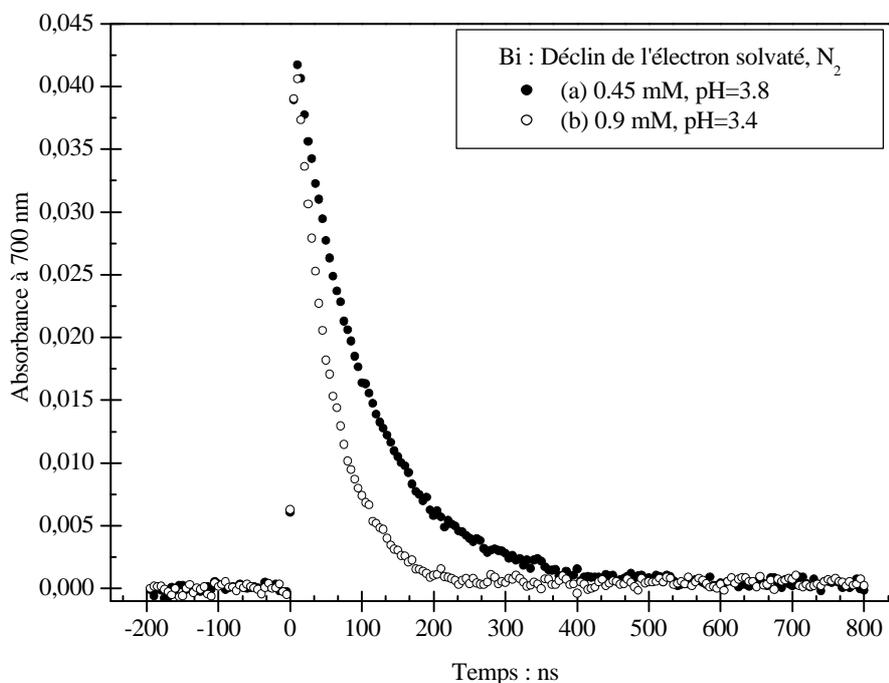
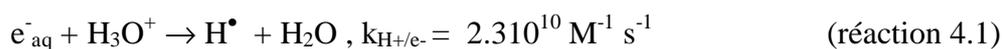


Figure 4.2 : Evolution de la densité optique à $\lambda = 700$ nm en fonction du temps pour une solution de perchlorate de bismuth à deux concentrations différentes.

Le déclin de l'électron observé en présence bismuth est plus rapide que celui obtenu pour une solution aqueuse à pH = 3.4 ou 3.8 en l'absence de bismuth (temps de demi-vie = 75 ns, (non présenté)). Par ailleurs la vitesse de déclin est affectée par l'augmentation de la concentration de Bi^{3+} . La capture très rapide de l'électron pendant les quelques nanosecondes qui suivent l'impulsion est attribuée à la réaction entre les électrons solvatés et Bi^{3+} et à la réaction entre l'électron et les ions H_3O^+ . En effet, à pH = 3.4, une fraction appréciable des électrons réagit également avec les ions hydroniums. Le sel de bismuth et les ions hydroniums sont en compétition pour la capture des électrons solvatés. Le déclin de l'électron obéit au système de réactions et d'équations suivantes :



$$\frac{d\text{e}^-}{dt} = k_{\text{H}^+/\text{e}^-} * [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{e}^-] + k_{\text{Bi}^{3+}/\text{e}^-} * [\text{Bi}^{3+}] * [\text{e}^-]$$

où k est la constante de vitesse de la réaction ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et K_{obs} est la constante de vitesse de formation observée expérimentalement. Cette écriture sera adoptée dans la suite du manuscrit

Afin d'éliminer la composante appartenant à la disparition de l'électron solvaté par les ions H_3O^+ ($k_{\text{H}^+/\text{e}^-}$), nous avons effectué la correction suivante pour évaluer $k_{\text{Bi}^{3+}/\text{e}^-}$:

$$[k_{\text{Bi}^{3+}/\text{e}^-}]_{\text{réel}} = K_{\text{obs Bi}^{3+}/\text{e}^-} / [\text{Bi}^{3+}] - k_{\text{H}^+/\text{e}^-}$$

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.3. On remarque que la valeur de la constante de vitesse $k_{\text{Bi}^{3+}/\text{e}^-}$ varie en fonction du pH : elle diminue au fur et à mesure que le pH augmente. Ce ralentissement est probablement lié au fait que la nature des espèces polynucléaires présentes dans le milieu est modifiée en fonction du pH. A pH=5, les espèces présentent une charge positive moins importante que celles à pH = 3.4.

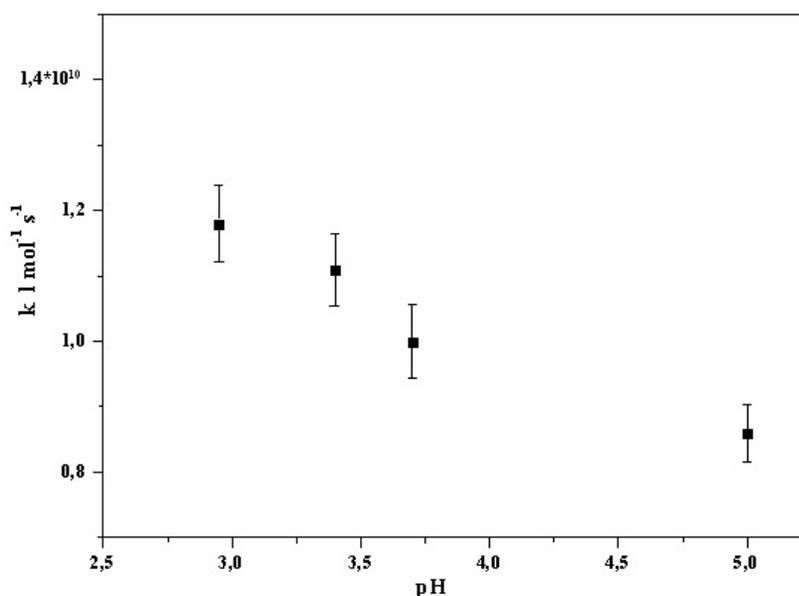


Figure 4.3 : Evolution de la constante de vitesse $k_{\text{Bi}^{3+}/\text{e}^-}$ en fonction du pH

4.1.2 Spectres transitoires à l'échelle de la microseconde

La figure 4.4 rassemble les spectres d'absorption des espèces transitoires enregistrés entre 250 nm et 700 nm, 4 μ s au-delà de l'impulsion d'électrons. Les spectres ont été enregistrés pour deux concentrations en sel de bismuth : 0.45 mM et 0.9 mM. À l'échelle de la microseconde, on observe l'apparition d'une bande d'absorption avec un maximum à 275 nm et un épaulement vers 400 nm. Ces bandes d'absorption n'apparaissent qu'en présence du sel de bismuth dans la solution et il semble raisonnable de les attribuer à des espèces issues de la réduction ou de l'oxydation de l'espèce Bi³⁺.

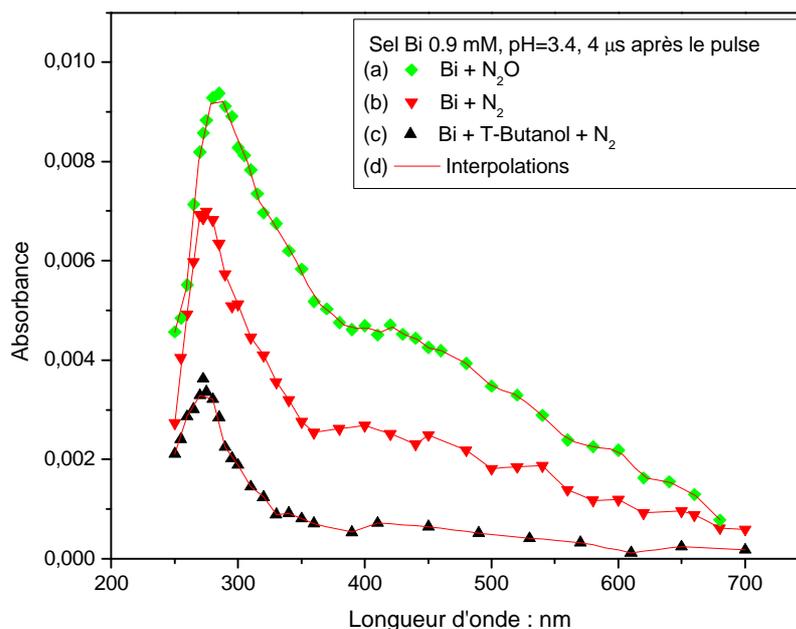


Figure 4.4 : Spectres d'absorption d'une solution de sel de bismuth 4 μ s après le pulse d'électrons : a) en présence de protoxyde d'azote ; b) en présence d'azote ; c) en présence de tertibutanol et d'azote ; d) interpolations des courbes a ,b et c

Afin de distinguer les espèces formées issues de la réduction des ions « Bi³⁺ » de celles issues de leur oxydation, plusieurs expériences ont été effectuées en présence d'intercepteurs de radicaux oxydants et/ou d'intercepteurs des espèces réductrices. Le tableau 4.2 ci-dessous liste les intercepteurs d'espèces radiolytiques primaires utilisés, et les espèces primaires restant en solution quelques nanosecondes après l'impulsion en présence de ces intercepteurs.

b \ a	e ⁻ _s , OH [°] , H [°]
Azote : N ₂	e ⁻ _s , OH [°] , H [°]
Protoxyde d'azote : N ₂ O	2*OH [°] , H [°]
Terbutanol : tBuOH	e ⁻ _s , H [°]
Isopronanol : IsoP	e ⁻ _s , R [°]
N ₂ O + tBuOH	H [°]

Tableau 4.2 : Espèces restant en solution après réaction des "pièges à radicaux libres" (b) avec les espèces primaires (a)

Les réactions mises en jeu et les constantes de vitesse sont les suivantes ⁷⁵:

Pour le protoxyde d'azote



Pour le tertiobutanol



Pour l'isopropanol

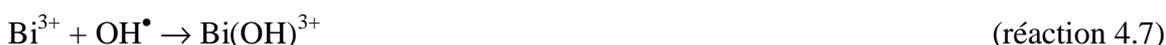


4.1.2.1 Cas de N₂O

La figure 4.4 présente le spectre d'absorption enregistré après radiolyse impulsionnelle d'une solution aqueuse de 0.9 mM de perchlorate de bismuth saturée par du protoxyde d'azote. N₂O est un bon intercepteur d'électrons solvatés. Il transforme les électrons solvatés en radicaux OH[•]; ainsi en présence de N₂O, les rendements de OH[•] et H[•] sont les suivants :

$$G_{OH^\bullet} = 5.4 \text{ et } G_{H^\bullet} = 0.6 \text{ molécules/100 eV}$$

Dans ces conditions oxydantes, on observe un spectre proche de celui obtenu en présence de N₂ avec une bande intense vers 280 nm et un épaulement vers 420 nm ; l'intensité de ces absorptions est de manière générale nettement plus élevée qu'en présence de N₂. Nous attribuons ces absorptions à une espèce issue de l'addition du radical OH[•] sur « Bi³⁺ » :



Le traitement cinétique des signaux confirme cette attribution.

4.1.2.2 Cas du tertiobutanol

La figure 4.4 montre également l'effet du tertiobutanol sur le spectre d'absorption de la solution de perchlorate de bismuth (0.45 mM) après l'impulsion. Dans ces conditions réductrices, on observe une seule bande d'absorption avec un maximum à 275 nm. L'absorption à 280 nm avec un épaulement vers 400 nm a disparu. Cette observation confirme notre attribution précédente des absorptions à 280 nm avec un épaulement vers 400 nm à une espèce Bi(OH)³⁺ issue de l'oxydation de Bi³⁺. La bande à 275 nm observée en milieu réducteur est quant à elle attribuée à une espèce « Bi²⁺ » formée par les électrons solvatés et/ou les radicaux H[•].



Afin de déterminer si les radicaux H^\bullet participent à la réduction du sel « Bi^{3+} », l'expérience précédente a été renouvelée en présence de tertibutanol et de N_2O . Ces réactifs interceptent respectivement les radicaux OH^\bullet et les électrons solvatés. Par conséquent, seuls les radicaux H^\bullet subsistent en solution. Dans ces conditions, on observe après l'impulsion la formation de la bande d'absorption à 275 nm que nous attribuons à « Bi^{2+} » (figure 4.5). Par conséquent on peut affirmer que les radicaux H^\bullet participent à la réduction de « Bi^{3+} ». On remarque que l'absorption est nettement plus faible que celle observée en présence de tertibutanol et d'azote. Ce faible rendement est lié au fait que les électrons solvatés sont captés par le protoxyde d'azote.

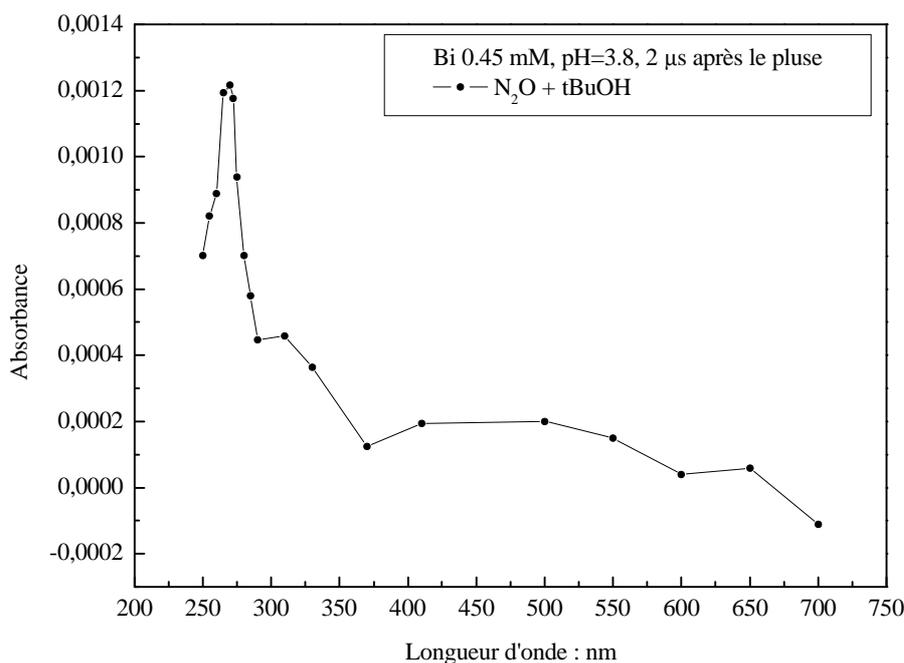


Figure 4.5 : Spectre d'absorption de l'espèce transitoire formée dans la solution de perchlorate de bismuth en présence de tertibutanol et de N_2O .

4.1.2.3 Spectres des espèces transitoires

Nous avons tenté de tracer le spectre d'absorption de l'espèce issue de l'addition de « $Bi(OH)^{3+}$ » absorbant à 280 nm avec un épaulement vers 400 nm. Pour cela, nous avons considéré les spectres d'absorption à 4µs obtenus pour une solution de perchlorate de bismuth à pH naturel, dégazée, sous azote, en présence et en absence de tertibutanol. Par soustraction, le spectre de l'espèce « $Bi(OH)^{3+}$ » est obtenu. Il est possible d'estimer le coefficient d'extinction molaire de l'espèce « $Bi(OH)^{3+}$ » pour $\lambda = 280$ nm et $\lambda = 400$ nm. En considérant que la concentration en radicaux OH^\bullet est de $2 \cdot 10^6$ mol.L⁻¹, on estime les coefficients d'extinction molaire à 290 nm et à 400 nm respectivement à des valeurs de $\epsilon_{Bi(OH)^{3+}/290} = 2000$ mol⁻¹.L.cm⁻¹ et $\epsilon_{Bi(OH)^{3+}/400} = 1000$ mol⁻¹.L.cm⁻¹

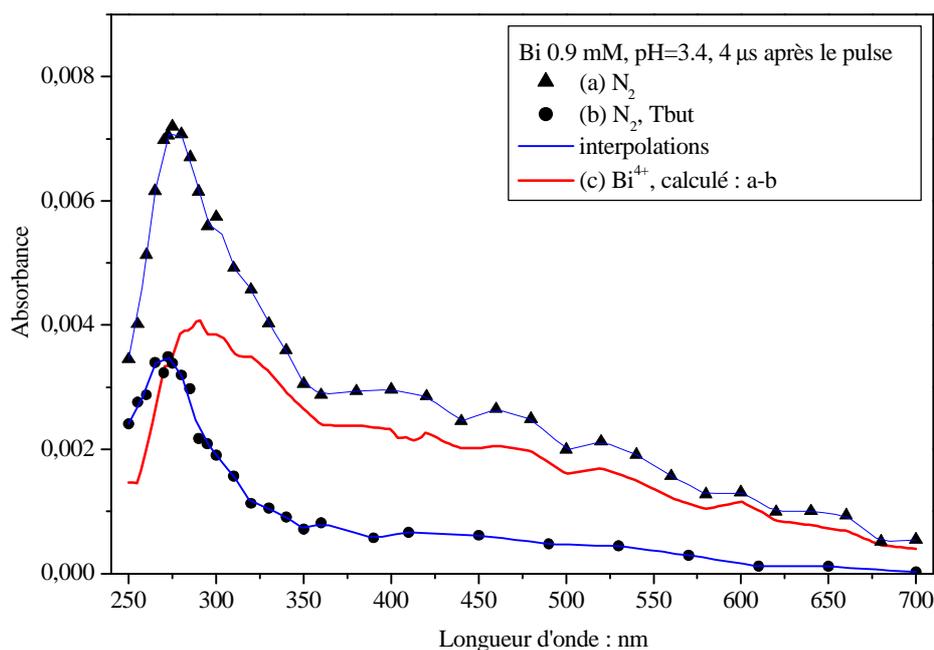


Figure 4.6 : Spectre calculé de l'espèce $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ (c) obtenu par soustraction des spectres d'absorption du perchlorate de bismuth irradié en présence d'azote avec (b) et sans tertiobutanol (a), 4 ns après le pulse.

Quant à l'espèce issue de la réduction de « Bi^{3+} » par les électrons solvatés et le radical H^\bullet , i.e l'espèce « Bi^{2+} », elle présente une absorption avec un maximum à 273 nm. En admettant que la concentration initiale en électrons solvatés soit de $2 \cdot 10^{-6}$ M, et celle en H^\bullet de $4.4 \cdot 10^{-7}$ M, on obtient un coefficient d'extinction molaire de $1550 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour l'espèce « Bi^{2+} » à 273 nm.

4.1.3 Constante de vitesse de formation des espèces transitoires

4.1.3.1 Formation de l'espèce oxydée « $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ »

Pour estimer la constante de vitesse entre l'espèce « Bi^{3+} » et le radical OH^\bullet , nous sommes partis des signaux enregistrés à 290 nm (près du maximum d'absorption) ou à 420 nm (au niveau de l'épaulement). Les figures 4.7 et 4.8 présentent respectivement ces signaux obtenus en présence de N_2 , de N_2O avec ou sans tertiobutanol.

La montée de l'absorbance dans la figure 4.7 peut être décomposée en deux parties :

- À temps très court, une montée verticale due à la formation de l'espèce réduite Bi^{2+} d'après les réactions 4.8 et 4.9.
- Puis, une montée de pente plus douce qui est due principalement à la formation de l'espèce oxydée $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$. Cette seconde composante plus lente signifie que la constante de vitesse de formation de $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ est plus faible que celle de Bi^{2+} .

Dans la figure 4.8, juste après l'impulsion, la montée verticale est masquée par la formation de l'électron solvaté qui présente un coefficient d'extinction relativement important

à cette longueur d'onde. Par ailleurs, la contribution de l'espèce réduite Bi^{2+} a disparu, car à cette longueur d'onde, son absorbance est très faible (figure 4.6).

