



HAL
open science

Synthèse et passivation de nanoparticules anisotropes à base de cuivre

Alexandre Guyonnet

► **To cite this version:**

Alexandre Guyonnet. Synthèse et passivation de nanoparticules anisotropes à base de cuivre. Matériaux. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0058 . tel-04031384

HAL Id: tel-04031384

<https://theses.hal.science/tel-04031384>

Submitted on 16 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.

THESE PRESENTE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR
DE L'UNIVERSITE DE BORDEAUX**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par **Alexandre Guyonnet**

Synthèse et passivation de nanoparticules anisotropes à base de cuivre

Sous la direction de : **Mona Tréguer-Delapierre**
Co-directeur : **Etienne Duguet**

Soutenue le 15 Mars 2021

Membres du jury :

M. Mario MAGLIONE	Directeur de Recherche	CNRS Bordeaux	Président
M. Fabien GRASSET	Directeur de Recherche	CNRS Rennes	Rapporteur
Mme Myrtil KAHN	Directrice de Recherche	CNRS Toulouse	Rapporteur
Mme Lauriane D'ALENCON	Ingénieure de Recherche	Solvay	Examinatrice
Mme Mona TREGUER DELAPIERRE	Professeure	Université de Bordeaux	Examinatrice
M. Etienne DUGUET	Professeur	Université de Bordeaux	Membre invité
Mme Marie PLISSONNEAU	Ingénieure de Recherche	Solvay	Membre invité

Table des matières

Liste des abréviations.....	1
Introduction générale	3
Chapitre 1 : Synthèse de nanostructures à base de cuivre à haut facteur de forme	5
1.1 Etat de l'art.....	7
1.1.1 Synthèse en milieu aqueux.....	9
1.1.2 Synthèse en milieu polyol.....	13
1.1.3 Synthèse par réduction avec de l'hydrazine.....	16
1.1.4 Synthèse catalytique	17
A) Synthèse en 1 étape	17
B) Synthèse en 2 étapes	18
1.1.5 Conclusion et voies de synthèse retenues pour notre étude.....	19
1.2 Résultats.....	21
1.2.1 Synthèse en milieu polyol.....	21
A) Synthèse de référence.....	22
1. Impact de la température sur la morphologie des objets formés	26
2. Mécanisme de formation des sphères crénelées	27
B) Approches développées pour réduire la taille des nanostructures creuses	30
1. Impact de la concentration en précurseurs	30
2. Impact du mode de chauffage	30
3. Impact de la nature du polyol	32
C) Conclusion sur les synthèses dans les polyols.....	37
1.2.2 Synthèse hydrothermale	38
A) Protocole de synthèse adopté	38
B) Caractérisation de surface des nanofils de cuivre.....	44
C) Stabilité chimique et thermique des nanofils de cuivre.....	45
1.3 Conclusion	47
Chapitre 2 : Première stratégie - Passivation de nanofils de cuivre par sulfuration contrôlée	49
2.1 Etat de l'art : passivation de nanofils de cuivre.....	51
2.1.1 Passivation par les matériaux carbonés	53
2.2.2 Passivation par un métal	54
2.2.3 Passivation par un semi-conducteur	55

2.2.4 Cas de la passivation par le sulfure de cuivre	56
2.2 Résultats : passivation de nanofils de cuivre par sulfuration contrôlée	59
2.2.1 Passivation des nanofils de cuivre par sulfuration contrôlée	60
A) Conversion de nanofils de cuivre en nanotube de sulfure de cuivre	60
B) Impact des concentrations en précurseurs sur la sulfuration	64
2.2.2 Conversion de nanofils de cuivre en structures cœur@coquille	66
A) Impact d'une atmosphère inerte sur la sulfuration	66
B) Impact du solvant sur la sulfuration	67
C) Caractérisation de surface des structures cœur@coquille	70
D) Stabilité chimique et thermique des structures cœur@coquille	71
2.2.3 Cas des fils plus fins ($\varnothing=55\text{nm}$)	73
2.3 Conclusion	75
<i>Chapitre 3 : Fabrication, passivation par sulfuration in situ et caractérisation de réseaux 2-D de NFs de cuivre.....</i>	77
3.1 Etat de l'art.....	79
3.1.1 Applications des électrodes transparentes	79
A) les cellules photovoltaïques	79
B) Les écrans tactiles : principe et cahier des charges	80
3.1.2 Les différents matériaux conducteurs utilisables pour les électrodes transparentes.....	81
A) Les oxydes métalliques.....	81
B) Les matériaux carbonés (graphène et nanotubes).....	82
1) Graphène	82
2) Nanotubes de carbone.....	82
C) Les polymères conducteurs.....	83
D) Les métaux	83
1) Approche top-down, les grilles métalliques	83
2) Approche bottom-up, les réseaux 2D de nanofils métalliques.....	84
E) Comparaison/conclusion.....	85
3.1.3 Les réseaux 2D de nanofils	87
A) Synthèse des nanofils	87
B) Techniques de fabrication des réseaux	87
1) Spin Coating ou tournette.....	87
2) Spray coating ou nébulisation.....	87
3) Dip Coating ou trempage retrait.....	87
4) Barre de Meyer	88
3.2 Résultats.....	88

3.2.1 Fabrication d'électrodes transparentes par la méthode de la barre de Meyer	88
A) Amélioration de la résistance du réseau de fils par traitement thermique	92
B) Impact du liquide de dispersion sur les performances des électrodes transparentes	94
3.2.2 Fabrication d'électrodes transparentes par trempage retrait	95
3.2.3 Passivation d'électrodes transparentes par sulfuration contrôlée	97
A) Passivation de réseaux de fils par imprégnation	97
B) Passivation de réseaux de fils par immersion	100
C) Passivation de réseaux de fils en phase gazeuse	104
3.3 Conclusion	106
<i>Chapitre 4 : Seconde stratégie – Synthèse de NFs bimétalliques CuM</i>	<i>109</i>
4.1 Etat de l'art sur la synthèse de nanofils bimétalliques à base de cuivre	111
4.1.1 Quelques généralités sur les nanostructures bimétalliques	111
4.1.2 Voies de synthèse de nanostructures bimétalliques	112
4.1.3 Conclusion et stratégies retenues	117
4.2 Elaboration de nanofils bimétalliques CuAg, CuZn par chimie colloïdale	120
4.2.1 Elaboration de nanofils CuAg	120
4.2.2 Synthèse de nanofils CuZn	121
A) Impact de l'ajout d'un précurseur de zinc sur la formation des nanofils	121
4.2.3 Impact de la substitution partielle du précurseur de cuivre par du zinc sur la formation des nanofils	123
4.2.4 Impact de la nature du solvant sur la formation des nanofils de CuZn	128
4.3 Conclusion et perspectives	130
<i>Conclusion générale</i>	<i>133</i>
<i>Références</i>	<i>137</i>

Liste des abréviations

AA : Acide ascorbique
AKA : Alkylamine
ALD : Dépôt de couches atomiques
ATG : Analyse thermogravimétrique
ATO : Oxyde d'aluminium-étain
CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium
CTAC : Chlorure de cetyltriméthylammonium
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur
DDA : Dodécylamine
EDA : Ethylène diamine
EG : Ethylène glycol
ET : Electrode transparente
FTO : Oxyde de fluor-étain
GO : Oxyde de graphène
HDA : Hexadécylamine
i-PrOH : Isopropanol
ITO : Oxyde d'indium-étain
MEB : Microscopie électronique à balayage
MET : Microscopie électronique en transmission
MNFET : Electrodes transparentes à base de NFs métalliques
NBt : Nanobâtonnet
NF : Nanofil
NP : Nanoparticule
NT : Nanotube
ODA : Octadécylamine
ODE : 1-octadécène
OLA : Oléylamine
Pdol : Propanediol
PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PEDOT : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PSS : Poly(styrènesulfonate de sodium)
PV : Cellule photovoltaïque
PVD : Dépôt physique en phase vapeur
PVP : Polyvinylpyrrolidone
TTMSS : Tris(triméthylsilyl)silane
XPS : Spectroscopie des photoélectrons X
X@Y : Nanoparticule cœur-coquille avec un cœur de composition X enrobée d'une coquille de composition Y

Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, les chimistes et les physiciens se sont attelés à mettre au point de nouvelles méthodes de fabrication pour de nouveaux nanomatériaux valorisables comme nanocomposants dans les domaines de haute technologie incluant l'électronique, l'optique et la catalyse. L'intérêt des matériaux de dimension nanométrique réside dans l'émergence de nouvelles propriétés dont les réponses à des contraintes mécaniques, à un champ électrique ou magnétique ou encore à une onde électromagnétique s'avèrent très différentes de celles de l'équivalent massif. Ces réponses sont liées, d'une part aux propriétés intrinsèques du nanocristal telles que sa nature chimique, sa structure cristallographique, les énergies de surface, mais aussi à son environnement, à l'interface et éventuellement aux liaisons chimiques plus ou moins fortes entre la nanoparticule et son habillage chimique de surface. Ainsi, l'élaboration raisonnée de nouveaux matériaux caractérisés par des propriétés physiques ou chimiques particulières nécessite de contrôler la synthèse des nanocristaux et leur état de surface. C'est dans cet objectif que s'inscrit cette étude, mise en œuvre dans le cadre d'une thèse CIFRE avec la Société SOLVAY sur le thème général de nanoparticules anisotropes à base de cuivre. Solvay est une société fondée en 1863. Elle est actuellement le leader mondial dans les domaines des matériaux, des produits chimiques et des solutions.

Le développement de nanoparticules métalliques connaît un développement considérable depuis ces 20 dernières années. L'intérêt porté à ces nanoobjets vient essentiellement de leur petite taille qui leur confère un grand rapport surface/volume. Les métaux à l'échelle nanométrique présentent des propriétés différentes des matériaux massifs correspondants. Leurs propriétés étant tributaires de leur forme, leur état de surface, il est nécessaire de contrôler la synthèse des nanoobjets en particulier leur composition chimique, leur cristallinité, les interactions surface/agent passivant... Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux nanocristaux à base de cuivre, en alternative aux nanocristaux d'argent ou d'or, présentant une forte anisotropie (diamètre fin et longueur élevée). Ces nanocristaux possèdent des propriétés optiques, électroniques et chimiques remarquables. Constituées d'un métal peu onéreux (5,524 € / kg en octobre 2020 ; *source JDN.fr*) et dont les ressources sont peu limitées, ces nanostructures sont très recherchées dans le domaine de la plasmonique, la photocatalyse, l'optoélectronique. En électronique, par exemple, les intérêts de ces nanocristaux sont nombreux, notamment pour fabriquer des électrodes transparentes conductrices communément utilisées pour fabriquer des cellules solaires, des diodes électroluminescentes, des écrans tactiles souples tels que ceux employés dans les smartphones, des dispositifs flexibles de type film chauffant transparent ou encore des capteurs capacitifs. Si la synthèse des nanofils de cuivre a bien avancé du fait d'importants efforts de recherche ces dernières années, elle demeure néanmoins moins mature que celle des nanofils d'argent. La synthèse des nanofils d'argent est, en effet, déjà compatible avec une production industrielle. Des entreprises telles que Cambrios, BlueNano, BASF, Sigma Aldrich commercialisent ces nanostructures afin qu'elles soient intégrées dans des dispositifs optoélectroniques. Leur grand facteur de forme permet de former des réseaux percolants capables de conduire un courant sur la surface d'une électrode tout en maintenant une transparence élevée. Le développement d'approches permettant de réaliser de grandes quantités de nanofils de cuivre reste un défi même si de nombreux protocoles de synthèse existent dans la littérature. Par ailleurs, leur

faible stabilité chimique et structurelle représente une barrière majeure à leur utilisation dans l'industrie. En effet, les nanoparticules de cuivre ont tendance à s'oxyder très rapidement.

Une stratégie permettant d'accroître leur stabilité est de les passiver en surface. De nombreuses approches de passivation de nanofils de cuivre ont été développées ces dernières années via l'utilisation de composés carbonés, de métaux, d'oxydes. Peu de publications rapportent le contrôle de la formation de sulfures en surface de nanocristaux de cuivre. Ceci s'explique par la complexité de la chimie du soufre, qui rend le contrôle d'état de surface des nanocristaux très difficile. L'élaboration par voie chimique de nanostructures cœur@coquille $\text{Cu@Cu}_x\text{S}$ correspond donc à un champ de recherche assez vierge.

L'autre stratégie est d'incorporer un second métal dans la formation des nanocristaux de cuivre. Les avantages de ces nanocristaux bimétalliques sont nombreux : large variété de structures et amélioration en matière de stabilité vis-à-vis de l'oxydation et de performance due à des effets synergiques entre les deux métaux. Par exemple, les nanocristaux bimétalliques résultant de l'association du cuivre à un métal plasmonique constituent de bons photocatalyseurs. L'association du cuivre à un métal présentant un caractère oxyphile tel que Ag, Ni, Zn... présentent des activités catalytiques améliorées dans des réactions de déshydrogénation des alcools primaires par rapport aux nanocristaux monométalliques. Ceci explique que de plus en plus d'équipes s'intéressent à la formation de nanocristaux à haut facteur de forme de composition contrôlée.