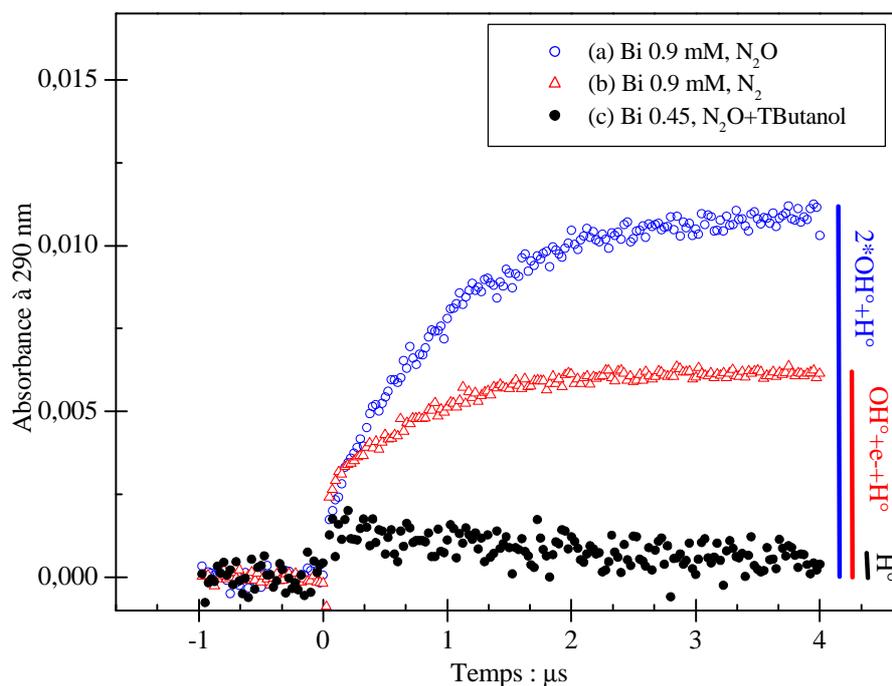


Figure 4.7 : Signaux à 290 nm enregistrés à partir d'une solution de perchlorate de bismuth en présence de a) Protoxyde d'azote ; b) Azote ; c) Azote + tertiobutanol. L'indexation sur la droite de la figure représente la contribution des radicaux dans la formation des espèces Bi^{2+} et $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$.

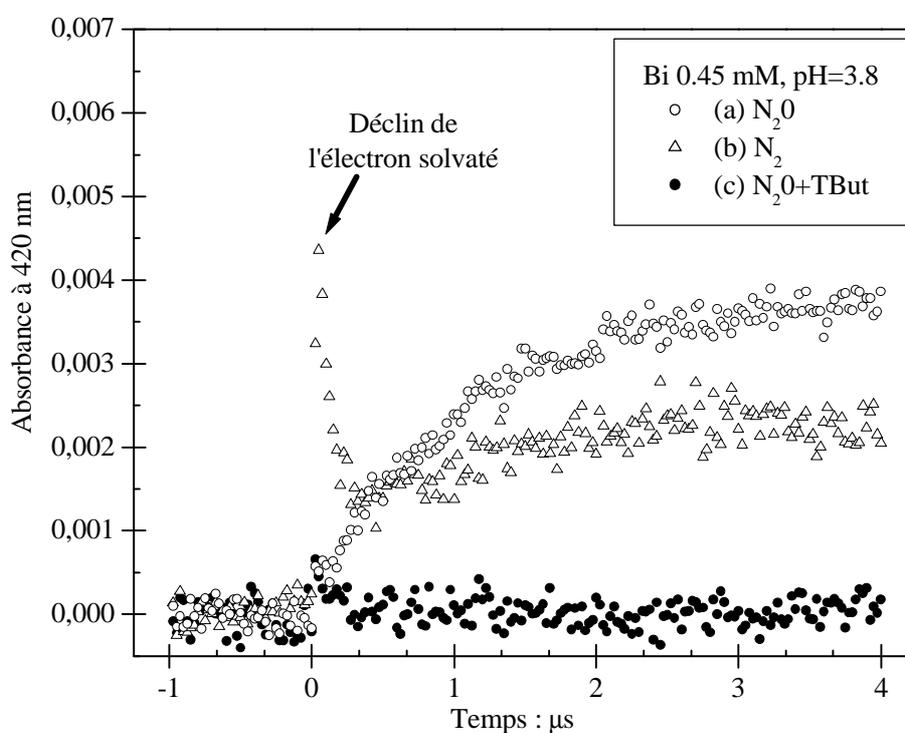


Figure 4.8 : Signaux à 420 nm enregistrés à partir d'une solution de perchlorate de bismuth 0.45 mM en présence de a) Protoxyde d'azote ; b) Azote ; c) Azote + tertiobutanol (0.1 M)

La formation de l'espèce $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ a été évaluée à partir de la montée lente. Elle obéit à une loi de pseudo premier ordre. La constante de vitesse est $k_{(\text{OH}\cdot/\text{Bi}^{3+})} = 1.2 \cdot 10^9 \pm 0.1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Compte tenu des incertitudes liées à la dose d'irradiation, aux concentrations des espèces chimiques et aux modélisations, la précision des constantes de vitesse est estimée à 10% près. La formation de l'espèce $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ ne peut être corrélée au déclin du radical $\text{OH}\cdot$, car ce dernier ne présente pas d'absorption dans le domaine UV-Visible.

4.1.3.2 Formation de l'espèce chimique « Bi^{2+} »

L'espèce « Bi^{2+} » est formée à partir de l'électron solvaté et des radicaux $\text{H}\cdot$ selon les réactions 4.8 et 4.9.

La constante de vitesse $k_{\text{Bi}^{3+}/\text{e}\cdot}$ a été estimée précédemment (relation 4.2) à partir du déclin de l'électron solvaté. La formation de l'espèce à 273 nm n'est pas exactement corrélée avec la disparition de l'électron car la vitesse de disparition de l'électron inclut la réaction 4.1 ($\text{e}\cdot_{\text{s}} + \text{H}_3\text{O}^+$). La figure 4.9 montre en effet un exemple de signaux obtenus, à 273 nm, quelques microsecondes après l'impulsion d'électrons, qui correspond à la formation de Bi^{2+} . Quelle que soit la concentration en perchlorate de bismuth dans la solution, la vitesse de formation de « Bi^{2+} » est extrêmement rapide. La réduction de « Bi^{3+} » a lieu par les électrons solvatés mais également par les radicaux $\text{H}\cdot$. Nous avons essayé d'évaluer la constante de vitesse $k_{\text{Bi}^{3+}/\text{H}\cdot}$ à partir des signaux enregistrés à 273 nm, mais les signaux sont à la limite de la résolution de l'appareillage. Une estimation approximative conduit à une constante de vitesse de l'ordre de $k_{\text{e}\cdot/\text{Bi}^{3+}} = 1 \pm 0.2 \cdot 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à $\text{pH}=3.8$. La formation de cette espèce suit une réaction de pseudo ordre 1.

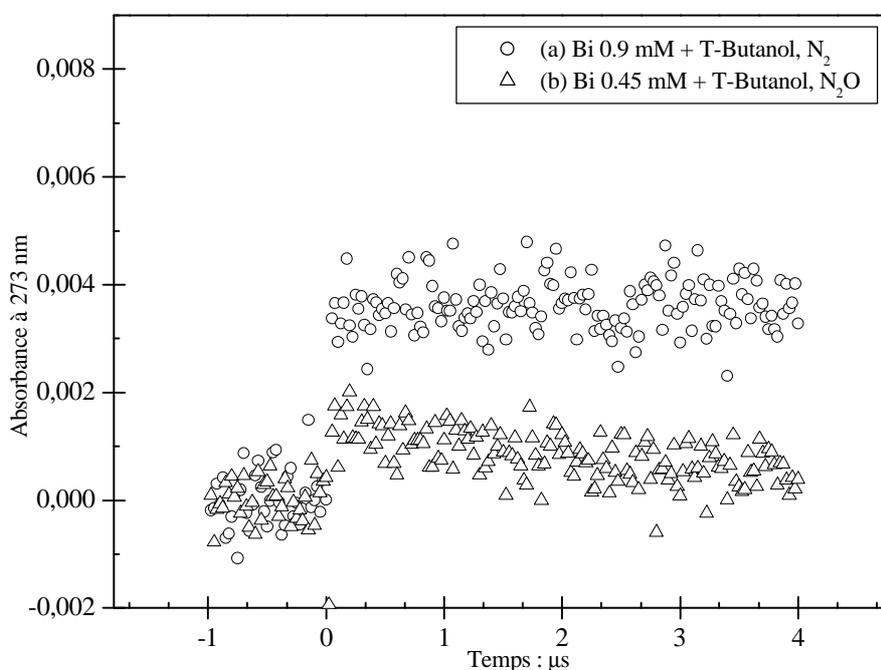


Figure 4.9 : Signaux à 273 nm pour deux solutions de perchlorate de bismuth : (a) 0.9 mM avec tertiobutanol 0.1M et N_2 ; (b) 0.45mM avec tertiobutanol 0.1M et N_2O

4.1.4 Signaux à temps long de déclin des espèces chimiques Bi^{2+} et $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$

Pour étudier le sort des espèces transitoires formées, $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ et « Bi^{2+} », nous avons poursuivi l'observation aux temps plus longs. En employant les mêmes solutions que précédemment, on constate que ces deux entités disparaissent progressivement au cours du temps (figure 4.10). Leurs cinétiques de déclin ont été évaluées ci-dessous. Aucune nouvelle espèce n'apparaît ou tout au moins n'absorbe à cette échelle de temps.

A partir des signaux enregistrés à 290 nm, à l'échelle de la microseconde, on trouve que l'espèce oxydée $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ décroît suivant une loi de second ordre pendant environ quelques dizaines de microsecondes et qu'ensuite le mécanisme suit une loi plus complexe. La constante de vitesse initialement observée est égale à $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

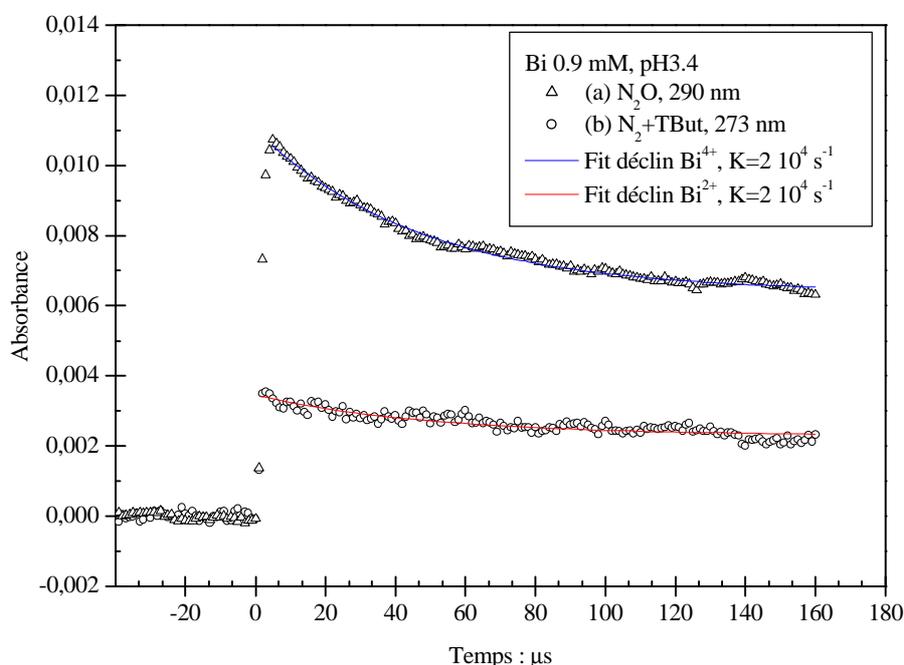


Figure 4.10 : Déclin observé à 273 nm et 290 nm des espèces « Bi^{2+} » et « $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ » pour une solution initiale de perchlorate de bismuth de 0.9 mM à pH=3.4

Dans le cas de l'espèce « Bi^{2+} » le déclin suit une loi de premier ordre. Une constante de déclin de Bi^{2+} de $k_{\text{déclin Bi}^{2+}} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ a été évaluée à 10% près.

Les constantes de vitesse de déclin de l'espèce « Bi^{2+} » et $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ sont les mêmes quelque soit la concentration en sel de bismuth. Par conséquent, nous pensons que ces espèces transitoires disparaissent via une réaction unimoléculaire (avec l'eau ou les ions H^+/OH^-).



4.1.5 Influence du pH

4.1.5.1 Spectres d'absorption des espèces transitoires à pH=5

Nous avons étudié l'influence du pH sur le mécanisme de réduction et d'oxydation du sel de bismuth. Pour cela, nous sommes partis de solutions contenant les mêmes concentrations que précédemment, 0.45 et 0.9 mM de $\text{Bi}(\text{OClO}_4)$, et nous avons ajusté le pH à 5 en ajoutant de l'hydroxyde de potassium dans le milieu. Nous avons vérifié l'influence du pH sur la formation des espèces $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ et « Bi^{2+} » ou du complexe « Bi^{3+} ». Le spectre d'absorption obtenu à 4 μs est présenté sur la figure 4.11.

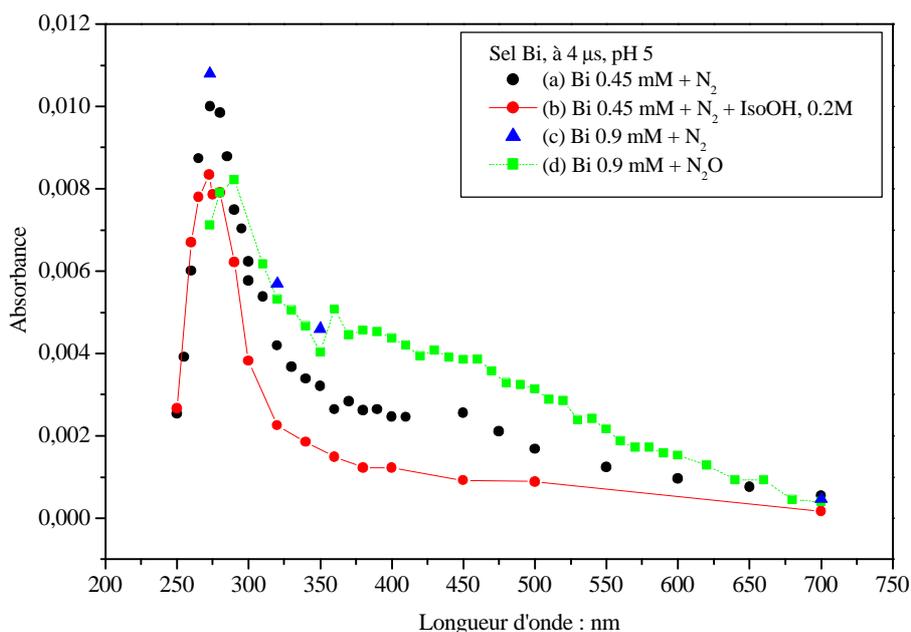


Figure 4.11 : Spectres d'absorption d'une solution de sel de bismuth à pH=5, 4 ms après le pulse d'électrons : D'une solution de 0.45 mM avec (b) et sans isopropanol (a) ; D'une solution de 0.9 mM avec et sans N_2O .

À 4 μs , le spectre d'absorption présente les mêmes composantes dans l'UV et dans le visible que celles observées à pH = 3.4 : une bande d'absorption dans la région 280-290 nm et un épaulement vers 400 nm.

En milieu oxydant, c'est-à-dire en présence de N_2O , le spectre d'absorption est analogue à celui observé à pH=3.4 avec un maximum à 290 nm et un épaulement à 400 nm. Ce spectre est de nouveau attribué à l'espèce oxydée $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$.

En présence d'un intercepteur de radicaux oxydants, l'isopropanol (et non le tertiobutanol), la composante liée à l'espèce oxydée $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ est à nouveau éliminée. Seule l'absorption liée à l'espèce réduite « Bi^{2+} » demeure. Il semble donc qu'il n'y ait pas d'effet observable dû au changement de pH du moins sur la formation des espèces transitoires $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ et « Bi^{2+} ». La seule différence observée est liée à la quantité d'espèces « Bi^{2+} » produites en milieu réducteur. Si l'on compare la quantité d'espèces produites aux différents pH, il apparaît que l'intensité de la bande d'absorption à 273 nm est nettement plus importante à pH=5 qu'à pH=3.4 en milieu réducteur (figure 4.12). La densité optique à cette longueur d'onde augmente probablement à cause de l'augmentation de la quantité d'électrons solvatés n'ayant pas été capturés par les ions hydronium et réagissant avec « Bi^{3+} ».

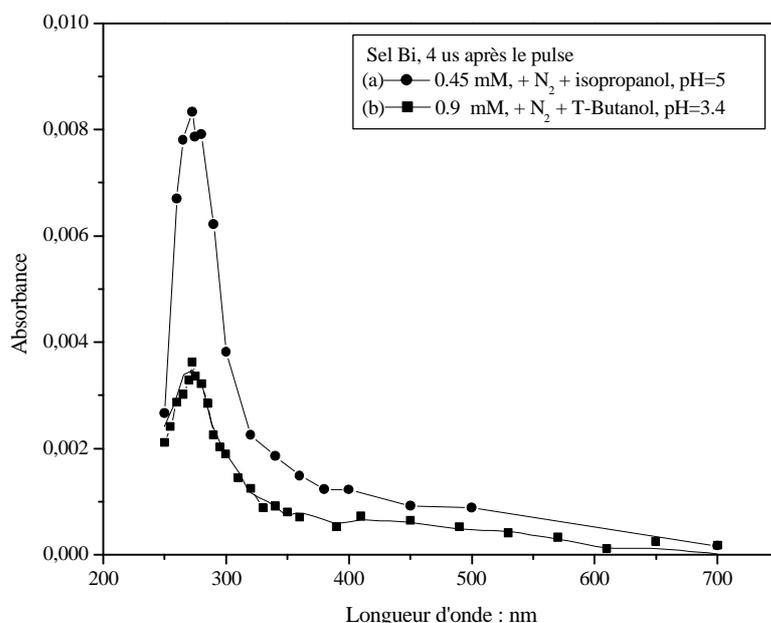


Figure 4.12 : Spectres d'absorption de solutions de perchlorate de bismuth en milieu réducteur : (a) 0.45 M, azote + isopropanol, pH=5 ; (b) 0.9 mM, azote + tertiobutanol, pH=3.4

4.1.5.2 Formation des espèces chimiques « Bi^{2+} » et « $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ »

L'effet du pH sur les cinétiques de formation des espèces « Bi^{2+} » et $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ a également été examiné.

Le traitement cinétique des courbes obtenues pour la formation de « Bi^{2+} » conduit de nouveau à un déclin de pseudo premier ordre (figure 4.13). À pH = 5, le signal de déclin de l'électron solvaté est corrélé au signal de formation de « Bi^{2+} ». La réaction de l'électron solvaté avec les ions H_3O^+ devient négligeable. Les constantes de vitesse de déclin de l'électron et de formation de l'espèce « Bi^{2+} » sont égales à $8.9 \cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à pH=5. On note un point isobestique à 320 nm.

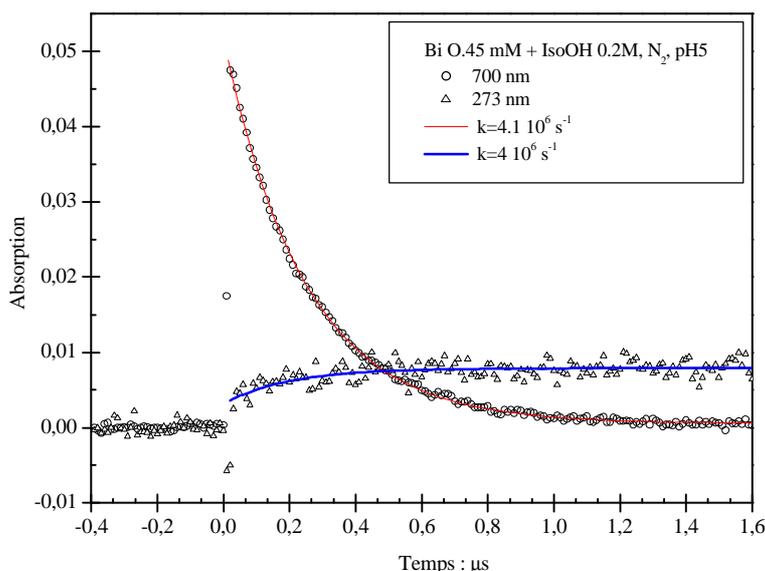


Figure 4.13 : Signaux du déclin de l'électron solvaté (700 nm) et de la croissance du Bi^{2+} (273 nm) (à gauche) ; Signal à 400 nm correspondant à la formation de l'espèce $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$

Pour l'espèce $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$, nous avons suivi la formation de l'espèce à 290 et 400 nm. On observe, à ces deux longueurs d'ondes, une seule contribution mono-exponentielle avec une constante de vitesse identique de $k=1.2 \cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette valeur est similaire à celle trouvée à $\text{pH} = 3.4$ avec $k_{\text{OH}^+/\text{Bi}(\text{OH})^{3+}} = 1.2 \cdot 10^9 \pm 0.1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. La formation de l'espèce $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ n'est donc pas affectée par la valeur du pH.