Ce document s'articule autour de quatre chapitres qui apportent des éléments de compréhension quant à l'élaboration de systèmes valorisables en optique et en électronique. Il s'agit d'une part de la synthèse contrôlée de nanoparticules de cuivre à haut facteur de forme et d'autre part du contrôle de leur passivation par un sulfure et de l'incorporation d'un autre métal au sein des nanofils de cuivre :

- le chapitre 1 porte sur la croissance de nanoparticules à base de cuivre par chimie douce en milieu polyol et en phase aqueuse ;
- le chapitre 2 présente la passivation contrôlée des nanofils de cuivre par des sulfures en solution ;
- le chapitre 3 explore la possibilité de passiver des réseaux de nanofils de cuivre directement sur un substrat. Cette étape permettra d'évaluer leurs performances optoélectroniques ;
- le chapitre 4 concerne l'élaboration de nanoparticules bimétalliques.

Chapitre 1 : Synthèse de nanostructures à base de cuivre à haut facteur de forme

Dans ce chapitre, la synthèse des nanofils à base de cuivre (**Cu NFs**), de taille et de forme contrôlées, est abordée. Notre but était de trouver des approches de synthèse pour produire des nanostructures à haut facteur de forme, avec un rendement morphologique satisfaisant (>80%) et en grandes quantités.

La section « état de l'art » comprend la description des principales stratégies de synthèse de Cu NFs développées en solution ces dix dernières années, la comparaison de leurs avantages et inconvénients. Cette étude nous a permis de sélectionner les voies de synthèse les plus communes pour élaborer des objets, à facteur de forme élevé, à l'échelle nanométrique.

La partie « résultats » décrit nos expériences de synthèse des nanostructures à base de cuivre en milieu polyol et aqueux et des caractérisations par microscopie électronique, de diffraction des rayons X (**DRX**), de spectrométrie infrarouge et photoélectronique X (**XPS**), ainsi que des analyses thermogravimétriques (**ATG**).

1.1 Etat de l'art

De nombreuses voies d'élaboration de Cu NFs ont été rapportées dans la littérature, par exemple, l'électrodépôt¹, l'électrofilage², les synthèses sur substrats poreux par dépôt chimique en phase vapeur (**CVD**) (membrane polycarbonate³, silice mésoporeuse⁴, membrane d'oxyde d'aluminium ou de dioxyde de titane, ou à l'aide de biomatériaux tels que l'ADN ou des rudivirus qui sont des virus sans enveloppe avec un grand facteur de forme⁵) ou encore les synthèses colloïdales.^{4,6-9} Seuls les travaux rapportant des synthèses en solution seront évoqués dans la suite de ce chapitre. Ces méthodes présentent l'avantage de permettre une modification facile des différents paramètres de synthèse, de faciliter une mise à l'échelle et d'être plus versatiles.

Les précurseurs métalliques les plus couramment utilisés sont des sels de cuivre, peu onéreux, tels que CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ou encore CuSO_4 . Ils sont mis en solution et réduits en présence d'un agent stabilisant (**Fig1**). La réduction des précurseurs en atomes métalliques conduit à la formation de germes de structure interne thermodynamiquement stables puis à leur croissance en nanoparticules de morphologies bien définies. Le résultat final est déterminé par un ensemble de paramètres thermodynamiques (potentiel de réduction, état de surface, température...) et cinétiques (concentration, transport de masse, température...) qui sont intimement et intrinsèquement liés les uns aux autres. Plusieurs travaux proposent un mécanisme de croissance des nanostructures allongées (**Fig 1**). Mais, les synthèses sont complexes, car différents paramètres chimiques (réactifs, solvant...) et physiques (température, agitation, pression...) sont susceptibles de jouer un rôle important.