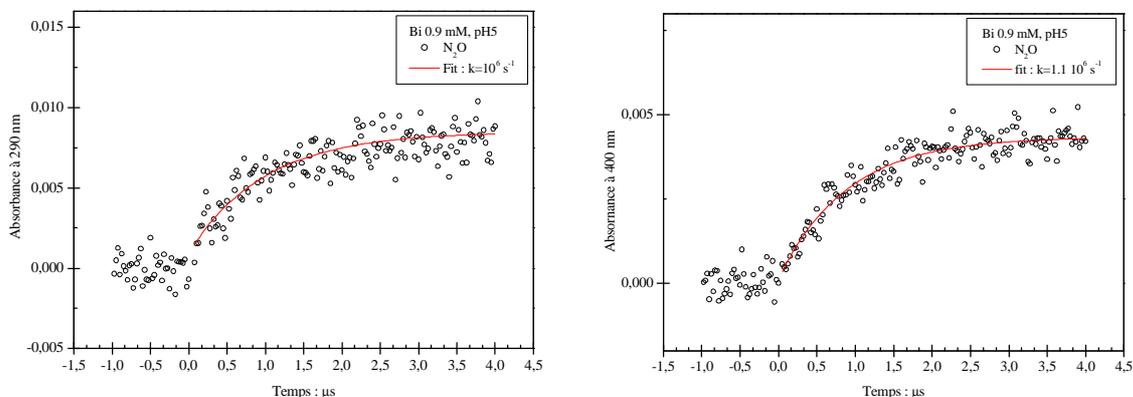


Figure 4.14 : Formation de l'espèce $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ à 290 nm et à 400 nm en présence de peroxyde d'azote

4.1.5.3 Déclin des espèces chimiques « Bi^{2+} » et « $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ »

À temps long, nous avons également comparé les cinétiques de déclin des espèces « Bi^{2+} » et $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$. Nous retrouvons des constantes de déclin à $\text{pH} = 5$ proches de celles évaluées à $\text{pH} = 3.4$: $k_{\text{déclin Bi}^{2+}} = k_{\text{déclin Bi}(\text{OH})^{3+}} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ (figure 4.15).

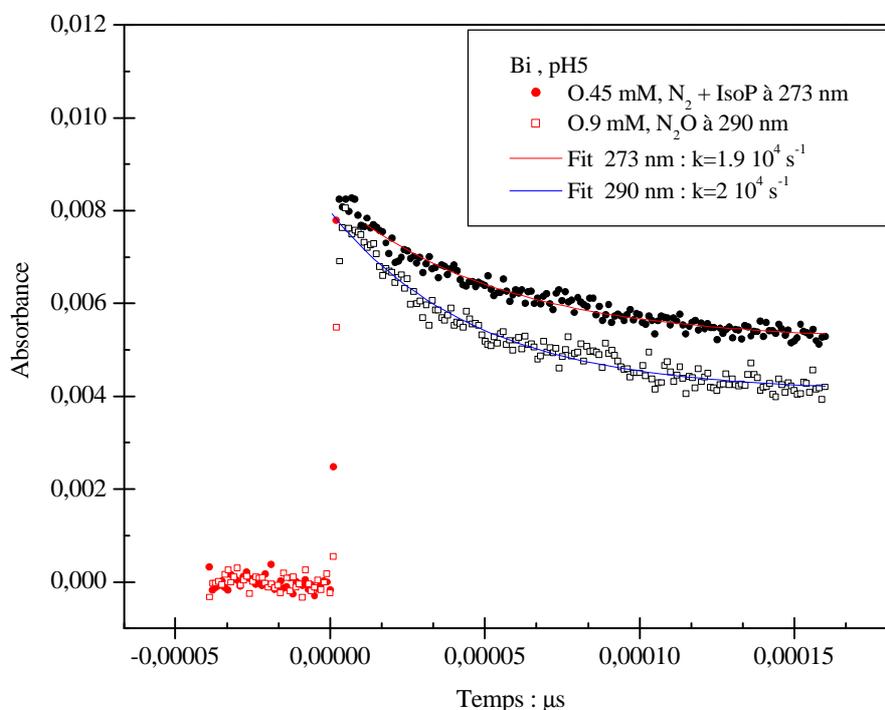


Figure 4.15 : Déclin des espèces « Bi^{2+} » et $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ respectivement à 273 et 290 nm à $\text{pH}=5$

4.1.5.4 Déclin de l'espèce «Bi²⁺» en présence de 2-propanol

La figure 4.16 montre les spectres d'absorption enregistrés à temps long après irradiation de la solution de perchlorate de bismuth (0.45M) en présence d'isopropanol. Dans une solution contenant 0.2 M de 2-propanol, on observe à temps long la formation d'une nouvelle espèce identifiée par une absorption à 380 nm. Cette nouvelle bande se forme progressivement vers 380 nm tandis que celle à 273 nm devient de plus en plus faible.

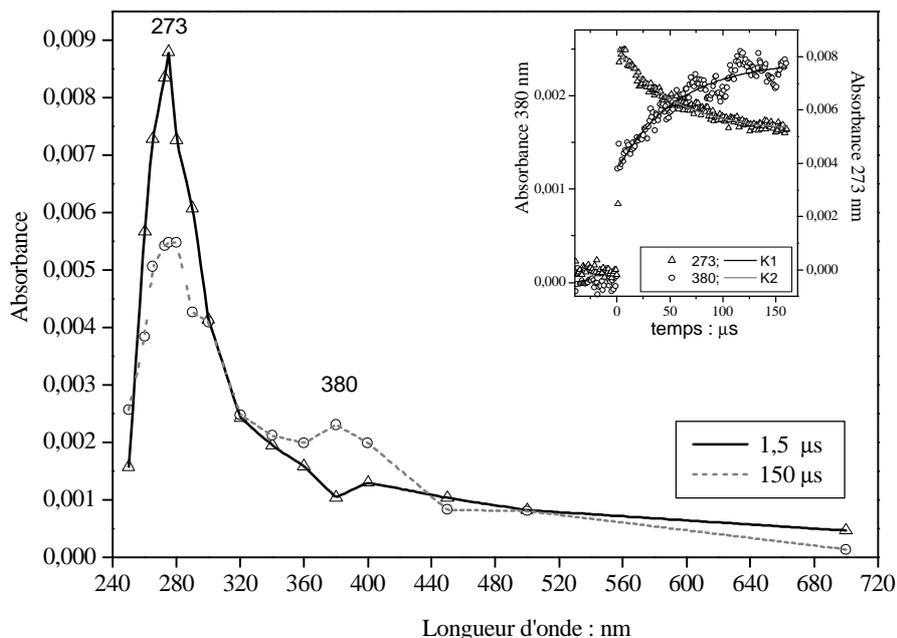
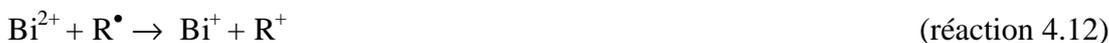


Figure 4.16 : Spectres d'absorption enregistrés à temps long après irradiation de la solution de perchlorate de bismuth (0.45M) en présence d'isopropanol (0.2M)

Le traitement cinétique des signaux à 273 nm et à 380 nm, présenté dans l'encart de la figure 4.16 confirme cette corrélation. Le déclin de l'espèce «Bi²⁺» se déroule simultanément à la formation d'une nouvelle espèce absorbant à 380 nm. Les cinétiques de disparition et de formation suivent une loi de second ordre et la constante de vitesse a été évaluée à $1.85 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Une réaction de réduction par les radicaux R[•] doit avoir lieu suivant :



La réduction de l'espèce «Bi²⁺» donne naissance à «Bi⁺». Des expériences complémentaires devront être effectuées pour obtenir des données plus complètes et plus précises.

4.1.6 Bilan des mécanismes réactionnels

En tenant compte de l'ensemble des résultats et des hypothèses que nous avons faites, on peut proposer deux schémas (figure 4.17, a et b) pour décrire les mécanismes de réduction de Bi³⁺ par radiolyse pulsée. Dans une solution dont le pH varie entre 3 et 5 (partie a), les mécanismes de réduction restent majoritairement identiques. On observe quelques différences

aux niveaux de la chronologie des actes élémentaires. La différence la plus marquée concerne la réaction de l'électron solvaté avec le sel de bismuth. La vitesse de cette réaction est influencée par le pH et nous avons montré que celle-ci pouvait varier entre 0.9 et $1.2 \cdot 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Le perchlorate de bismuth à la fois réduit et oxydé, donne naissance à deux nouvelles espèces représentées par simplification, par « Bi^{2+} » et $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$.

Lorsque l'on ajoute de l'isopropanol dans le milieu réactionnel (partie b), les radicaux H^\bullet et OH^\bullet sont immédiatement piégés selon les réactions 4.5 et 4.6. Le sel de bismuth est réduit deux fois et conduit à la formation de l'espèce « Bi^+ ». Le sel de bismuth est réduit par les électrons solvatés en « Bi^{2+} ». Par ailleurs, une fois formée « Bi^{2+} » est réduite par les radicaux R^\bullet . Cette espèce est ensuite probablement réduite à temps plus long en atomes de bismuth qui coalescent pour donner naissance aux nanoparticules que nous avons observé en radiolyse continue.

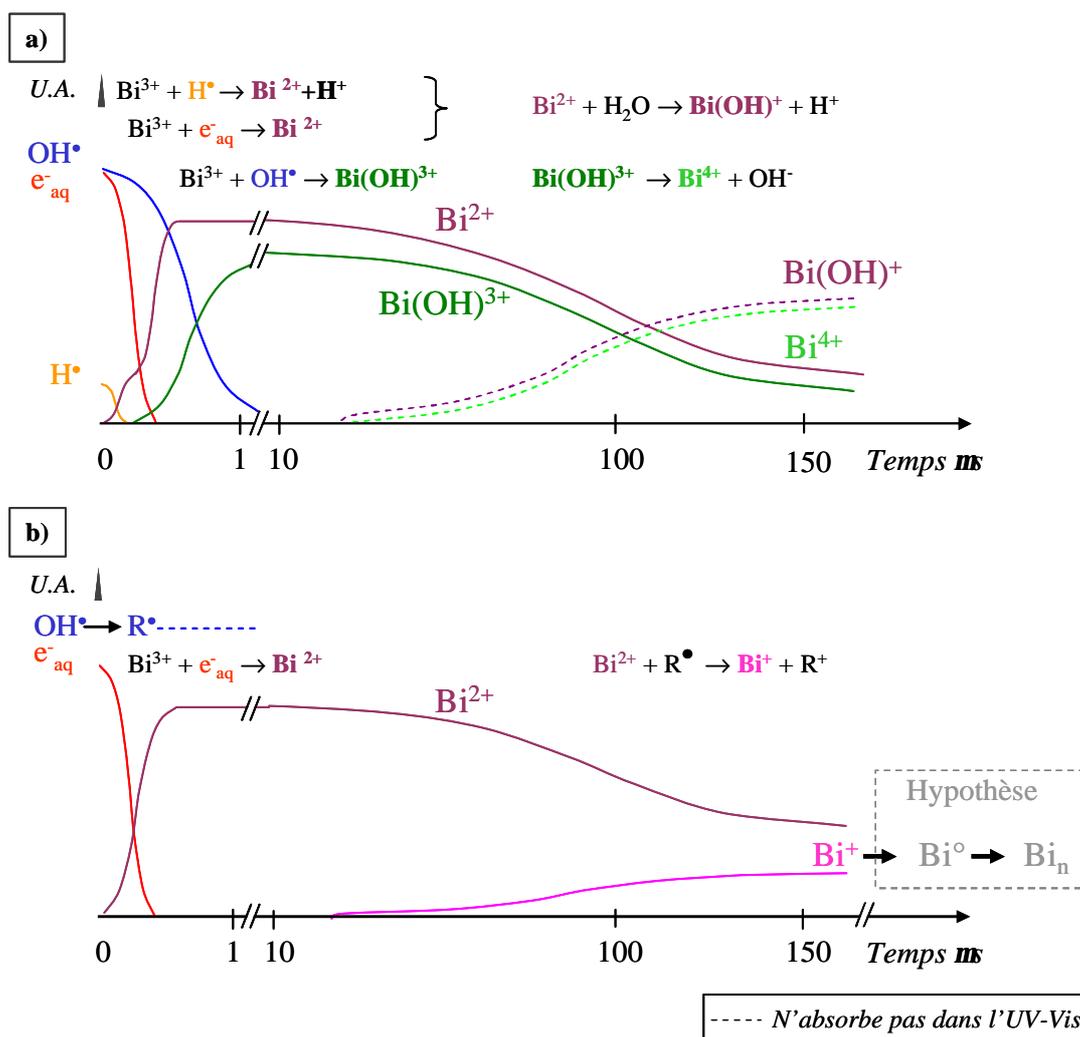


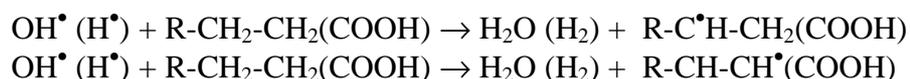
Figure 4.17 : Schéma de synthèse des études par radiolyse pulsée des mécanismes réactionnels de la réduction du perchlorate de bismuth en milieu aqueux, a) : solution de perchlorate de bismuth de pH compris entre 3 et 5 ; b) : solution de perchlorate de bismuth avec 0.2 M d'isopropanol (pH=4)

4.2 Solution de perchlorate de bismuth en présence de polyacrylate

Quelques expériences de radiolyse pulsée ont été conduites en présence du polyacrylate, employé pour stabiliser les colloïdes de bismuth lors des irradiations continues.

4.2.1 Radiolyse pulsée de solutions de polyacrylate seul

Si la littérature sur l'acide polyacrylique à l'état solide est abondante, en revanche il n'existe actuellement que très peu d'articles qui concernent la radiolyse pulsée de ses solutions aqueuses. Ulanski et al (1994) ont publié des données obtenues par radiolyse pulsée de solutions d'APA. Ils ont mesuré la constante de vitesse entre les radicaux OH^\bullet et H^\bullet et l'APA, ainsi que les spectres d'absorption des radicaux formés. Selon ces travaux, les radicaux issus de l'irradiation réagissent avec les acides carboxyliques par abstraction d'atomes d'hydrogène situés sur les atomes de carbone. Avec l'APA, les macroradicaux centrés sur des carbones qui sont ainsi formés ont une durée de vie de plusieurs minutes après l'irradiation.



La constante de vitesse de la réaction entre OH^\bullet et l'APA dépend fortement du pH. A pH = 3, $k_{\text{OH}/\text{APA}} = 9 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ alors qu'à pH = 9,6, $k = 2.2 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Marignier et al. ont étudié la réaction entre l'électron solvaté et le APA. La constante de vitesse entre les électrons solvatés et APA^- est de $4.5 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La réaction est attribuée en fait à une réaction entre l'électron solvaté et les terminaisons de chaînes du polymère qui comportent des doubles liaisons.

4.2.2 Solutions de perchlorate de bismuth en présence de polyacrylate

Pour étudier l'effet du polyacrylate sur la radiolyse pulsée du perchlorate de bismuth en solution, nous avons irradié des solutions contenant 0.55 mM de perchlorate de bismuth et 20 mM de APA en présence de différents intercepteurs d'espèces radiolytiques. Nous rappelons qu'avant irradiation, le sel de bismuth forme un complexe avec le polymère absorbant à 270 nm.

4.2.2.1 Cas du tertiobutanol

La figure 4.17 montre les spectres d'absorption de ces solutions, en présence de tertiobutanol, désaérées, enregistrés à différents temps après l'impulsion d'électrons. On observe à l'échelle de la microseconde la disparition de la bande du complexe « $\text{Bi}^{3+}/\text{APA}^-$ » à 270 nm et la formation simultanée d'une bande d'absorption à 310 nm.

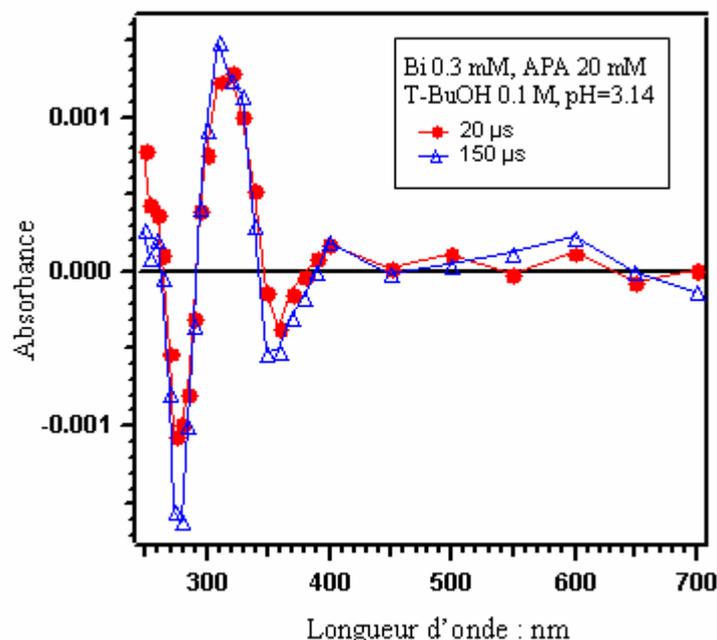
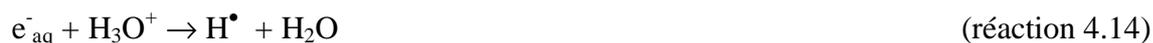


Figure 4.17 : Spectres d'absorption des solutions de perchlorate de bismuth en présence de APA, de tertobutanol, désaérées, pour une dose d'irradiation de 0.7 krad, enregistrés à différents temps après l'impulsion d'électrons

Dans ces solutions, le polymère est essentiellement sous forme protoné APAH^+ . Par conséquent, les électrons solvatés sont capturés par les ions hydroniums et/ou le polymère APAH^+ pour donner naissance aux radicaux H^\bullet :



La vitesse de déclin de l'électron est de $1.85 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. À l'échelle de 200 ns, tous les électrons ont été transformés en radicaux H^\bullet . Ces radicaux réagissent avec l'espèce « Bi^{3+} » complexée par le polymère. Nous observons la disparition du complexe à travers le blanchiment à 270 nm. La vitesse de disparition du complexe est de $2.9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (i.e., $5.7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Elle est corrélée à la vitesse de formation de l'espèce à 310 nm.

Afin d'accroître le rapport signal sur bruit des signaux, la dose d'irradiation a été augmentée jusqu'à 4 krad. Le spectre obtenu (figure 4.18) est analogue à celui de la figure 4.17 et l'intensité de la bande d'absorption à 310 nm augmente proportionnellement à la dose. Nous attribuons la bande à 310 nm à une espèce réduite « Bi^{2+} » complexée par le polymère :



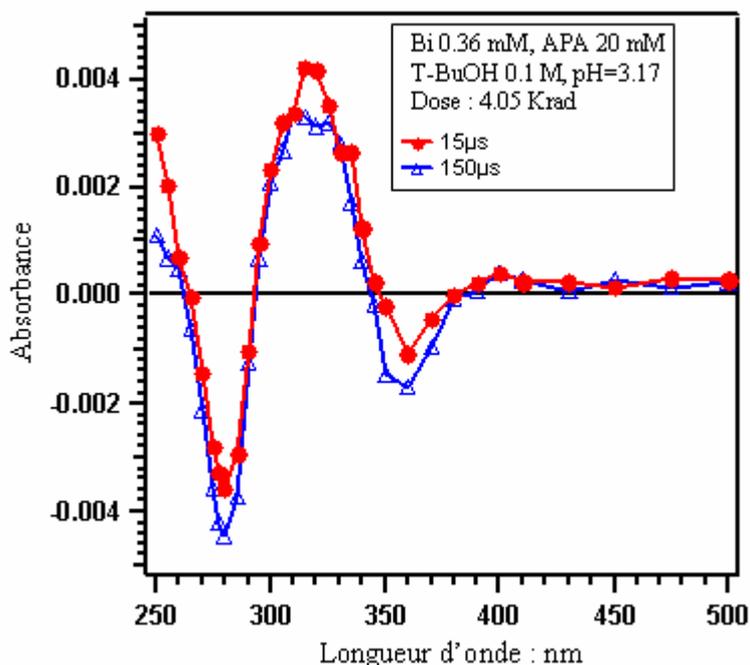


Figure 4.18 : Spectres d'absorption des solutions de perchlorate de bismuth en présence de APA, de tertibutanol, désaérées, pour une dose d'irradiation de 4 krad, enregistrés à différents temps après l'impulsion d'électrons

Nous pensons que l'espèce réduite est complexée par le polymère car sa formation et sa durée de vie sont allongées par rapport à ce qu'elles sont en absence de polymère. En effet, en absence de polyacrylate, la formation de l'espèce « Bi^{2+} » était achevée en quelques centaines de nanosecondes (figure 4.10) et cette espèce commençait déjà à disparaître au bout de 50 μs . Ce ralentissement est probablement dû à un effet de complexation grâce aux groupements carboxylate du polymère. Par ailleurs, le spectre de l'espèce réduite est déplacé vers les grandes longueurs d'onde en présence de polymère (310 nm au lieu de 275 nm). Ce déplacement est à nouveau attribué à l'association de cette espèce avec le polymère.

4.2.2.2 Cas du protoxyde d'azote

En présence N_2O , les électrons solvatés sont transformés en radicaux OH^\bullet . Les radicaux H^\bullet demeurent en solution. La figure 4.19 correspond aux spectres d'absorption de la solution contenant 0.55 mM de perchlorate de bismuth et 22 mM de APA, enregistrés à différents temps après l'impulsion d'électrons. Nous constatons que deux espèces sont formées. La première, caractérisée par une bande d'absorption à 360 nm, est formée avec une constante de vitesse de $4.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et disparaît en 150 μs . La seconde, à 310 nm, est formée à la même vitesse mais reste stable après 200 μs . Nous pensons que l'espèce formée à 360 nm est un produit issu de la réaction entre le radical OH^\bullet et le complexe « $\text{Bi}^{3+}/\text{APA}$ ». Quant à l'espèce à 310 nm, elle a été attribuée à l'espèce réduite « Bi^{2+} » complexée par le polymère. Des expériences complémentaires devront être effectuées pour obtenir des données plus complètes et plus précises.

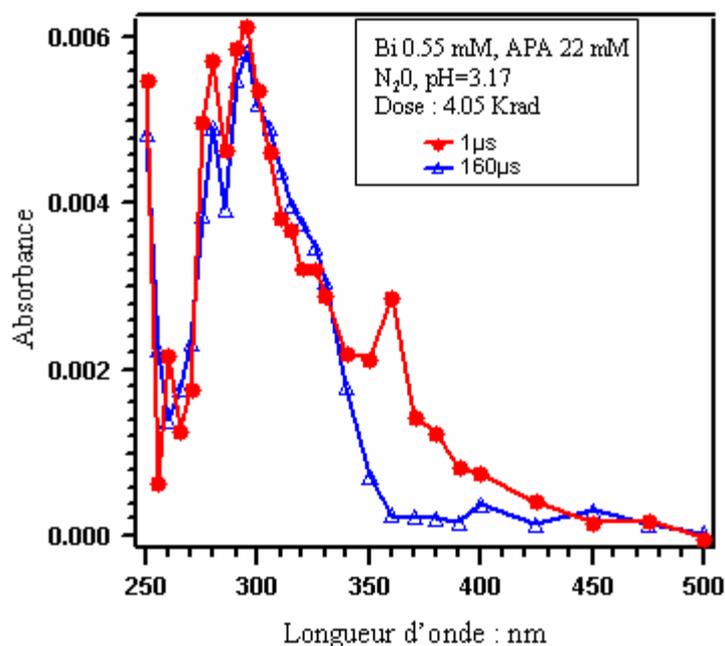


Figure 4.19 : Spectres d'absorption de la solution contenant 0.55 mM de perchlorate de bismuth et 22 mM de APA, enregistrés à 1 et 160 ns après l'impulsion d'électrons

4.2.3 Bilan des mécanismes réactionnels

Nous avons schématisé les mécanismes réactionnels de la réduction du perchlorate de bismuth en présence du polymère APA (figure 4.20). Ce polymère stabilise les différentes espèces de transition formées soit par oxydation ou réduction du complexe $\text{Bi}^{3+}(\text{APA})$.

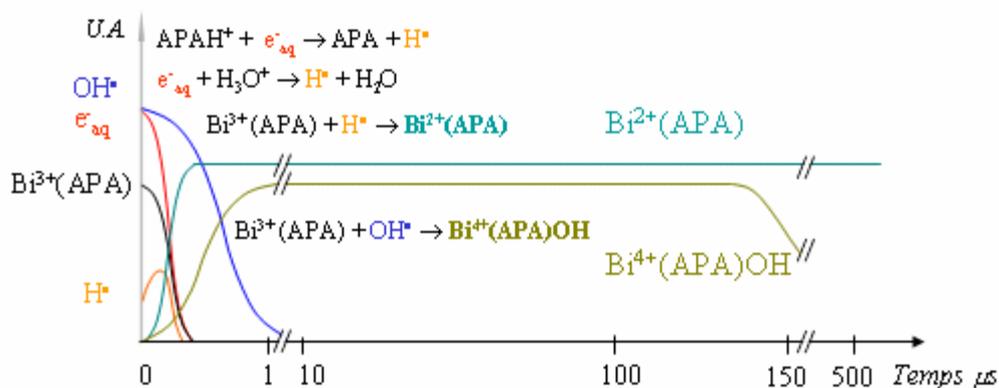


Figure 4.20 : Schéma de synthèse des études par radiolyse pulsée des mécanismes réactionnels de la réduction du perchlorate de bismuth en milieu aqueux en présence de APA

En présence de polymère nous constatons que l'espèce « Bi^{3+} » complexée donne à nouveau naissance à une espèce réduite « Bi^{2+} » et à une espèce oxydée « $\text{Bi}(\text{OH})^{3+}$ ». Elles absorbent respectivement à 310 nm et 360 nm, le polymère ralentit leur formation.

	Sans polymère	Avec polymère
Formation de l'espèce «Bi ²⁺ »	9 10 ⁹ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	2.9 10 ⁷ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹
Formation de l'espèce Bi(OH) ³⁺	1.2 10 ⁹ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	4.5 10 ⁸ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹

Tableau 4.3 : Vitesse de formation des espèces «Bi²⁺» et Bi(OH)³⁺ avec et sans APA

Les durées de vie de ces espèces «Bi²⁺» et Bi(OH)³⁺ sont accrues.

	Sans polymère	Avec polymère
Formation de l'espèce «Bi ²⁺ »	Qq. µs	> 150 µs
Formation de l'espèce Bi(OH) ³⁺	Qq. µs	100 µs

Tableau 4.4 : Durée de vie des espèces «Bi²⁺» et Bi(OH)³⁺ avec et sans APA

4.3 Discussion

Au cours de ce chapitre, nous avons examiné le mécanisme de réduction du sel de perchlorate de bismuth en solution aqueuse. Nous avons choisi de partir de solutions de perchlorate de bismuth à pH naturel ou à un pH modifié égal à 5. Dans ces solutions, le sel de bismuth appelé «Bi³⁺» s'hydrolyse pour donner naissance à une espèce polynucléaire qui est probablement Bi₉(OH)₂₂⁵⁺. À partir de ces solutions, les toutes premières étapes de réduction du bismuth ont été observées.

Les premières expériences de radiolyse pulsée ont été menées en absence de polymère. Ces expériences ont montré que l'espèce polynucléaire Bi₉(OH)₂₂⁵⁺ était oxydée par les radicaux OH[•] en une espèce appelée Bi(OH)³⁺. Nous attribuons cette espèce au complexe [Bi₉(OH)₂₃⁵⁺]. L'espèce Bi₉(OH)₂₂⁵⁺ est également réduite par les électrons solvatés et les radicaux réducteurs H[•] pour former l'espèce «Bi²⁺». Cette espèce est probablement Bi₉(OH)₂₂⁴⁺. Ces espèces transitoires formées disparaissent progressivement au cours du temps par une réaction unimoléculaire avec l'eau.

Le rôle de l'isopropanol (intercepteur de radicaux oxydants et réducteurs) est important puisqu'il permet la réduction de l'espèce transitoire Bi₉(OH)₂₂⁴⁺ pour former une espèce réduite supplémentaire «Bi⁺». L'ensemble du processus prend plusieurs centaines de microsecondes. L'espèce réduite «Bi⁺» est probablement une espèce précurseur à la formation des nanoparticules de bismuth que nous avons observé en radiolyse continue. Des expériences complémentaires devront être réalisées à temps plus long, au-delà de la microseconde, pour examiner son devenir et son rôle dans la formation des particules colloïdales de bismuth.

Nous avons pu observer que la présence du polyacrylate contribue à stabiliser l'espèce polynucléaire Bi₉(OH)₂₂⁵⁺ et les espèces transitoires formées. Grâce à ses groupements carboxyles, le APA a une forte tendance à se complexer au sel métallique. La complexation conduit non seulement au ralentissement de la réduction de Bi₉(OH)₂₂⁵⁺ par les radicaux H[•], mais également à la stabilisation des espèces transitoires formées. Jusqu'à présent, aucune étude n'avait permis d'examiner ses premières étapes de réduction du sel de bismuth.

Chapitre 5 : Formation de réseaux de nanoparticules de bismuth

5.1 Introduction et objectifs

Le but de ce chapitre est d'élaborer un réseau périodique de nanoparticules de bismuth. Ces recherches sont motivées tout d'abord par le problème fondamental de la description physique des effets de taille dans les semimétaux, ainsi que l'étude des effets collectifs dans les assemblages de nanoparticules. Mais une autre raison provient des applications de ces matériaux pour la réalisation de dispositifs thermoélectriques.

Avant d'aborder les résultats obtenus, nous allons présenter brièvement l'intérêt d'utiliser des matériaux mésoporeux pour la croissance de nanoparticules avec une étude bibliographique de ce qui a été fait sur le sujet. Les objectifs seront exposés en fin de paragraphe.

5.1.1 Matériaux mésoporeux pour la synthèse de nanoparticules

Les matériaux mésoporeux présentent une alternative intéressante pour élaborer des matériaux à base de nanoparticules. Ils permettent non seulement de contrôler la taille et la forme des particules, mais également d'optimiser la fraction volumique de nanoparticules tout en conservant une bonne tenue mécanique. En outre, ils permettent d'élaborer des réseaux périodiques de nanoparticules. La synthèse de tels réseaux suscite un engouement de la part des chercheurs, à la fois pour leur intérêt fondamental (étude de la modification des propriétés physiques dues à des effets collectifs) et technologique (exploitation de ces variations de propriétés pour créer de nouveaux matériaux)^{76,77}.

Les recherches sur les nanomatériaux organisés n'en sont pour le moment qu'à leurs débuts et l'exploitation de leurs propriétés en vue d'applications précises est encore assez lointaine. Néanmoins leur capacité à moduler leurs propriétés en fonction de la distance entre particules peut être exploitée pour réaliser par exemple de nouveaux composés miniaturisés pour les applications thermoélectriques.

Les matériaux mésoporeux sont de bons candidats pour élaborer un réseau périodique de nanocristaux. En effet, leur porosité parfaitement contrôlée peut servir de moules pour la croissance de nanoparticules dont la taille, la forme et l'arrangement sont très bien contrôlés. En fait, au vu de la littérature, l'élaboration d'un tel matériau n'est pas simple, et un certain nombre de problèmes se posent.

5.1.2 Etat de l'art

De nombreuses études sont consacrées à la synthèse de nanoparticules dans des poudres de silice mésoporeuse, généralement pour des applications en catalyse, en optique, en magnétisme, mais très souvent les particules sont réparties de façon aléatoire dans le matériau et/ou leur taille n'est pas bien contrôlée. De plus, le taux de remplissage des pores est en général assez faible.

On distingue généralement deux étapes dans les techniques de synthèse de nanoparticules métalliques répertoriées dans la littérature : (i) l'imprégnation du solide mésoporeux par une solution de précurseurs (ii) et la réduction in situ du précurseur.

5.1.2.1 Imprégnation du solide mésoporeux par des cations métalliques

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour imprégner les matériaux mésoporeux afin d'adsorber les ions métalliques à la surface de pores de façon homogène sur toute l'épaisseur du matériau mésoporeux.

La méthode la plus simple et largement utilisée consiste à imprégner le matériau poreux avec une solution de sel métallique pendant plusieurs heures, pendant lesquelles un échange ionique entre les protons des groupements hydroxyles et les cations métalliques se produit, puis à filtrer et rincer l'échantillon^{78,79}. La diffusion du liquide à l'intérieur du solide poreux dépend alors des propriétés de mouillabilité et des groupements fonctionnels présents à l'intérieur des pores. De nombreuses études ont été réalisées pour examiner ces effets dans le cas de la silice⁸⁰⁻⁸². À titre d'exemple, il a été montré que lors de l'imprégnation de la silice par un solvant polaire tel que l'eau, la diffusion de l'eau à l'intérieur des pores était d'autant plus efficace que leur surface était tapissée de groupements silanols (hydrophiles) au lieu de groupements siloxanes (hydrophobe). L'augmentation de la température et/ou l'utilisation des ultrasons durant la phase d'imprégnation, permet d'accroître le taux de sel métallique incorporé mais celui-ci reste limité. En général, par cette approche, la quantité d'ions introduits reste globalement faible (moins de 1% en masse), mais peut être augmentée en répétant plusieurs cycles.

Une autre approche consiste à imprégner le métal sous forme gazeuse dans les pores du matériau. Par exemple, dans le cas du bismuth, il a été montré que des vapeurs métalliques de bismuth pouvaient être utilisées pour élaborer des nanofils de bismuth au sein d'alumine poreuse. Le bismuth sous forme métallique se vaporise au-delà de 1420 °C. L'imprégnation est réalisée sous atmosphère contrôlée par application d'une différence de pression aux extrémités du solide mésoporeux. La baisse de température dans le matériau entraîne une solidification du bismuth et l'apparition de nanofils. Des nanofils de bismuth, d'un diamètre variant de 200 nm jusqu'à 7 nm et de quelques micromètres de longueur¹⁵, ont ainsi été formés. Cette approche permet de s'affranchir des problèmes de mouillabilité précédents et assure une excellente diffusion de la vapeur au sein du solide. Cependant, le solide est soumis à de hautes température et pression qui peuvent affaiblir sa tenue mécanique.

5.1.2.2 Réduction du sel métallique *in situ*

La réduction de sel métallique *in situ* est l'étape la plus délicate de l'élaboration car il faut maîtriser les phénomènes de nucléation et de croissance. Une grande variété d'approche a été utilisée pour réduire les sels métalliques *in situ* : les voies chimiques (H_2 , $NaBH_4$)⁸³, thermique⁸⁴, radiolytique, photochimique, électrolytique, etc... La figure 5.1 présente des micrographies de nanoparticules d'or élaborées au sein de silice mésoporeuse à partir de $HAuCl_4$ ou $NaAuCl_4$ et d'hydrogène⁸⁵, et des nanoparticules d'argent formées par radiolyse⁸⁶. Il apparaît clairement qu'à l'issue de ces synthèses, la distribution des particules est aléatoire et le taux de remplissage des pores est extrêmement faible.

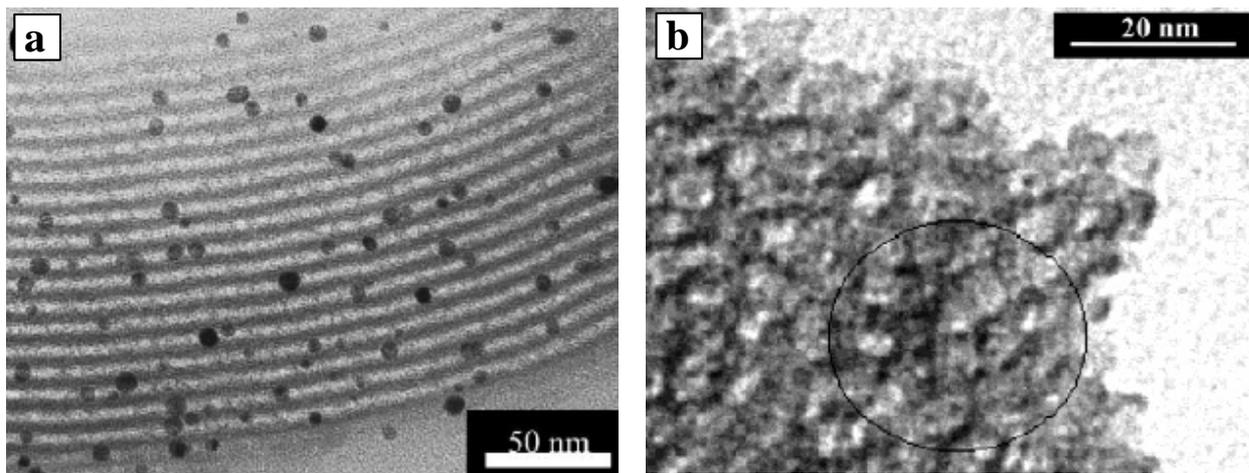


Figure 5.1 : a) Nanoparticules d'or dans de la silice mésoporeuse SBA-15 ; b) Nanoparticules d'argent dans de la silice mésoporeuse SE1010

Dans le brevet *US-6,670,539*, il a également été proposé de réduire une solution d'un précurseur des nanoparticules de bismuth en la chauffant à une température de 590°C sous atmosphère réduite. Cette technique nécessite un dispositif complexe et implique l'utilisation de matériaux mésoporeux non affectés à cette température.

5.1.3 Objectif

Notre objectif était donc de mettre au point une méthode de synthèse permettant de contrôler la taille, la forme et l'organisation des particules grâce à la matrice mésoporeuse dans le but d'élaborer des réseaux 3D éventuellement organisés de nanoparticules pour des applications thermoélectriques. Les diamètres des mésopores de 4 et 6 nm ont été choisis en fonction des frontières physiques décrites dans le chapitre I, paragraphe 1.2 Les matériaux retenus sont décrits dans la figure 5.1.

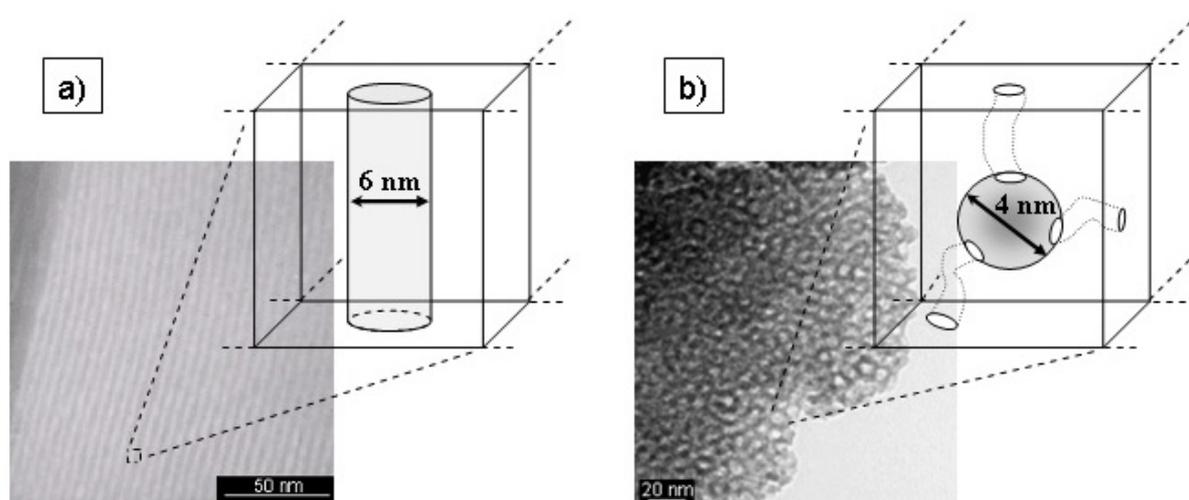


Figure 5.1 : Schéma des matériaux retenus pour la synthèse de nanoparticules : a) Matrice mésoporeuse tubulaire - MCM-41 ; b) Matrice mésoporeuse à cavité - SE1010

Le paragraphe suivant présente la méthode de croissance *in situ* que nous avons adoptée pour la synthèse de nanoparticules de bismuth.

5.2 Réduction *in situ* du sel de bismuth

5.2.1 Principe

Nous avons choisi d'effectuer la croissance des particules de bismuth par voie radiolytique, qui présente l'avantage de générer des centres de nucléation de façon homogène dans l'ensemble du volume poreux. Ceci implique une réaction en deux étapes : l'imprégnation du sel de bismuth dans la matrice poreuse suivie de la réduction par les rayonnements ionisants. L'imprégnation du solide poreux a été réalisée sous vide partiel et à reflux (chapitre II). Les échantillons ont ensuite été exposés aux radiations gamma pour générer les nanoparticules de bismuth. Afin d'éviter l'oxydation des nanoparticules par la solution restante, le matériau contenant les nanoparticules est séché sous vide secondaire. La figure 5.2 donne une représentation schématique du principe de synthèse que nous avons adopté. Deux types de silice mésoporeuse ont été choisis : une silice de type SE1010 amorphe et une silice de type MCM-41 présentant une architecture organisée des pores.