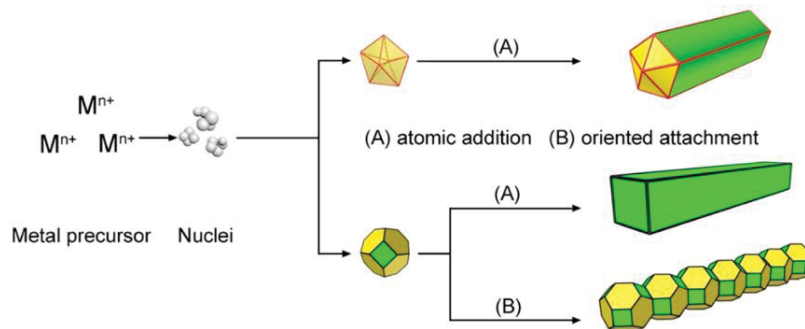


Figure 1 : Schéma de formation d'un fil métallique en solution.¹⁰

La croissance des Cu NFs est, en général, réalisée en présence de molécules aminées à longue chaîne carbonée : les alkylamines (**AKA**) à longues chaînes aliphatiques, également appelées amines grasses : hexadécylamine (**HDA**), oléylamine (**OLA**), octadécylamine (**ODA**), tétradécylamine (**TDA**), etc¹¹. Elles favorisent la croissance longitudinale de petits germes de cuivre, pentamaclés, de quelques nanomètres de diamètre, en se fixant préférentiellement sur leurs faces cristallographiques {100} pendant la réaction (**Fig2**)¹². Les cristaux cubiques mode F, tels que le cuivre, présentent, en effet, généralement des plans cristallographiques {100} et {111} à l'issue de l'étape de nucléation. La fixation des AKA stabiliserait les faces 100 et stopperait la réduction latérale du cuivre. Par ailleurs, les groupements NH₂, de par leur nature nucléophile, participeraient à la réduction des précurseurs de cuivre. Ils assureraient également la stabilisation des objets en fin de synthèse afin d'éviter leur agglomération.

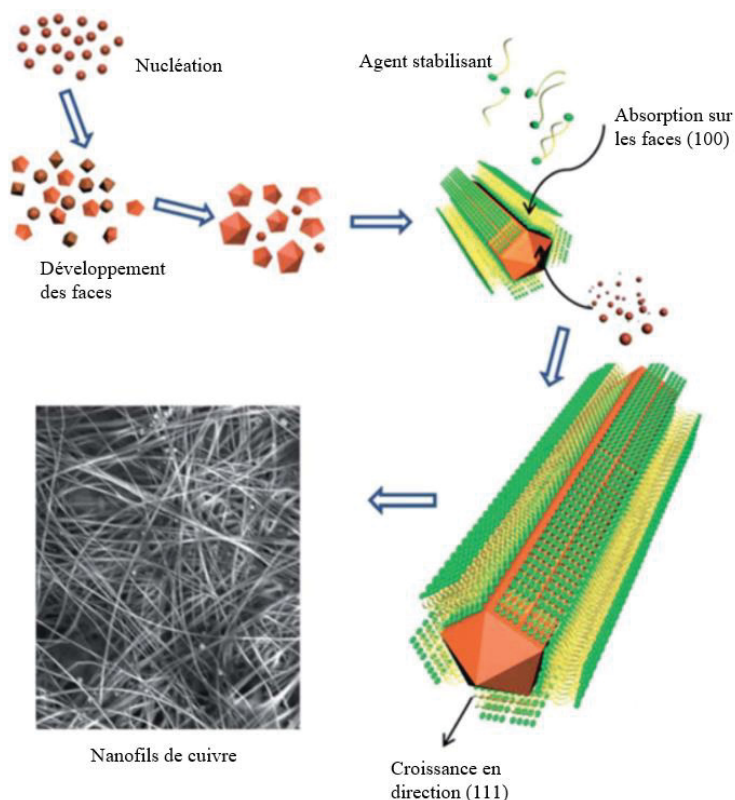


Figure 2 : Schéma illustrant les mécanismes de nucléation / croissance de NFs de cuivre en présence d'une AKA.¹²

1.1.1 Synthèse en milieu aqueux

La synthèse en phase aqueuse est une méthode très commune pour produire des Cu NFs avec un facteur de forme élevé. Elle consiste en la réduction d'un sel de cuivre, par un agent réducteur doux, en présence d'AKA (*Fig2*). Ces molécules peuvent former des complexes de coordination avec les ions métalliques. Elles peuvent également modifier le pH du milieu réactionnel, et par conséquent le pouvoir redox de l'agent réducteur. Dans certaines conditions expérimentales, les AKA peuvent également jouer le rôle d'agent réducteur.