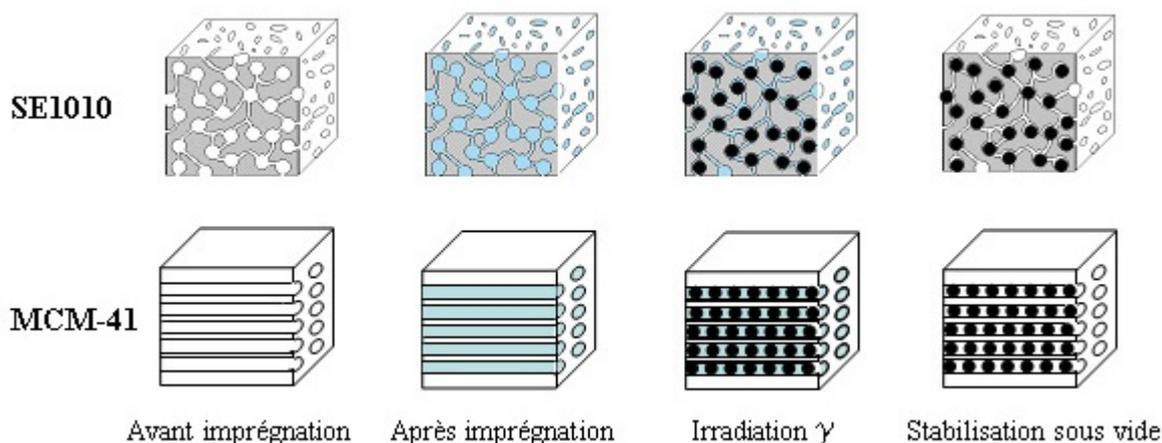


Figure 5.2 : Représentation schématique du procédé de synthèse des nanoparticules de bismuth dans la silice mésoporeuse

5.2.2 Adsorption du sel de bismuth à la surface des pores

L'objectif de cette étape est d'adsorber les ions métalliques à la surface des pores de façon homogène sur toute l'épaisseur de la matrice poreuse et en quantité non négligeable tout en évitant une accumulation des ions à la surface, qui conduirait à une formation non contrôlée de grosses particules et à un mauvais état de surface. Pour cela, nous avons imprégné la silice mésoporeuse par une solution aqueuse contenant le sel de perchlorate de bismuth à l'aide du montage décrit dans le chapitre II (figure 2.10).

Avant imprégnation par la solution de sel métallique, la silice est dégazée sous vide primaire avec un piège à azote liquide afin d'éliminer de la surface des pores les couches physisorbées de contamination ou résiduelles de synthèse. Par ailleurs, ce traitement favorise la diffusion de la solution aqueuse pendant la phase d'imprégnation. Pour accélérer le dégazage, on peut chauffer la silice. Cependant, sous vide primaire et au-dessus de 80°C, la

silice devient plus difficile à imprégner. Ceci est liée au fait que les groupements silanols des surfaces se transforment en groupements siloxanes hydrophobes^{80-82,87,88}. Cette évolution de surface est schématiquement représentée sur la figure 5.3.

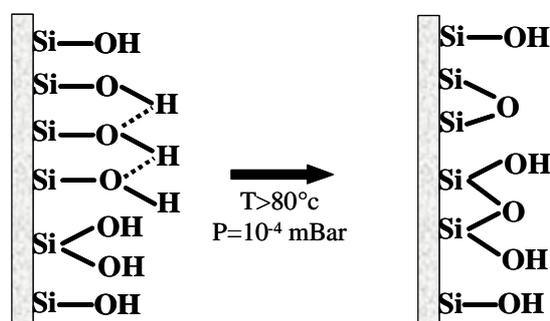


Figure 5.3 : Représentation schématique de l'évolution de la surface d'une silice mésoporeuse placée sous un vide de 10^{-4} mbar à une température supérieure à 80°C

À l'issue de cette étape, les silices sont imprégnées par la solution aqueuse de bismuth contenant l'intercepteur de radicaux oxydants : l'isopropanol. Le pH de la solution est naturellement acide et est égal à 3. La silice présente quant à elle une affinité pour les cations métalliques. Le pH d'imprégnation « idéal » est en règle générale d'une ou de deux unités inférieures au pH pour lequel l'hydroxyde métallique précipite. Le réacteur que nous avons élaboré permet de préparer simultanément deux silices dans les mêmes conditions. Une solution de 10 mL de perchlorate de bismuth est placée dans les deux cellules d'introduction du précurseur (figure 2.10, cellule 3) et mise sous flux d'argon alpha pendant 10 minutes. La figure 5.4 montre une photographie d'une cellule d'imprégnation fixée sur le montage avant la phase d'imprégnation. Les silices ont été imprégnées suivant le protocole décrit dans le paragraphe 2.2.2 du chapitre II. À la fin de l'imprégnation, les cellules sont soit scellées sous vide pour une longue conservation avant irradiation, soit mises sous pression atmosphérique sous flux d'argon pour l'irradiation.

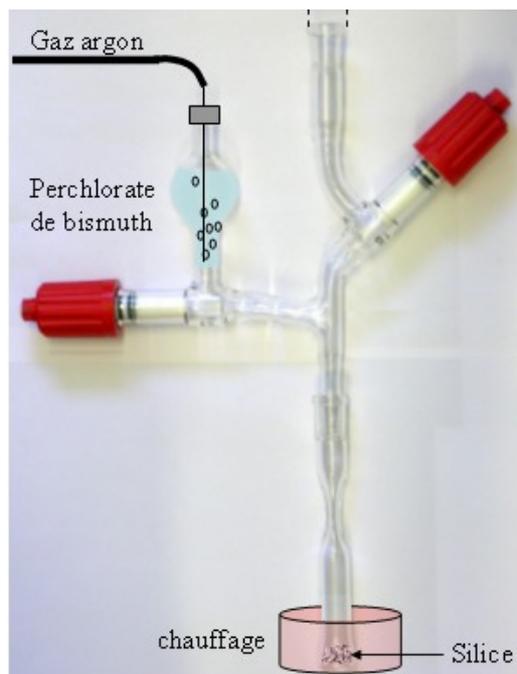


Figure 5.4 : Photographie d'une cellule d'imprégnation avant la phase d'imprégnation

5.2.3 Irradiation de la silice mésoporeuse imprégnée

Les silices imprégnées sont soumises aux rayonnements ionisants à des doses croissantes d'irradiation. Les essais préliminaires de synthèse de nanoparticules de bismuth *in situ* à partir de la solution aqueuse de bismuth ont donné des résultats peu satisfaisants du fait du faible rendement de réduction du sel de bismuth *in situ*. Zhang et al.⁸⁹ ont en effet montré que, sous irradiation gamma, les électrons peuvent interagir avec la silice selon la réaction 5.1. Leur participation à la réduction des ions de bismuth est donc limitée.



Nous avons alors décidé d'accroître la concentration en isopropanol progressivement au-delà de 0.2 M. Le protocole ainsi mis au point a permis d'obtenir de manière reproductible des échantillons de coloration brune parfaitement homogène. La concentration en isopropanol optimale s'est avérée être de 0.6 M. Au-delà de 0.6 M, aucune amélioration significative des résultats n'a été observée. La figure 5.5 présente une photographie d'une cellule d'imprégnation contenant de la silice SE1010 après irradiation à une dose de 2 kGy. À l'extérieur de la silice, le sel de bismuth précipite : la coalescence des particules n'est pas contrôlée et cela donne lieu à un dépôt de fines particules noires. Au sein de la silice, une coloration brune intense apparaît : elle est de plus en plus marquée au fur et à mesure que la dose augmente.

À l'issue de l'irradiation, les échantillons sont stabilisés en évaporant la solution surnageante. Les cellules irradiées sont placées sous vide primaire et chauffées à 40 °C. Le chauffage permet de compenser l'évaporation endothermique du liquide et évite qu'il gèle. Lorsque le liquide est évaporé, la pression descend rapidement à 10^{-4} mBar, les cellules sont alors placées sous vide secondaire pendant une heure en maintenant le chauffage, puis elles sont remises à pression atmosphérique par introduction d'argon. Le matériau est stocké dans un endroit sec.

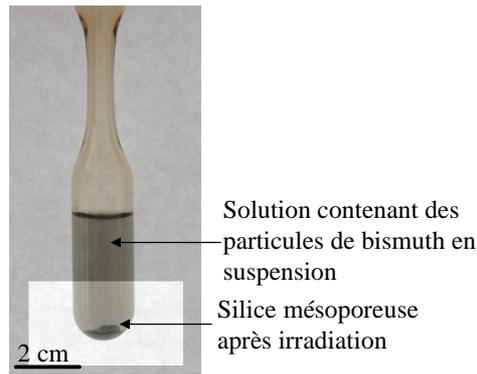


Figure 5.5 : Cellule d'imprégnation après une dose d'irradiation gamma de 2 kGy

5.3 Caractérisation des silices imprégnées

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été couplées pour déterminer le taux d'imprégnation, la taille, la forme et l'organisation des particules au sein de films.

5.3.1 Caractérisation par BET

Les silices avant et après formation de nanoparticules de bismuth ont été caractérisées par BET. L'objectif est de quantifier le taux de remplissage des pores. Ces études ont été réalisées selon la procédure décrite au paragraphe 2.3.1 du chapitre II. La figure 5.14 montre l'évolution des courbes d'adsorption-désorption d'azote pour un échantillon de silice MCM-41 avant et après formation *in situ* des particules de bismuth.

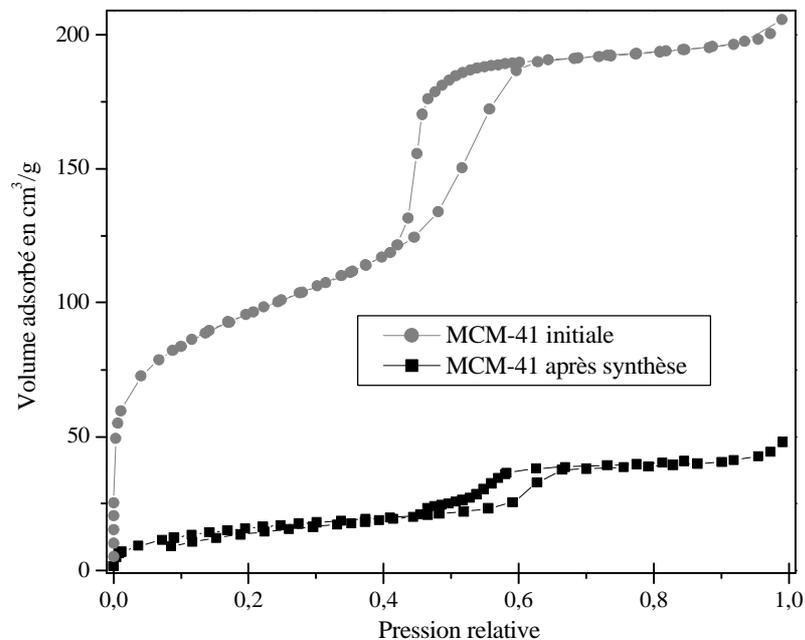


Figure 5.14 : Courbes BET des silices MCM-41 avant et après synthèse *in situ* des nanoparticules de bismuth

Les isothermes d'adsorption-désorption pour les deux types d'échantillons ne sont pas rigoureusement de type IV. Ils sont une superposition d'isothermes de type I et de type IV avec une courbe d'hystérésis entre $P/P_0 = 0.4$ et 0.6 indiquant la présence de pores interconnectés. Cette figure 5.14 montre clairement que la présence de bismuth dans les pores de la silice limite la quantité de N_2 adsorbé. Le tableau ci-dessous présente la diminution de surface spécifique observée pour les échantillons à base de silice MCM-41 et SE1010.

	Surface spécifique en m^2/g	
	Silice seule	Silice après formation de Bi_n
MCM-41	287	55
SE1010	600	170

Tableau 5.1 : Mesures BET sur les silices MCM-41 et SE1010 avant et après synthèse *in situ* des nanoparticules de bismuth

Cette réduction de surface spécifique, de 80 % pour la silice MCM-41 et de 70 % pour la silice SE1010, est liée à une réduction d'accessibilité des pores en présence des nanoparticules. En considérant que tous les pores sont occupés par des nanoparticules, ce résultat signifie que les pores ne sont pas complètement remplis en volume ou que leur accessibilité est bloquée par les particules de bismuth.

5.3.2 Cristallinité des particules : diffraction de rayons X

Des caractérisations ont été effectuées pour étudier la nature cristalline des particules formées *in situ*. Les diffractogrammes A et B de la figure 5.6 correspondent respectivement à un échantillon observé en fin d'irradiation et dix jours après. L'analyse révèle que les particules formées au sein de la matrice poreuse ne sont pas des particules Bi_n mais des particules d'oxyde de bismuth de type Bi_2O_3 (référence JCPDS 74-1374, annexe 1) qui cristallisent dans un système tétragonal. Les particules sont stables à l'air pendant 10 jours.

Afin de favoriser la formation de nanoparticules de Bi_n , le protocole de synthèse a été modifié afin de limiter l'oxydation des particules de bismuth. Le pH de la solution a été augmenté en diminuant la concentration en perchlorate de bismuth. À partir d'une solution à une concentration en perchlorate de bismuth de 0.4 mM et en isopropanol de 0.6 M (pH= 4), une nouvelle série d'expériences a été menée. Le spectre C de la figure 5.6 montre le résultat obtenu sur l'échantillon de silice SE1010. Les trois premières raies du bismuth métal cristallisant dans une maille hexagonale sont observées. Ces résultats encourageants ont été reproduits à la fois pour la silice SE1010 et la silice organisée de type MCM-41 à l'aide du même protocole de synthèse.

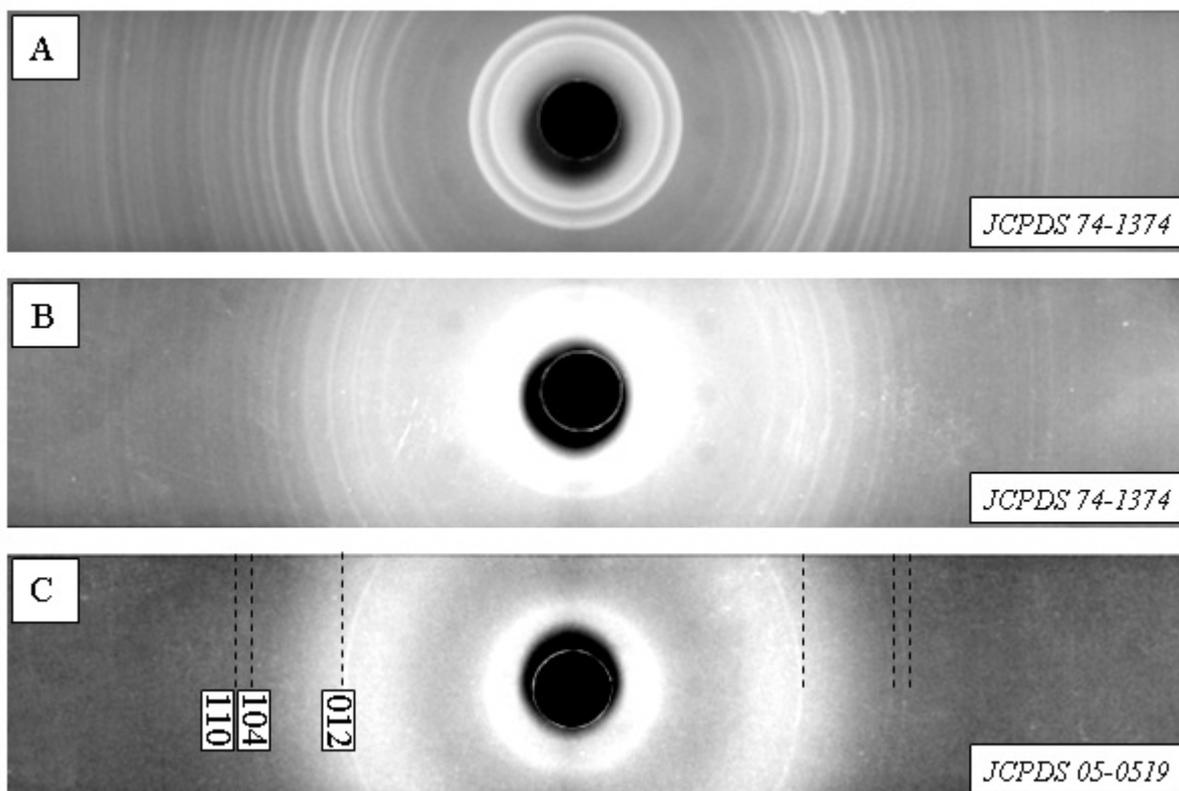


Figure 5.6 : Diagramme de diffraction X de Debye-Scherrer et références des fichiers JCPDS correspondants : A) Silice mesoporeuse SE1010 contenant des nanoparticules d'oxyde de bismuth après irradiation ; B) Même échantillon que A 10 jours après irradiation ; C) Silice mesoporeuse SE1010 contenant des nanoparticules de bismuth métal

Afin de confirmer ces observations, nous avons étudié les silices contenant les nanoparticules Bi_n en utilisant un diffractomètre Bragg-Brentano $\theta / 2\theta$. L'ouverture angulaire a été définie de façon à observer les quatre premières raies principales du bismuth métal, soit un angle compris entre 20 et 65° . La résolution angulaire a été fixée à 0.1 degré et le temps d'acquisition à 20 secondes par pas. La figure 5.7 présente un exemple de diagramme de diffraction, au grand angle, obtenu pour un échantillon de MCM-41. Des résultats analogues ont été obtenus dans le cas de la silice Se1010. Il y a peu de signal compte tenu de la faible quantité de silice et de la petite taille des particules. La ligne de base inclinée est due au signal de diffusion de la silice amorphe des murs de la structure. Quatre pics sont clairement visibles sur ce diagramme, ce qui signifie que les particules sont cristallisées. Le bismuth a une structure cristalline de type hexagonal ; les pics sont indexés selon ce système cristallin (JCPDS 05-0519, annexe 1). Les indices de Miller hkl sont reportés sur la figure 5.7.

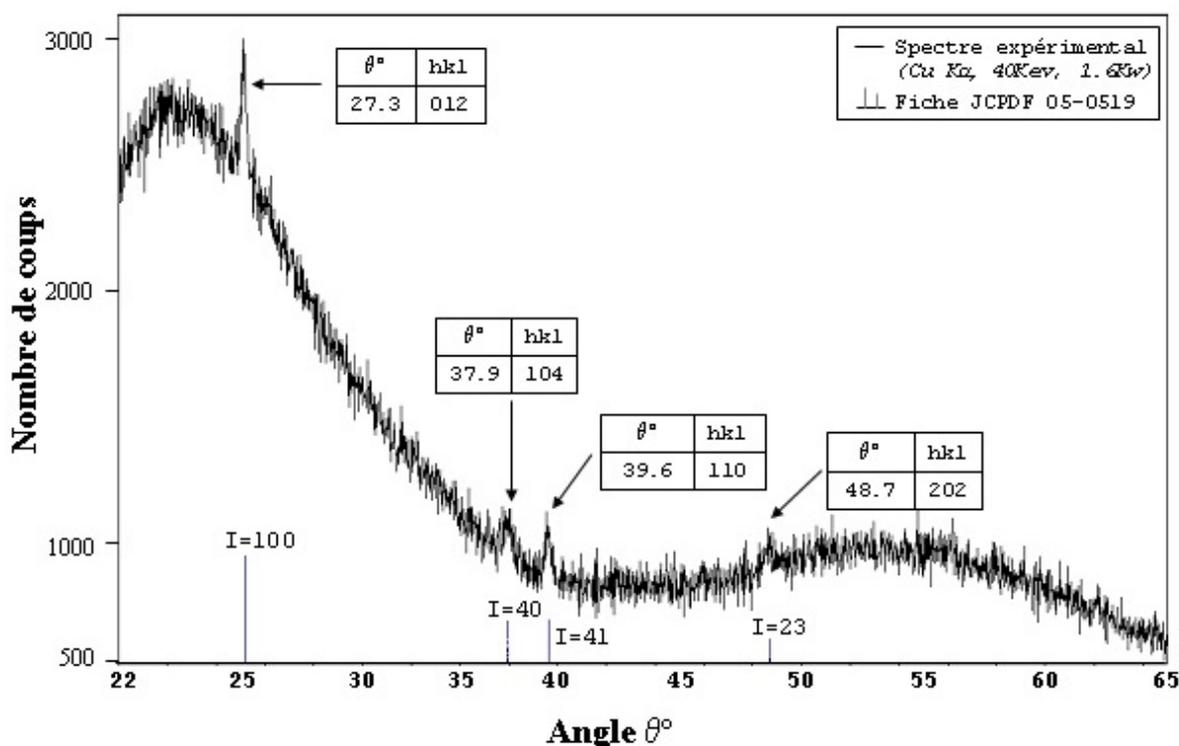


Figure 5.7 : Diagramme de diffraction X Bragg-Brentano $\theta/2$ θ d'une silice MCM-41 contenant des nanoparticules de bismuth métal

Malgré l'imprécision de la modélisation due à la faiblesse du signal et à l'inclinaison de ligne de base, nous pouvons donc affirmer que les nanoparticules de bismuth formées *in situ* au sein de la silice mésoporeuse sont cristallisées.