En l'absence d'AKA, une solution contenant un précurseur de cuivre II hydraté est généralement bleue. Lorsque l'AKA est ajoutée dans le milieu réactionnel, la solution adopte alors une couleur bleu ciel en raison de la formation du complexe Cu^{2+} -AKA. La réduction lente de ce complexe permet la formation de germes polycristallins, à symétrie d'ordre 5, possédant des faces cristallographiques $\{111\}$ et $\{100\}$. Comme évoqué précédemment, les AKA s'adsorbent préférentiellement à la surface des plans $\{100\}$ des petits germes de cuivre, permettant ainsi la croissance privilégiée des NFs dans la direction (111).

Si le rapport de concentration entre l'AKA et le précurseur métallique est trop faible, des objets allongés sont formés. Mais, leur rapport d'aspect est faible. La synthèse conduit à la formation de nanobâtonnets (**NBts**). Dans la suite de ce chapitre, nous considérons qu'un NF et un NBt se distinguent essentiellement par le facteur de forme, au-delà de 30 pour un NF (*Fig3*).

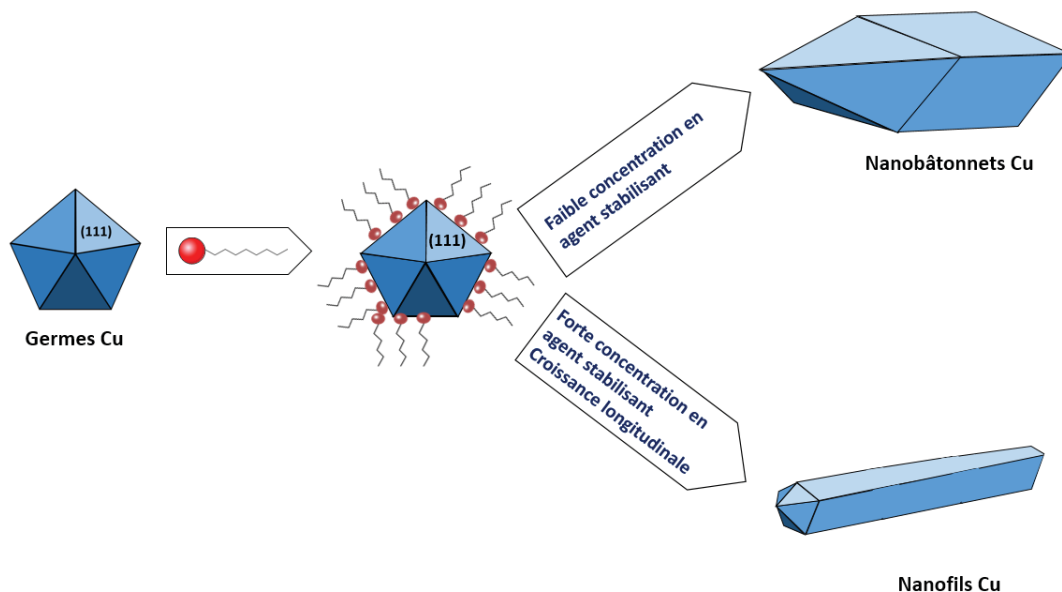


Figure 3 : Schéma illustrant l'impact de la concentration en agent stabilisant aminé sur la morphologie des nanoparticules de cuivre formées, en présence de glucose et d'HDA (reproduit à partir de Kumar-2014).¹¹

L'ODA est une des molécules aminées très employées, pour former des nanoparticules de cuivre à facteur de forme important. L'équipe de Huang a, par exemple, développé un protocole à partir de CuCl_2 . Cette synthèse permet de produire, en 48 h, à 160 °C, dans un autoclave, donc sous haute pression, des Cu NFs présentant des diamètres compris entre 30 et 100 nm pour des facteurs de

forme allant jusqu'à 100 000 (**Fig4**)¹³. Dans ces conditions expérimentales, l'ODA sert d'agent stabilisant et d'agent réducteur. Selon les auteurs, le diamètre des NFs et leur cristallinité seraient fonction de la température du milieu réactionnel. Le rapport de concentration entre le précurseur métallique et l'ODA aurait également un impact important sur le facteur de forme.

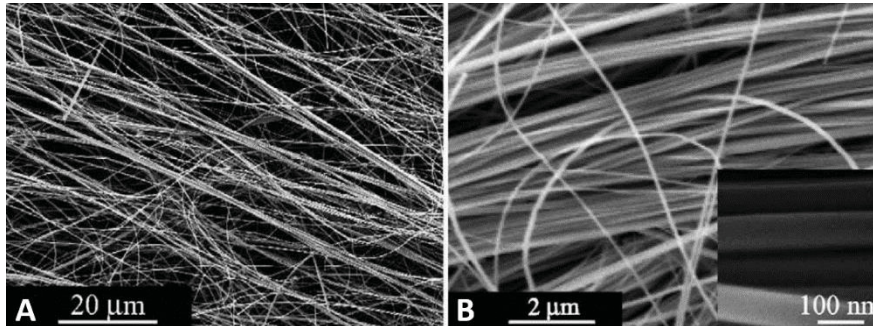


Figure 4 : Micrographies MEB de Cu NFs, obtenus à partir de CuCl₂ et ODA, dans l'eau, en 48h à 160°C.¹³

Konya *et al.* ont proposé une méthode efficace pour fabriquer des Cu NFs dans des conditions moins « drastiques » en utilisant le glucose comme agent réducteur à la place de l'ODA. Ainsi, ils ont obtenu des NFs de 64 ± 8 nm de diamètre, longs de quelques µm, à seulement 120°C, en 6 h sans atteindre des facteurs de forme aussi élevés que ceux de Huang (**Fig5**).

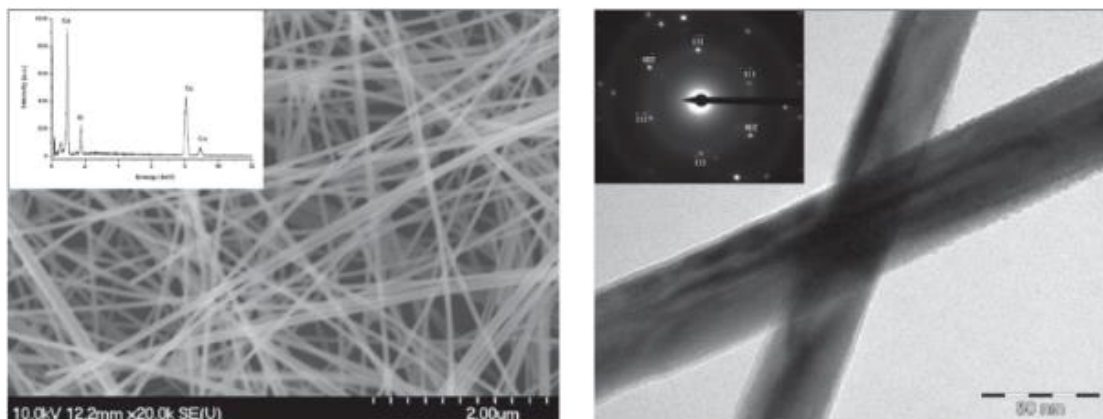


Figure 5 : Cliché MEB et diffractogramme X (à gauche), cliché MET et diffraction électronique (à droite) de Cu NFs formés à partir de CuCl₂, glucose et ODA.¹⁴

L'autre molécule aminée favorisant la formation de Cu NFs est l'HDA. L'HDA est composée de 16 carbones alors que l'ODA est composée de 18 carbones. En présence de glucose et en jouant sur les rapports de concentration entre précurseurs, des objets de morphologie variés sont obtenus.¹⁵ La présence d'ions d'halogénures serait critique. Les ions Cl⁻ faciliteraient l'adhésion régiosélective de l'HDA en surface des faces {100} ou élimineraient la monocouche d'HDA des faces {111}.¹⁵ En présence d'HDA et en absence de chlorure, seules des particules sphériques seraient formées. (**Fig6**)¹⁶

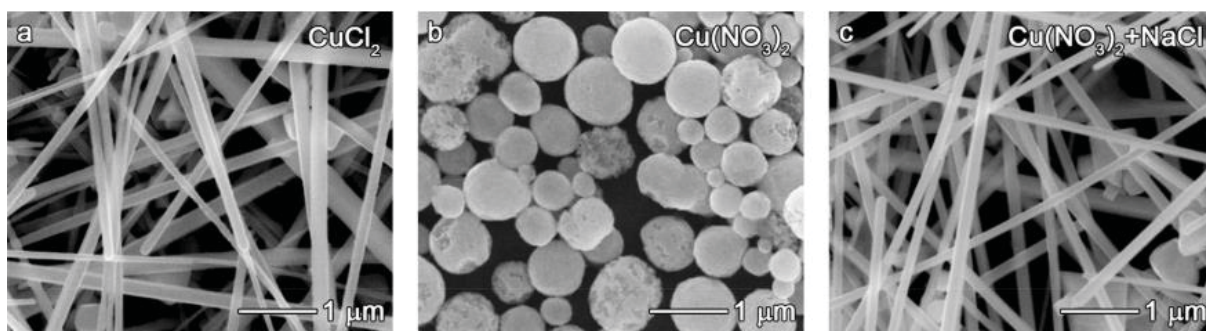


Figure 6 : Clichés TEM de nanostructures formées en présence d'HDA et/ou de Cl⁻.⁽¹⁶⁾