5.3.3 Microscopie électronique en transmission

Afin de déterminer si les nanoparticules de bismuth se forment à l'intérieur des pores sans modifier la structure, les deux types d'échantillons, SE1010 et MCM-41, ont été observés par microscopie électronique en transmission.

La figure 5.7 présente deux micrographies de silice SE1010 dans laquelle des nanoparticules de bismuth ont été formées. L'échantillon est constitué de petites particules réparties aléatoirement, mais aussi de grosses particules dont la taille est supérieure à la taille des pores de la matrice de 4 nm de diamètre. Nous avons utilisé le logiciel DigitalMicrographe permettant d'effectuer une analyse d'image afin de déterminer la distribution en taille des nanoparticules et le taux d'imprégnation de la silice. Les résultats sont présentés dans la figure 5.8. Les particules ont une taille moyenne de l'ordre de 4 nm. L'écart type est de 1.5. La présence de grosses particules se traduit par une traîne sur la distribution en taille des particules, correspondant à des diamètres compris entre 6 et 10 nm. La matrice poreuse ne semble donc pas contrôler la taille des particules. La présence de gros agrégats est certainement liée à la diffusion des ions de bismuth, pour lesquels il est plus facile de venir se réduire à la surface d'une particule déjà formée plutôt que de créer un nouveau germe. Pour minimiser leur énergie de surface, il est plus favorable que les ions se réduisent sur des particules déjà formées.

Quant à l'analyse du taux d'imprégnation, elle est réalisée en considérant que la porosité de la silice est répartie uniformément sur l'ensemble du volume. Pour la silice vierge, une moyenne de 70% de porosité a été évaluée. Une fois imprégnée, le taux d'imprégnation moyen est évalué autour de 70 à 80 %.

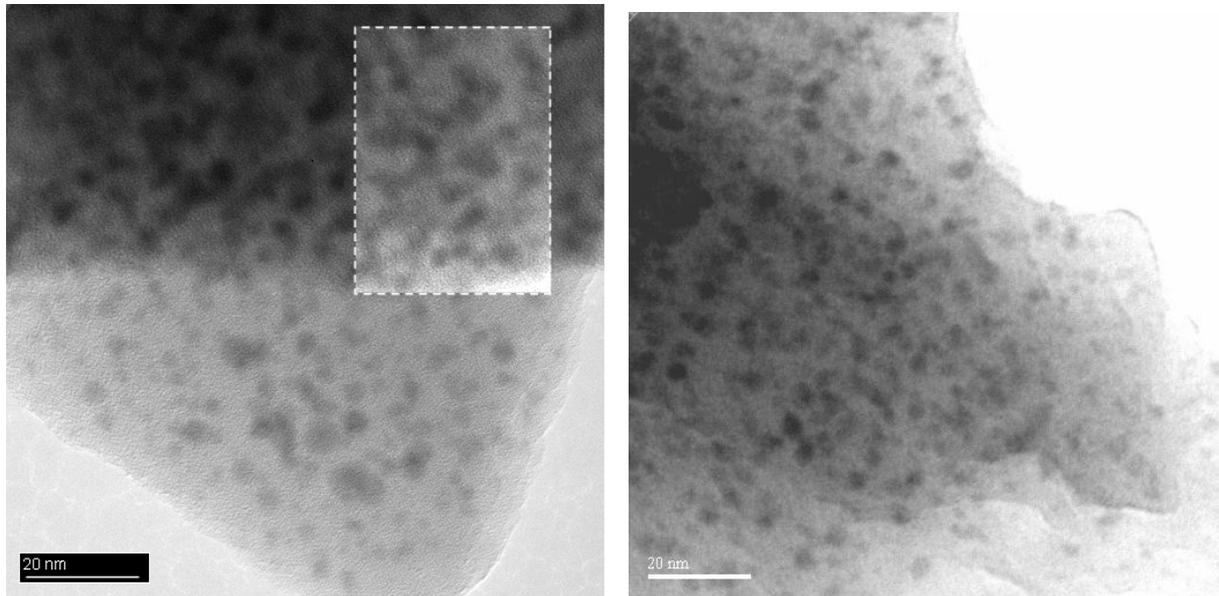


Figure 5.7 : Micrographies de silice mésoporeuse de type SE1010 dans laquelle des nanoparticules de bismuth métal ont été élaborées

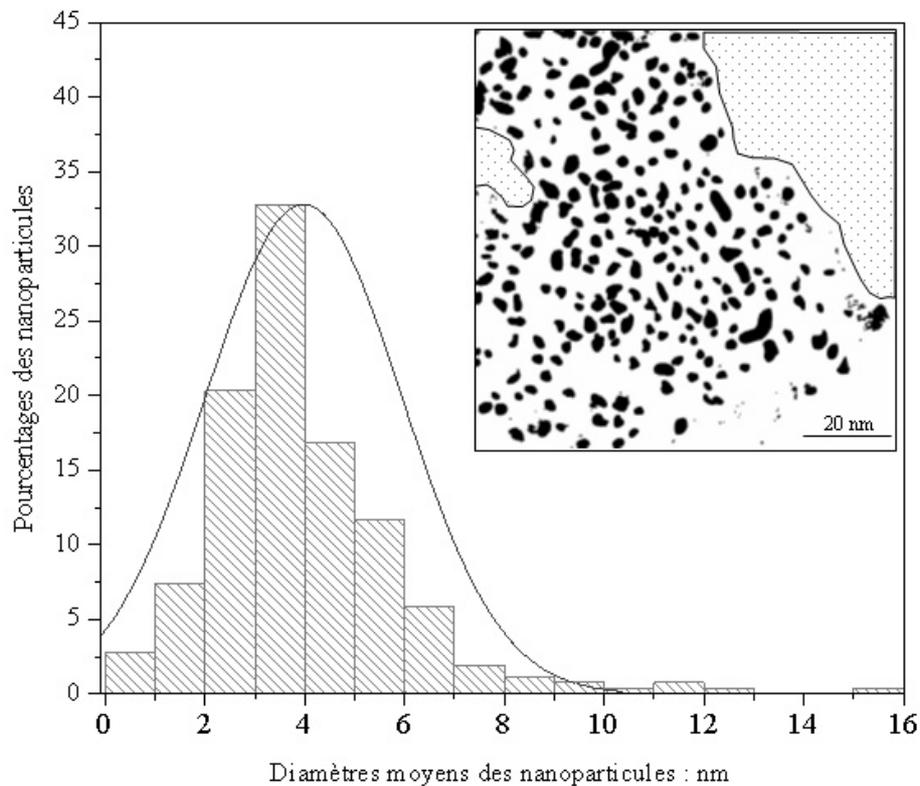


Figure 5.8 : Distribution de taille des nanoparticules de bismuth métal calculée dans la silice mésoporeuse SE1010 présentée dans la figure 5.7 ; Figure insérée : Image seuillée de la photographie de la figure 5.7

Des micrographies des échantillons de silice organisée de type MCM-41 sont présentées sur la figure 5.9 en champ clair et sur la figure 5.10 en champ sombre. Dans ce matériau, l'observation des particules est plus délicate car celles-ci tournent sur elles-mêmes sous l'effet du faisceau d'électrons. En champ clair, une forte modulation des contrastes est observée. En champ sombre, le même phénomène est observé ; il confirme le caractère cristallin des particules de bismuth. Elles « s'illuminent » alternativement selon l'orientation du cristal par rapport au faisceau d'électrons. Les particules les plus blanches sont celles qui sont orientées suivant l'axe de zone sélectionné. À un instant donné, seule une partie des particules est observée. Ces images démontrent l'alignement des particules dans les canaux et la monodispersité en tailles des particules. Les problèmes de modulation de contraste rendent l'analyse d'images difficile. Néanmoins, nous avons essayé de travailler sur une partie des micrographies. La figure 5.11 montre une distribution en taille des nanoparticules de bismuth obtenue à partir de la micrographie de la figure 5.10a. Cette étude montre que dans la silice MCM-41, les particules ont une taille moyenne de 6.5 ± 0.3 nm avec un écart type de 0.7. La distribution en taille dans cette silice est plus étroite que celle obtenue dans la silice SE1010 (figure 5.8).

Par ailleurs, la figure 5.12 montre un exemple de calcul du taux d'imprégnation. La méthode repose sur la périodicité des nanoparticules dans les canaux et consiste à calculer le volume des nanoparticules par rapport à celui d'un cylindre dont la longueur "a" est définie par la période. Sur la figure 5.12, la partie centrale correspond à une vue agrandie de l'échantillon et la partie inférieure est un schéma représentant un canal de la silice MCM41 contenant trois nanoparticules. Ce schéma donne une idée de l'agencement des particules dans la matrice poreuse. Les particules ont une dimension moyenne de 6 nm ; on observe des particules tous les 1 à 2 nm ($6\text{nm} < \text{longueur du cylindre } a < 8$ nm). Cette représentation schématique conduit à une évaluation du taux d'imprégnation compris entre 50 et 67% du volume du cylindre. Les analyses effectuées sur différentes micrographies confirment ce résultat.

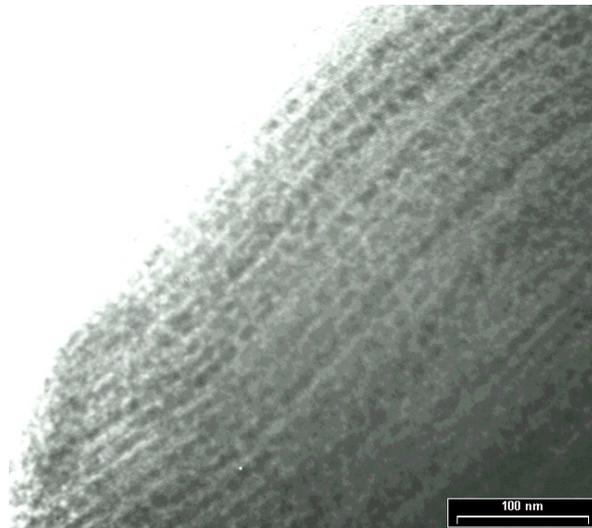


Figure 5.9 : Micrographie de nanoparticules de bismuth élaborées *in situ* dans une silice mésoporeuse de type MCM-41

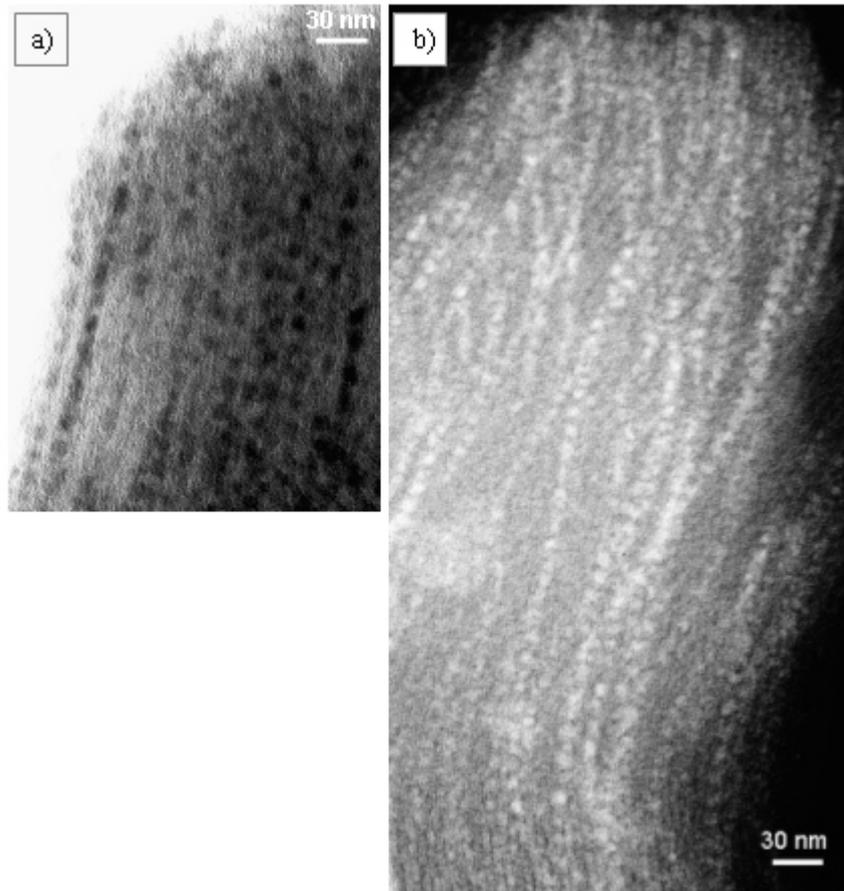


Figure 5.10 : Micrographies de nanoparticules de bismuth métal élaborées *in situ* dans une silice mésoporeuse MCM-41 : a) Fond clair ; b) Fond sombre

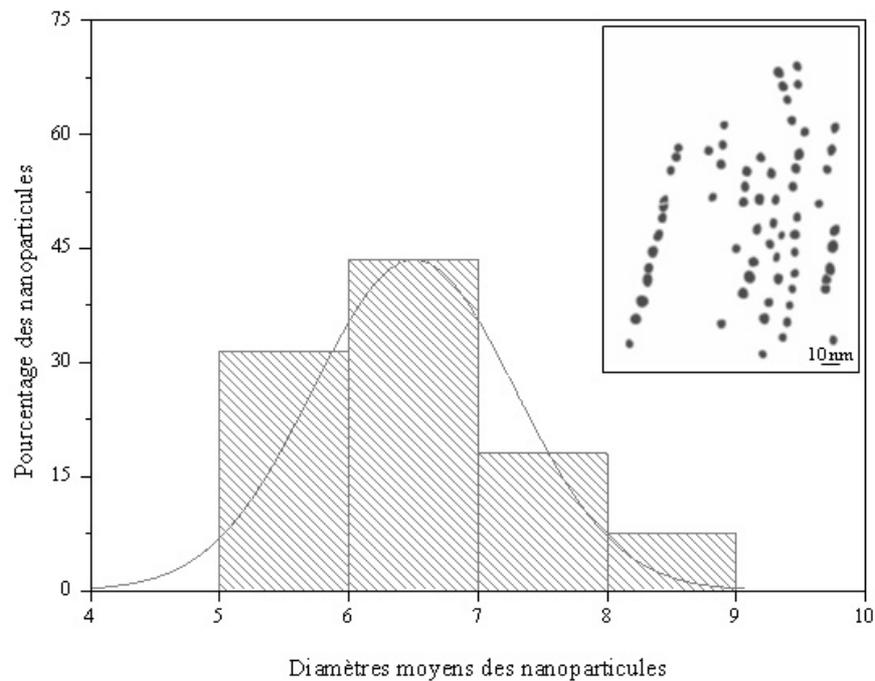


Figure 5.8 : Distribution de taille des nanoparticules de bismuth métal calculée dans la silice mésoporeuse MCM-41 présentée dans la figure 5.10a ; Figure insérée : Image seuillée de la photographie de la figure 5.10a

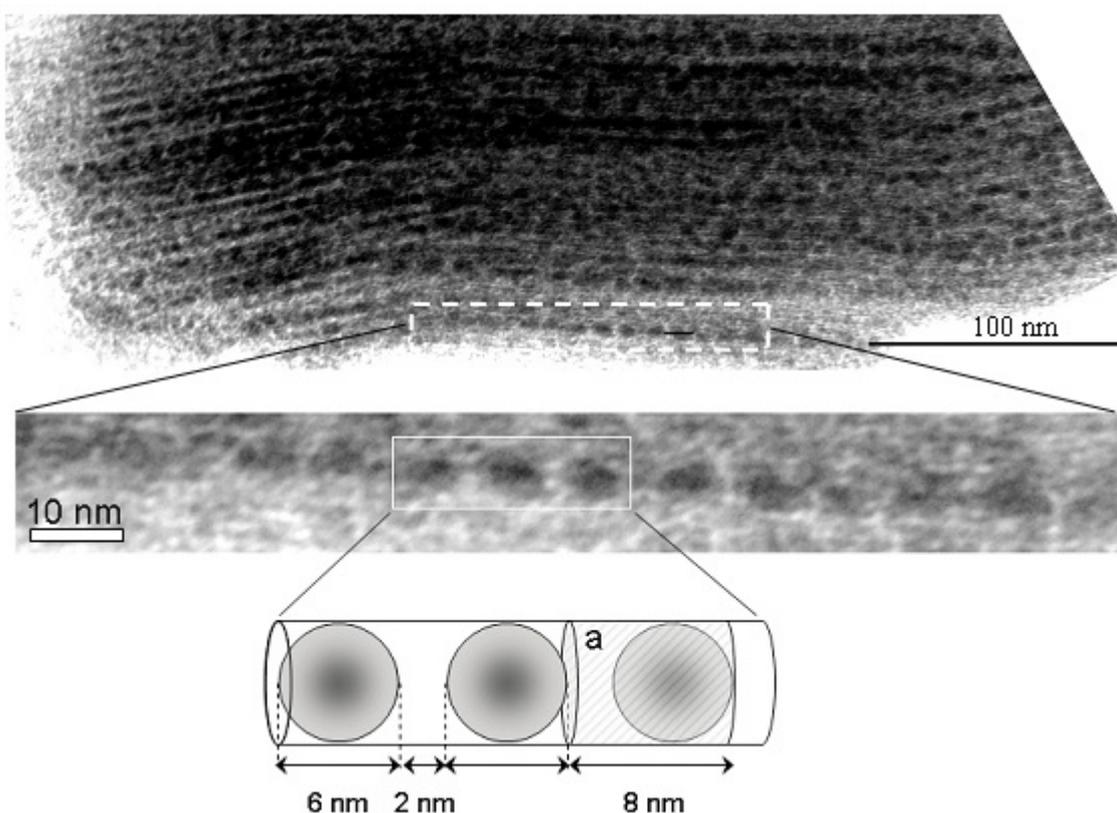


Figure 5.12 : *Partie supérieure : Micrographies à différentes échelles de nanoparticules de bismuth métal élaborées in situ dans une silice mésoporeuse (MCM-41); Partie inférieure : modélisation de l'alignement des nanoparticules (périodicité a) pour le calcul du taux d'imprégnation*

5.3.4 Microscopie électronique en transmission haute résolution

La figure 5.13 présente deux images haute résolution correspondant aux structures SE1010 et MCM-41 contenant les nanoparticules. Ces micrographies montrent que les particules sont alignées dans la silice MCM-41 et distribuées aléatoirement dans la silice SE1010.

En outre, dans la silice SE1010, certaines particules semblent connectées entre elles. Nous avons observé que cet effet d'interconnexions est accentué par l'augmentation de la dose d'irradiation. Avec un temps d'irradiation de 2 kGy, on constate que le diamètre des nanoparticules atteint 6 nm. Dans le cas d'une silice SE1010, la croissance des nanoparticules se fait parfois au-delà de la structure des mésopores de 4 nm de diamètre. La structure poreuse est détruite, les particules coalescent *in situ*. Dans le cas d'une silice MCM-41, la forme des nanoparticules peut être assimilée à une sphère.

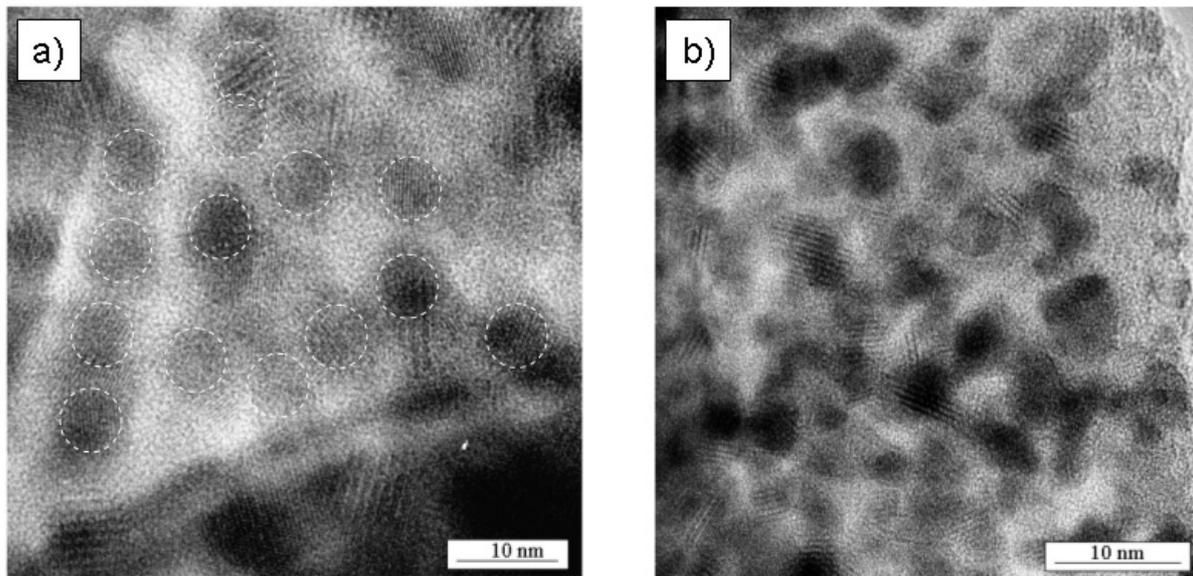


Figure 5.13 : Micrographies haute résolution de nanoparticules de bismuth confinées dans a) une silice MCM-41 et b) une silice SE1010

Par diffraction électronique, nous avons cherché à identifier localement la structure des particules afin d'examiner si le confinement avait un effet sur la structure cristalline adoptée par le bismuth. Cependant, les problèmes de charge liés aux interactions du faisceau électronique avec la matière et les problèmes de rotation qui ne font apparaître que temporairement les plans atomiques ont rendu particulièrement difficile les observations. Ainsi, lorsque les conditions de diffraction sont réunies, on observe au mieux une légère illumination des tâches du réseau réciproque pendant quelques dixièmes de seconde. Dans ces conditions, il a été impossible d'obtenir des clichés de diffraction électronique.

Afin d'étudier les structures, des transformées de Fourier localisées ont été réalisées sur différentes particules. La calibration des images dans le réseau réciproque est effectuée à partir d'un cliché de diffraction de l'or. On utilise la raie 200 pour laquelle la distance interréticulaire $d=2.04 \text{ \AA}$. Cette calibration permet d'obtenir une précision de l'ordre de 5% sur les mesures des distances d_{hkl} concernant le bismuth. Les analyses révèlent qu'un grand nombre de particules cristallisent suivant la structure hexagonale. Cependant, pour les plus petites particules, une structure cubique centrée a été observée. La figure 5.14 présente un exemple de particule de bismuth cubique observée dans une silice SE1010. La partie b de cette figure correspond à la transformée de Fourier de la zone sélectionnée sur la micrographie a. La partie c correspond au diagramme de diffraction d'une maille cubique centrée orientée selon un axe de zone [111], diagramme calculé par le logiciel Carine.

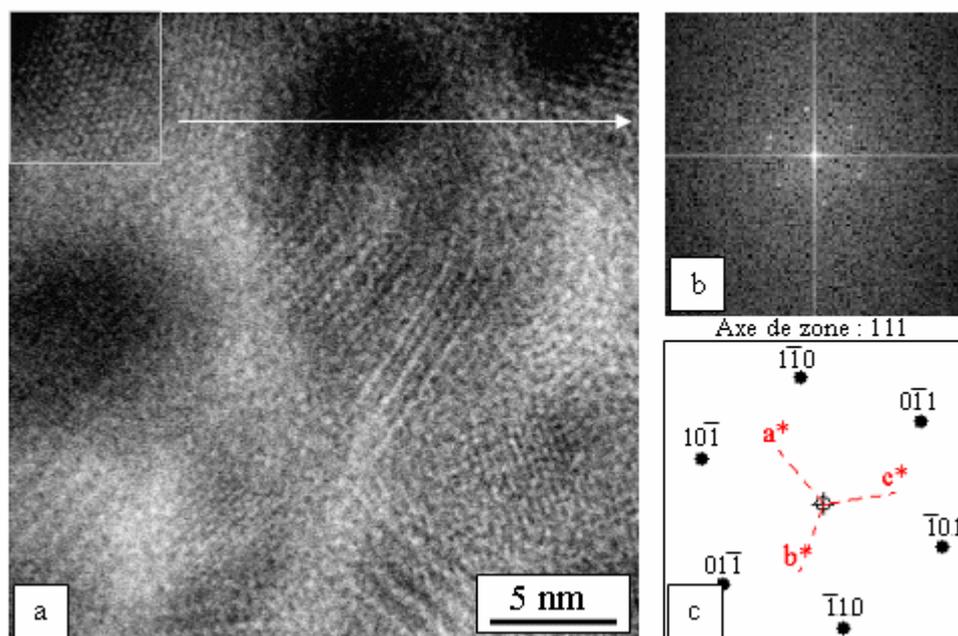


Figure 5.14 : a) Micrographie haute résolution de nanoparticules de bismuth métal cubique ; b) Transformée de Fourier de l'encadré de la micrographie a ; c) diagramme de diffraction selon l'axe de zone $[111]$ d'un maille cubique centrée

L'indexation des tâches de diffraction nous a permis d'évaluer le paramètre de la maille cubique : $a = 3.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Quelques particules adoptant cette structure ont également été observées sur les objets formés au sein de la silice MCM-41. Ce résultat est important puisqu'il montre que sous forme confinée le bismuth peut adopter une structure cristalline différente. En outre cette phase cristalline est intéressante pour ses propriétés anisotropes pour la conduction électrique. Schaufelberger, Ph. et al.⁹⁰ étaient déjà parvenus à élaborer du bismuth sous forme cubique mais dans des conditions expérimentales contraignantes (pression de 90 kPa) et sous une forme massive. Par ailleurs, Oshima, Y. et al.²¹ ont montré, dans le cas de dépôt sous vide de bismuth, une évolution de la structure hexagonale vers une structure de type cubique lorsque la taille des dépôts est proche de 8 nm.

Ces observations de microscopie électronique à haute résolution, couplée à la diffraction électronique, ont confirmé le caractère cristallin des nanoparticules de bismuth. La plupart d'entre elles cristallisent suivant une structure hexagonale identique à celle du bismuth à l'état massif. Cependant, certaines d'entre elles, à priori les plus petites, adoptent une structure cubique centrée. Une analyse plus fine serait nécessaire pour rendre compte quantitativement des variations observées.

5.4 Conclusion

La combinaison des différentes méthodes de caractérisation a donc permis de montrer que les nanoparticules de bismuth croissent au sein des pores de la matrice poreuse. Les particules sont distribuées dans l'ensemble de la matrice poreuse et sont cristallisées. La plupart d'entre elles adoptent la structure hexagonale du bismuth métal à l'état massif. Cependant, certaines d'entre elles adoptent une structure cubique centrée. Ce résultat est particulièrement important car le bismuth cubique est recherché pour ses propriétés anisotropes pour la conduction

électrique. Ces résultats nous ont conduits à déposer un brevet pour protéger la méthode de synthèse de nanoparticules au sein de matrice poreuse. Cette méthode présente en effet l'avantage d'atteindre des taux d'imprégnation importants (50 à 80 %), largement supérieurs à ceux qui sont obtenus par les méthodes actuelles d'imprégnation, et une bonne homogénéité dans la dispersion. Elle a également permis pour la première fois de synthétiser des nanoparticules de bismuth métal stables.

En outre, le cadre d'application de ce procédé dépasse largement celui des nanoparticules de bismuth. Cette méthode peut être étendue à l'élaboration de nanoparticules métalliques ou de semi-conducteurs. D'un point de vue économique, ce procédé est également avantageux. En effet, si l'irradiation est menée à l'échelle industrielle, son coût est très réduit : l'ordre de grandeur est d'environ 1 Euro par kilogramme de métal. De plus, le rayonnement pénètre à travers les emballages, ce qui rend le conditionnement aisé. Néanmoins, bien qu'il existe de nombreuses applications industrielles (stérilisation, conservation des aliments, dépollution, polymérisation,...), l'utilisation des rayonnements ionisants n'est pas encore facilement admise. Par ailleurs, ce procédé permet de limiter la quantité de réactifs et de solvant utilisés, ce qui réduit notamment le volume d'effluents à retraiter.

Conclusions et Perspectives

Le travail présenté dans cette thèse concerne la synthèse de nanoparticules de bismuth. À l'échelle nanométrique et plus précisément en dessous de 10 nm, le bismuth présente des modifications structurales peu étudiées mais largement décrites dans la littérature comme source d'amélioration des propriétés thermoélectriques. L'objectif principal de ce travail était de proposer des méthodes de synthèse permettant d'élaborer des nanoparticules de bismuth stables à l'air avec une taille inférieure à 10 nm. Les principales difficultés identifiées initialement étaient l'extrême sensibilité des nanoparticules à l'oxydation et l'évolution de leurs propriétés en fonction de la taille.

Nous avons synthétisé en solution par voie radiolytique des nanoparticules de bismuth de 5 nm de diamètre à partir d'un sel de bismuth. La taille et la dispersion des nanoparticules dans le milieu ont été contrôlées à l'aide de polymères. Les propriétés optiques et électrochimiques de ces nano-objets ont été étudiées. L'exploitation des propriétés optiques a mis en évidence une des espèces intermédiaires intervenant dans les mécanismes de réduction du précurseur. Les propriétés d'oxydoréductions des nanoparticules et de l'espèce intermédiaire ont été comparées à celle du bismuth massif par une méthode d'encadrement des potentiels. Ces études ont montré que les nanoparticules de bismuth sont extrêmement fragiles vis-à-vis de l'oxygène, leur potentiel électrochimique étant compris entre $0.1 V_{ENH}$ et $0,45 V_{ENH}$.

Afin de connaître les mécanismes réactionnels de la réduction radiolytique du perchlorate de bismuth. Des études par radiolyse pulsée ont été réalisées. Elles mettent en évidence une indépendance des mécanismes réactionnels dans la réduction du perchlorate de bismuth pour un domaine de pH compris en 3 et 5. Dans une solution ne contenant que le perchlorate de bismuth, le milieu reste majoritairement oxydant lors de la réduction radiolytique. La formation de nanoparticules n'est pas observée. Au contraire, en ajoutant de l'isopropanol au milieu avant irradiation, celui-ci devient majoritairement réducteur et permet d'obtenir par réduction une espèce «Bi⁺». Cette espèce est probablement un précurseur à la formation des nanoparticules de bismuth métal.

L'acide polyacrylique lors de la réduction radiolytique a essentiellement un rôle protecteur. Il stabilise l'ensemble des espèces transitoires formées grâce à ses groupements carboxyles.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons mis au point un procédé original de synthèse de réseaux de nanoparticules métalliques dont l'essentiel consiste à réduire le sel précurseur *in situ* au sein d'une matrice poreuse par voie radiolytique. La synthèse des nanoparticules est réalisée en deux étapes : la première consiste à imprégner sous vide partiel le matériau mésoporeux par une solution de perchlorate de bismuth contenant de l'isopropanol. Un réseau de nanoparticules a été formé avec un taux de remplissage de la silice de deux à trois fois supérieures aux résultats obtenus avec d'autres méthodes. Il est intéressant de souligner que ce réseau montre des propriétés de périodicité en fonction de la nature de la silice utilisée. La taille des particules est limitée et contrôlée par le diamètre des pores de la matrice hôte utilisée. En séchant sous vide ces matériaux, les nanoparticules restent stables plusieurs semaines. Signalons que certaines d'entre elles adoptent une structure cubique au lieu de la structure hexagonale du matériau massif correspondant. La méthode peut être généralisée à d'autres éléments que le bismuth ou également à d'autres matériaux mésoporeux.

La périodicité obtenue dans certains de nos nanomatériaux est particulièrement intéressante si l'on souhaite examiner les effets collectifs prévus par les physiciens. On s'attend à ce que ces matériaux possèdent des propriétés thermoélectriques originales du fait de l'interaction entre

les particules. La distance entre plus proches voisins (environ de 2 nm dans la structure MCM41) est en effet inférieure à deux fois le diamètre des particules.

Afin d'exploiter les applications potentielles d'un tel matériau surtout dans le domaine thermoélectrique, nous avons mis en évidence une évolution de la structure cristalline du bismuth lors du confinement. Localement, nous avons suivi l'évolution de la structure hexagonale en structure cubique. Cette structure présente l'avantage de supprimer l'anisotropie de la surface de Fermi et de rendre les propriétés de conduction indépendantes de l'orientation.

Les perspectives d'un tel matériau sont encore à découvrir. Selon les acteurs académiques et industriels de la recherche sur les thermoélectriques, les meilleurs espoirs sont prévus pour des matériaux à base de super-réseaux permettant de filtrer efficacement les phonons tout en laissant passer une partie des électrons. Nous pensons plus particulièrement à une conduction thermoionique. Ce matériau offre toutes ces potentialités et permet en plus de les ajuster en fonction de la taille des nanoparticules.

Nos perspectives sont multiples et se centrent sur trois aspects :

- 1- **Changement du milieu mésoporeux.** Nous souhaitons étudier l'élaboration des nanoparticules de bismuth au sein de l'alumine mésoporeuse. Ce matériau est plus efficace que la silice pour limiter la propagation des phonons aux interfaces nanoparticules-réseau mésoporeux, il est mieux adapté, d'un point de vue mécanique, à la pose d'électrode et devrait nous permettre d'étudier les propriétés de conceptions électrique et thermique afin de déterminer de manière expérimentale le facteur de mérite. D'un autre côté, il serait profitable d'envisager une géométrie différente du milieu confinant, par exemple, des cages de zéolite de taille différente. En effet, des nouveaux travaux de synthèse (Férey, et al., Science sept 2005)⁹¹ ont permis de découvrir un matériau semblable à la structure d'une zéolite et possédant des pores d'un diamètres de 2.9 et 3.4 nm (MIL-101).
- 2- **Passage du bismuth pur à des composés.** À l'état massif, les composés de Bi avec les chalcogénures (Bi_2Te_3) ou l'antimoine (BiSb) ont des propriétés thermoélectriques remarquables se traduisant par un facteur de mérite supérieur à 1. Il est évident que le confinement de tels alliages peut avoir des impacts appréciables sur les sur cette propriété. Notre technique de synthèse est adaptée à l'élaboration de ces nanoparticules.
- 3- **Etudes approfondies des propriétés physiques et structurales du bismuth.** Certaines propriétés qui n'ont pas été étudiées durant ce travail feront l'objet de nos futures recherches. Par exemple, la magnétorésistance du bismuth sous forme de points quantiques n'a jamais été préalablement étudiée, faute de pouvoir générer une conduction électrique entres les nanoparticules. Enfin, parallèlement aux structures cubiques observées dans les nanoparticules de bismuth, d'autres structures cristallisées et non identifiées ont été mises en évidence dans ce mémoire. Ces structures seront résolues par l'utilisation des rayonnements synchrotrons.

Annexe

05-0519		Wavelength= 1.5405								
Bi	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Bismuth	3.95	9	0	0	3	.992	1	3	1	5
	3.74	3	1	0	1	.9854	3	2	2	6
	3.28	100	0	1	2	.9709	2	0	4	2
Bismuth, syn	2.37	40	1	0	4	.9455	2	2	0	11
Rad.: CuKα1: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:	2.273	41	1	1	0	.9301	4	3	0	9
Cut off: Int.: Diffract. I/Cor.:	2.030	8	0	1	5	.9276	2	2	1	10
	1.976	3	0	0	6	.9178	2	1	3	7
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 20 (1954)	1.970	10	1	1	3	.9065	2	1	1	12
	1.941	1	0	2	1	.8928	2	2	3	2
	1.868	23	2	0	2	.8886	2	1	0	13
	1.639	9	0	2	4	.8792	2	3	1	8
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}m$ (166)	1.556	6	1	0	7	.8731	2	1	2	11
a: 4.546 b: c: 11.860 A: C: 2.6089	1.515	2	2	0	5	.864	2	3	2	4
α: β: γ: Z: 6 mp:	1.491	13	1	1	6	.8591	4	4	1	0
	1.443	16	1	2	2	.8511	<1	4	0	7
Ref: Ibid.	1.387	4	0	1	8					
	1.330	11	2	1	4					
	1.319	1	0	0	9					
Dx: 9.809 Dm: 9.765 SS/FOM: F ₃₀ = 47(.0187, 34)	1.312	6	3	0	0					
	1.284	2	0	2	7					
Color: Grayish white	1.261	2	1	2	5					
Pattern taken at 25 C. Sample from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-69-9. Spectroscopic analysis: <0.001% Pb, Si, Cu, Fe, Al, Ca, Mg, Na. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality, R3R%=66.7, Disp.=Std., VHN100=15-18, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 134. As type. Tetradymite group, arsenic subgroup. PSC: hR2. To replace 1-688, 1-699, 2-491 and 2-518. Deleted by 44-1246, better intensities, 12/95. Mwt: 208.98. Volume[CD]: 212.26.	1.246	1	3	0	3					
	1.184	2	2	0	8					
	1.139	4	1	1	9					
	1.136	4	2	2	0					
	1.117	2	2	1	7					
	1.093	4	3	0	6					
	1.073	5	3	1	2					
	1.050	2	1	2	8					
	1.039	2	0	1	11					
	1.024	3	1	3	4					

05-0519		Wavelength= 1.5405								
Bi	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Bismuth	22.489	9	0	0	3	97.473	3	1	3	4
	23.770	3	1	0	1	101.876	1	3	1	5
	27.163	100	0	1	2	102.826	3	2	2	6
Bismuth, syn	37.931	40	1	0	4	104.997	2	0	4	2
Rad.: CuKα1: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:	39.616	41	1	1	0	109.105	2	2	0	11
Cut off: Int.: Diffract. I/Cor.:	44.597	8	0	1	5	111.816	4	3	0	9
	45.884	3	0	0	6	112.273	2	2	1	10
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 20 (1954)	46.032	10	1	1	3	114.119	2	1	3	7
	46.761	1	0	2	1	116.357	2	1	1	12
	48.704	23	2	0	2	119.250	2	2	3	2
	56.062	9	0	2	4	120.181	2	1	0	13
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}m$ (166)	59.342	6	1	0	7	122.346	2	3	1	8
a: 4.546 b: c: 11.860 A: C: 2.6089	61.117	2	2	0	5	123.818	2	1	2	11
α: β: γ: Z: 6 mp:	62.209	13	1	1	6	126.123	2	3	2	4
	64.523	16	1	2	2	127.424	4	4	1	0
Ref: Ibid.	67.468	4	0	1	8	129.648	<1	4	0	7
	70.780	11	2	1	4					
	71.460	1	0	0	9					
Dx: 9.809 Dm: 9.765 SS/FOM: F ₃₀ = 47(.0187, 34)	71.900	6	3	0	0					
	73.723	2	0	2	7					
Color: Grayish white	75.298	2	1	2	5					
Pattern taken at 25 C. Sample from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-69-9. Spectroscopic analysis: <0.001% Pb, Si, Cu, Fe, Al, Ca, Mg, Na. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality, R3R%=66.7, Disp.=Std., VHN100=15-18, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 134. As type. Tetradymite group, arsenic subgroup. PSC: hR2. To replace 1-688, 1-699, 2-491 and 2-518. Deleted by 44-1246, better intensities, 12/95. Mwt: 208.98. Volume[CD]: 212.26.	76.366	1	3	0	3					
	81.141	2	2	0	8					
	85.020	4	1	1	9					
	85.307	4	2	2	0					
	87.104	2	2	1	7					
	89.592	4	3	0	6					
	91.666	5	3	1	2					
	94.362	2	1	2	8					
	95.582	2	0	1	11					

26-0214		Wavelength= 1.54056					
Bi		d(A)	Int	h	k	l	
Bismuth		2.673	100	1	1	0	
		1.889	16	2	0	0	
		1.545	30	2	1	1	
		1.338	18	2	2	0	
Rad.: λ : Filter: d-sp:		1.198	25	3	1	0	
Cut off: Int.: Diffract. I/cor.:		1.095	5	2	2	2	
Ref: Schaufelberger et al., High Temp. High Pressures, 5, 221 (1973)		1.014	14	3	2	1	
		.949	2	4	0	0	
		.893	6	3	3	0	
		.850	14	4	2	0	
		.808	5	3	3	2	
Sys.: Cubic		S.G.: Im3m (229)					
a: 3.795	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 12.698		Dm:		SS/FOM: F ₁₁ = 5 (0.208, 11)			

CAS #: 7440-69-9. High pressure phase, examined at 90 kbar and room temperature. W type. PSC: cl2. Mwt: 208.98. Volume[CD]: 54.66.

74-1374		Wavelength= 1.54060									
Bi2O3		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Bismuth Oxide		7.7286	1	1	1	0	1.8216		1	1	3
		5.4650	1	2	0	0	1.7781	22	5	3	1
		4.5453	1	1	1	1	1.7721	12	2	0	3
		3.9179	4	2	0	1	1.7329	1	6	0	1
Rad.: CuK α 1: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		3.8643	4	2	2	0	1.7281	1	6	2	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/cor.: 21.62		3.4563	17	3	1	0	1.7042	7	5	1	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		3.1842	999*	2	2	1	1.6857	123	2	2	3
Ref: Sillen, L.G., Ark. Kemi, Mineral. Geol., 12, 1 (1938)		2.9441	32	3	1	1	1.6518	193	6	2	1
		2.8100	136	0	0	2	1.6469	107	3	1	3
		2.7325	231	4	0	0	1.5921	71	4	4	2
Sys.: Tetragonal		2.4990	1	2	0	2	1.5593	10	5	3	2
S.G.: C $\bar{4}$ b2		2.4440	1	4	2	0	1.5457	8	7	1	0
a: 10.93	b:	c: 5.62	A:	C: 0.5142			2.2726	1	2	2	2
α :	β :	γ :	Z: 8	mp:			2.2412	1	4	2	1
Ref: Ibid.		2.1803	17	3	1	2	1.5157		3	3	3
		2.1435	4	5	1	0	1.4903	11	7	1	1
		2.0028	10	5	1	1	1.4868	6	4	2	3
		1.9589	256	4	0	2	1.4720	1	6	2	2
		1.9321	113	4	4	0	1.4634	1	6	4	1
Dx: 9.220		1.8744	18	5	3	0	1.4351	1	7	3	0
Dm:		1.8744	0	0	3		1.4105	3	5	1	3
ICSD #: 027151		1.8441	1	4	2	2	1.4050	18	0	0	4
Peak height intensity. R-factor: 0.070. Bi2 O3 type. C.D.		1.8272	1	4	4	1	1.3905	2	7	3	1
Cell: a=7.729, c=5.620, c/a=0.7272, S.G.=P-4b2(117). PSC:		1.8216	1	6	0	0	1.3662	23	8	0	0
tP20. Mwt: 465.96. Volume[CD]: 335.70.											

Bibliographie

1. Sun,X., Zhang,Z. & Dresselhaus,M.S. Theoretical modeling of thermoelectricity in Bi nanowires. *Applied Physics Letters* **74**, 4005-4007 (1999).
2. Mulvaney,P., Liz-Marzan,L.M., Giersig,M. & Ung,T. Silica encapsulation of quantum dots and metal clusters. *J. Mater. Chem.* **10**, 1259-1270 (2000).
3. Issi,J.-P. Low Temperature Transport properties of Groups V semimetals . *Aust. J. Phys.* **32**, 585-628 (1979).
4. Issi,J.-P. Les semimétaux. *Revue des questions scientifiques* **146**, 61-85 (1975).
5. Lin,Y.-M., Sun,X. & Dresselhaus,M.S. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. *Physical review B* **62**, 4610-4623 (2000).
6. Lin,Y.-M. & Dresselhaus,M.S. Thermoelectric properties of superlattice nanowires. *Physical review B* **68**, 075304-1-075304-14 (2003).
7. Lutskii,V.N. *JETP Lett.* **2**, 245 (1965).
8. Sandomirskii,V.B. *JETP Lett.* **25**, 101 (1967).
9. He,M., Yuan,C.M., Ngo,N.Q. & Bu,J. Molecular-beam epitaxy growth of arsenic film and its semimetal to semiconductor transition. *Applied Physics Letters* **83**, 5452-5454 (2003).
10. Xu,J.H. & Ting,C.S. Quantum size effect on optical absorption edge in thin antimony films. *Applied Physics Letters* **63**, 129-133 (1993).
11. Dresselhaus,M.S. *et al.* Nanowires and nanotubes. *Materials science and engineering C* **23**, 129-140 (2003).
12. Lin,Y.M., Sun,X. & Dresselhaus,M.S. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. *Physical review B* **62**, 4610-4623 (2000).
13. Franket,D.D. & Chu,H.T. Hole-majority condition in thin films of semimetal bismuth. *Physical review B* **61**, 13183-13190 (2000).
14. Huber,T.E. *et al.* Confinement effects and surface-induced charge carriers in Bi quantum wires. *Applied Physics Letters* **84**, 1326-1328 (2004).
15. Heremans,J. *et al.* Bismuth nanowire arrays : synthesis and galvanomagnetic properties. *Physical review B* **61**, 2921-2930 (2000).
16. Golin,S. Band Structure of Bismuth : Pseudopotentieel Approach. *Physical Review* **166**, 643-651 (1968).

17. Chu,H.T., Fang,N. & Zheng,QI. Double quantum size effects on the energy spectra of charge carriers in thin wires of pure bismuth. *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1069-1075 (1995).
18. Chu,H.T. Comment on "Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films". *Physical Review* **51**, 5532-5534 (1995).
19. Hengsberger,M., Segovia,P., Garnier,M., Purdie,D. & Baer,Y. Photoemission study of the carrier bands in Bi(111). *Eur. Phys. J. B* **17**, 603-608 (2000).
20. Zhang,Z., Sun,X., Dresselhaus,M.S., Ying,J.Y. & Heremans,J. Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays. *Physical review B* **61**, 4850-4861 (2000).
21. Oshima,Y., Takayanagi,K. & Hirayama,H. Structural anomaly of fine bismuth particles observed by ultra high-vacuum TEM. *Z. Phys. D* **40**, 534-538 (1997).
22. Yokozeki,A. & Stein,D.G. A metal cluster generator for gas-phase electron diffraction and its application to bismuth and indium :Variation in microcrystal structure with size. *J. Appl. Phys* **49**, 2224-2232 (1978).
23. Vossloh,C., Holdenried,M. & Micklitz,H. Influence of cluster size on the normal- and superconducting-state properties of granular Bi films. *Physical review B* **58**, 12422-12426 (1998).
24. Wurl,A., Hyslop,M., Brown,S.A., Hall,B.D. & Monot,R. Structure of unsupported bismuth nanoparticles. *Eur. Phys. J. D* **16**, 205-208 (2001).
25. Kapitza,P.L. Proc.R.Soc.London . *Ser A* **119**, 358 (1928).
26. Yang,F.Y. *et al.* Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films. *Science* **284**, 1335-1337 (1999).
27. Cho,S. *et al.* Large magnetoresistance in postannealed Bi thin films. *Applied Physics Letters* **79**, 3651-3653 (2001).
28. Merkulov,V.I. & Lannin,J.S. Variations in atomic structure of liquid bismuth clusters. *Physical review B* **58**, 7373-7376 (1998).
29. Tanaka,A. *et al.* Bulk and surface electronic structures of the semimetal Bi studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical review B* **59**, 1786-1791 (2005).
30. Foos,E.E., Stroud,R.M., Berry,A.D., Snow,A.W. & Armistead,J.P. Synthesis of nanocrystalline bismuth in reverse micelles. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7114-7115 (2000).
31. Gutierrez,M. & Henglein,A. Nanometer-sized Bi particles in aqueous solution : absorption spectrum and some chemical properties. *J. Phys. Chem.* **100**, 7656-7661 (1996).

32. Hicks,L.D. & Dresselhaus,M.S. Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit. *Physical review B* **47**, 12727-12731 (1993).
33. Dresselhaus,M.S. *et al.* Quantum Wells and Quantum Wires for Potential Thermoelectric Applications . *Semicond. Semimetals* **71**, 1-121 (2001).
34. Shakouri,A. & Bowers,J.E. Heterostructure Integrated Thermionic Coolers. *Applied Physics Letters* **71**, 1236 (1997).
35. Mahan,G.D. Thermoionic Refrigeration. *Semicond. Semimetal* **71**, 157-174 (2001).
36. Venkatasubramanian,R. Phonon Blocking Electron Transmitting Superlattice Structure as Advanced Thin Film thermoelectric Matériaux. *Semicond. Semimetal* **71**, 175-201 (2001).
37. Chen,G. Phonon Transport in low-Dimensional Structures. *Semicond. Semimetal* **71**, 203-259 (2001).
38. Harman,T.C., Taylor,O.J., Walsh,M.P. & Laforge,B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science* **297**, 2229-2231 (2002).
39. Dresselhaus,M.S. *et al.* Low-dimension thermoelectric materials. *Phys. solid state* **41**, 679-682 (1999).
40. Mahan,G.D. & SOFO,J.O. The best thermoelectric. (1996).
41. Heremans,J.P., Thrush,C.M., Morelli,D.T. & Wu,M.C. Thermoelectric Power of Bismuth Nanocomposites. *Physical Review Letters* **88**, 216801-1-216801-4 (2002).
42. Khitun,A., Wang,K.L. & Chen,G. Thermoelectrique figure of merit enhancement in a quantum dot superlattice. *Nanotechnology* **11**, 327-331 (2000).
43. Chen,G. Particularities of heat conduction in nanostructures. *Journal of Nanoparticle Research* **2**, 199-204 (2000).
44. Parrott,J.E. Phonon-drag-mediated size-effect. *J. Phys. F: Met. Phys.* **1**, 657-664 (1971).
45. Keghouche,N., Mostafavi,M., Delcourt,M.O. & Picq,G. Radiolyse de solutions aqueuses de polyacrylate d'argent:premiers clusters oligomères Ag_n (n=1 à 4). *J. Chim Phys* **90**, 777-788 (1993).
46. Rele,M., Kapoor,S. & Mukherjee,T. Reduction, aggregation and physicochemical properties of silver nanoparticles in propan-2-ol : cyclohexane mixtures induced by a high energy electron beam. *Materials research bulletin* **37**, 2275-2283 (2002).
47. Buxton,G.V., Greenstock,C.L., Helman,W.P. & Ross,A.B. Critical Review of Rate Constants for Reactions Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* **17**, 513-886 (1998).
48. Ferradini,C. & Pucheault,J. Biologie de l'action des rayonnements ionisants. *Masson* (1983).

49. Hickel, B. Biological. *Academia-Erasme* (1992).
50. Napper, D.H. Polymeric Stabilization of Colloidal dispersions. London, New-York, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo, Toronto, (1993).
51. Rémita, S. Effet de ligands sur les propriétés thermodynamiques, cinétiques et spectrales d'agrégats métalliques synthétisés par radiolyse. Thèse (1995).
52. Fricke, H. & Morse, S. The chemical action of Röntgen rays on dilute ferrosulfate solutions as a measure of dose. *Am J Roentgenol Radium Ther* **18**, 430 (1927).
53. Göltner, C.G., Henke, S., Weißenberger, M. & Antonietti, M. Mesoporöse Silicate aus lyotrop-flüssigkristallinen Blockcopolymeremplaten. *Angew. Chem.* **110**, 633-636 (1998).
54. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. & Stucky, G. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024-6036 (1998).
55. Everette, D.H. Thermodynamics of multiphase fluids in porous media. *Journal of Colloid and Interface Science* **52**, (1975).
56. Esparza, J.M. et al. N₂ sorption scanning behavior of SBA-15 porous substrates. *Coll. Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects* **241**, 35-45 (2004).
57. Cullity, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. (1978).
58. Graner, F. & Sillen, N.G. On the Hydrolysis of Bi³⁺ Ion. *Acta Chem. Scand.* **1**, 631-655 (1947).
59. Baes, C.F. & Mesmer, R.E. The hydrolysis of cations., pp. 375-383 Wiley-Interscience Publication (1976).
60. Keghouche, N., Mostafavi, M. & Delcourt, M.O. Etude des systèmes aqueux Ag⁺/APA (acide polyacrylique) et Ag⁰/APA à l'équilibre. *J. Chim Phys* (1991).
61. Mostafavi, M., Delcourt, M.O., Keghouche, N. & Picq, G. Early steps of formation of silver/polyacrylate complexed oligomer clusters. A pulse radiolysis study. *Radiation physical Chemistry* **40**, 445-450 (1992).
62. Mostafavi, M., Delcourt, M.O. & Picq, G. Study of the interaction between polyacrylate and silver oligomer clusters. *Radiation physical Chemistry* **41**, 453-459 (1993).
63. Ershov, B.G., Ionova, G.V. & Kiseleva, A.A. Silver clusters: Calculations of Optical Transitions and the Formation and Properties of "Magic" Positively Charged Clusters. *Russian Journal of Physical Chemistry* **69**, 239-248 (1995).
64. Ershov, B.G., Janata, E. & Henglein, A. Growth of silver particles in aqueous solution : long lived magic clusters and ionic strength. *J. Phys. Chem.* **97**, 339-343 (1993).

65. Henglein,A., Linnert,T. & Mulvaney,P. Reduction of Ag⁺ in aqueous polyanion solution : some properties and reactions of long-lived oligomeric silver clusters and metallic silver particles. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 1449-1457 (1990).
66. Michaelis,M. & Henglein,A. Reduction of Pd(II) in aqueous solution : stabilization and reactions of an intermediate cluster and Pd colloid formation. *J. Phys. Chem.* **96**, 4719-4724 (1992).
67. Belloni,J., Mostafavi,M., Remita,H. & Marignier,J.L. Radiation-induced synthesis and applications of mono- and bi-metallic nanocolloids or supported clusters. *Proc. Rad Tech Asia* 318-319 (1998)
68. Kelm,M., Lilie,J., Henglein,A. & Janata,E. Pulse radiolytic study of Ni²⁺. Nickel-Carbon bond formation. *The Journal of Physical Chemistry* **78**, 882-887 (1974).
69. Kelm,M., Lilie,J. & Henglein,A. Pulse radiolytic investigation of the reduction of cadmium(II) ions. *Journal of the Chemical Society, Faraday transaction* **71**, 1132-1142 (1975).
70. Belloni,J., Delcourt,M.O., Marignier,J.L. & Mostafavi,M. Radiation-induced synthesis of mono and multimetallic clusters and nanocolloids. *New J. Chem.* 1239-1255 (1998).
71. Fultz,M.L. & DURST,R.A. Mediator compounds for the electrochemical study of biological redox systems : a compilation. *Analytica Chimica Acta* **140**, 1-18 (1982).
72. Louis,C. & Bessiere,J. Diagrammes potentiel-niveau d'acidité dans les milieu H₂O-H₃PO₄- I Systemes electrochimiques ne faisant pas intervenir le proton. *Talanta* **34**, 763-769 (1987).
73. Faulkner,K.M., Bonaventura,C. & Crumbliss,A.L. A Spectroelectrochemical Method for Differentiation of steric and Electronic Effects in Hemoglobins and Myoglobins. *JCB* **270**, 13604-13612 (1995).
74. Katz,E., de Lacey,A.L. & Fernandez,V.M. Covalent binding of viologen to electrode surfaces coated with poly(acryl acid) formed by electropolymerisation of acrylate ions. effect of the ionization state of polymeric coating on the formal potential of viologen. *J. Electroanal. Chem* **358**, 262-272 (1998).
75. Buxton,G.V., Greenstock,C.L., Helman,P.W., Ross,B.A. & Tsang,W. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons. *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3: Propane. J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513-886 (1988).
76. Shepard,D.S. *et al.* Bimetallic nanoparticle catalysts anchored inside mesoporous silica. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2242-2245 (1997).
77. Zhang,W.H., Shi,J.L., Wang,L.Z. & Yan,D.S. Preparation and characterization of ZnO clusters inside mesoporous silica. *Chem. Mater.* **12**, 1408-1413 (2000).
78. Shan,Y. & Gao,L. Synthesis, characterisation and optical properties of CdS nanoparticles confined in SBA-15. *Materials Chemistry and Physics* **89**, 412-416 (2005).

79. Feng, Y., Yao, R. & Zhang, L. Synthesis and sensitivity properties of Pd-doped tin oxide nanoparticles dispersed in mesoporous silica. *Mat. Chem. Phys.* **89**, 311-314 (2005).
80. Landmesser, H., Kosslick, H., Storek, W. & Fricke, R. Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates. *Solid State Ionics* **101-103**, 271-277 (1997).
81. Jentys, A., Kleestorfer, K. & Vinek, H. Concentration of surface hydroxyl groups on MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* **27**, 321-328 (2005).
82. Naono, H., Hakuman, M., Tanaka, T., Tamura, N. & Nakai, K. Porous texture and surface character of dehydroxylated and rehydroxylated MCM-41 mesoporous silica - Analysis of adsorption isotherms of nitrogen gas and water vapor. *J. Colloid. Interface Sc.* **225**, 411-420 (2000).
83. Fang, J., Stokes, K.L., Zhou, W.L., Dai, J. & O'Connor, C.J. Colloidal bismuth nanoparticles synthesis and UV-VIS absorption. Proceedings of ISCANI (International Symposium on Cluster and Nanostructure Interfaces), ed. By P. Jena, World Scientific Publishing, Singapore (2000).
84. Zhao, Y., Zhang, Z. & Dang, H. A simple way to prepare bismuth nanoparticles. *Mat. Letters* **58**, 790-793 (2004).
85. Chao, K.J., Cheng, M.H., Ho, H.F. & Liu, P.H. Preparation and characterization of highly dispersed gold nanoparticles within channels of mesoporous silica. *Catalysis today* **97**, 49-53 (2004).
86. Hornebecq, V., Antonietti, M., Cardinal, T. & Treguer-Delapierre, M. Stable silver nanoparticles immobilized in mesoporous silica. *Chem. Mater.* **15**, 1993-1999 (2003).
87. Zhao, X.S., Lu, G.Q., Whittaker, A.K., Millar, G.J. & Zhu, H.Y. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6525-6531 (1997).
88. Lygin, V.I. IR-Spectroscopic Study of Changes in Silica Surface Structure on Thermal Dehydroxylation and Rehydroxylation in Water Vapors. *Russ. J. Gen. Chem.* **71**, 1368-1372 (2001).
89. Zhang, G., Mao, Y. & Thomas, J.K. Surface chemistry induced by high energy radiation in silica of small particle structures. *J. Phys. Chem.* **101**, 7100-7113 (1997).
90. Schaufelberger, Ph., Merx, H. & Contre, M. *High. Temp. High Press.* **5**, 221-230 (2005).
91. Férey, G. *et al.* A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science* **309**, 2040-2042 (2005).

Résumé

À l'échelle nanométrique et plus précisément en dessous de 10 nm, le bismuth présente des modifications structurales qui, bien que peu étudiées, sont largement décrites dans la littérature comme source d'amélioration des propriétés thermoélectriques. L'objectif principal de ce travail a été de proposer une nouvelle méthode de synthèse permettant d'élaborer des nanoparticules de bismuth métal stable à l'air avec une taille inférieure à 10 nm. La première partie de nos recherches a été consacrée à l'étude des mécanismes de réduction radiolytique du perchlorate de bismuth en solution aqueuse avec et sans polymères. Puis à partir de ces résultats, nous avons mis au point un procédé original de synthèse de réseaux de nanoparticules métalliques dont l'essentiel consiste à réduire le sel précurseur *in situ* au sein d'une matrice de silice mésoporeuse par voie radiolytique. Ces réseaux, selon la nature de la silice, peuvent être désordonnés ou organisés. Dans ce dernier cas, de nouvelles perspectives s'ouvrent dans le développement des matériaux thermoélectriques basés sur le principe de la filtration des porteurs de charges et des phonons par confinement quantique.

Discipline – spécialité doctorale : Science et ingénierie des matériaux

Mots clés : bismuth, nanoparticule, radiolyse gamma, confinement quantique, semimétaux

Abstract

On length scales below 10 nm, bismuth exhibits structural modifications that are reported to improve its thermoelectric properties. The present work describes a new synthesis route that produces metallic Bi nanoparticles smaller than 10 nm and stable in air. We first discuss our studies of the radiolytic reduction of bismuth perchlorate in aqueous solution with and without polymers. Our results have enabled us to develop a completely new process for synthesizing networks of metallic nanoparticles in which the essential step is the reduction by radiolysis of the precursor salt inside a mesoporous silica matrix. Depending on the nature of the silica, these networks can be either disordered or ordered. The latter case opens up the prospect for developing novel thermoelectric materials with enhanced characteristics resulting from the quantum confinement of phonons and charge carriers.

Keywords : bismuth, nanoparticle, gamma radiolysis, quantum dot, semimetal.

**Laboratoire : Centre de Recherche sur la Matière Divisée - CRMD
1 b rue de la Férollerie
45071 Orléans cedex**