Dans cette étude, un rapport molaire optimal de 1 : 1 entre le glucose et CuCl₂ a été trouvé pour obtenir des lots de Cu NFs, avec un très bon rendement, en morphologie (Fig7B). Augmenter la concentration en glucose conduit à la formation de grandes quantités de NPs de formes mal définies (Fig7C&D). Réduire la concentration en glucose entraîne la formation de quelques rares Cu NFs présentant des défauts en surface mis en évidence par les flèches rouges sur la Figure 7A.

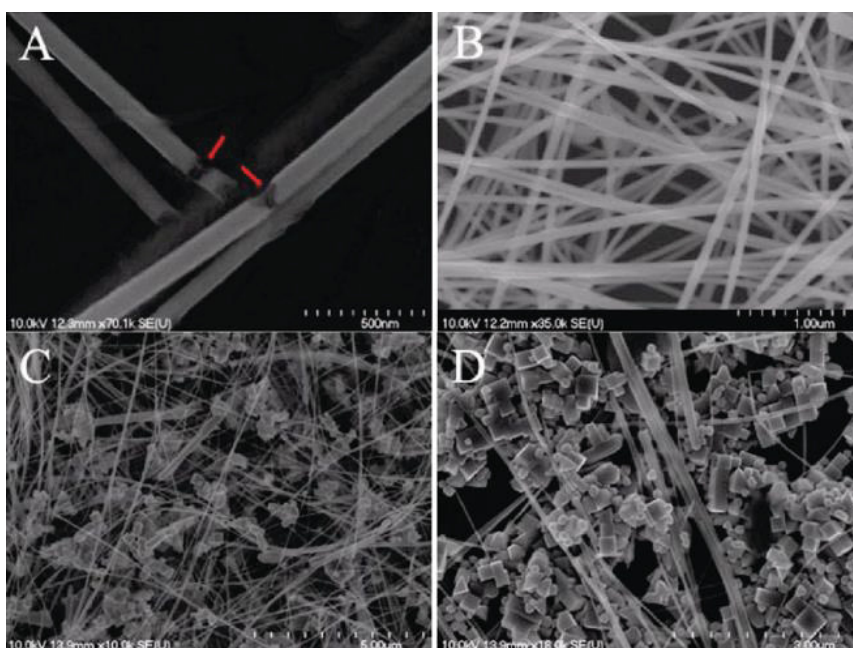


Figure 7 : Micrographies MEB de Cu NFs formés à partir de CuCl₂, glucose, HDA. Les clichés montrent l'influence de la concentration en glucose sur la morphologie des objets formés (glucose : Cu = (A) 0,2 : 1 (B) 1 : 1 (C) 3 : 1 et (D) 4 : 1).¹⁴

Le groupe de Xia a plus récemment, mis au point un protocole permettant de former des Cu NFs, en autoclave, dans le même milieu réactionnel, i.e. à partir de CuCl₂, glucose et HDA, en 6 h, à 100°C¹⁷. Cette approche permet de former des fils très fins. Leur diamètre moyen est proche de 24 nm pour des longueurs très élevées pouvant aller jusqu'à 100 μm.

Kumar *et al.* ont étudié l'impact de la nature de l'AKA sur le diamètre et le rendement morphologique des Cu NFs (Fig8).¹¹ L'étude a été menée à partir d'une solution de CuCl₂, glucose et

trois AKA différentes (**HDA**, octadécylamine **ODA** ou **OLA**), chauffée, en autoclave, à 120 °C pendant 24h. Les meilleurs résultats ont été obtenus en présence d'HDA. Contrairement aux études menées en présence d'ODA ou d'OLA, la synthèse réalisée en présence d'HDA conduit à des nanofils plus fins ($\varnothing = 25$ nm) et très peu de co-produits (nanocubes). Cela serait lié à des différences de solubilité des AKA dans les conditions expérimentales adoptées.

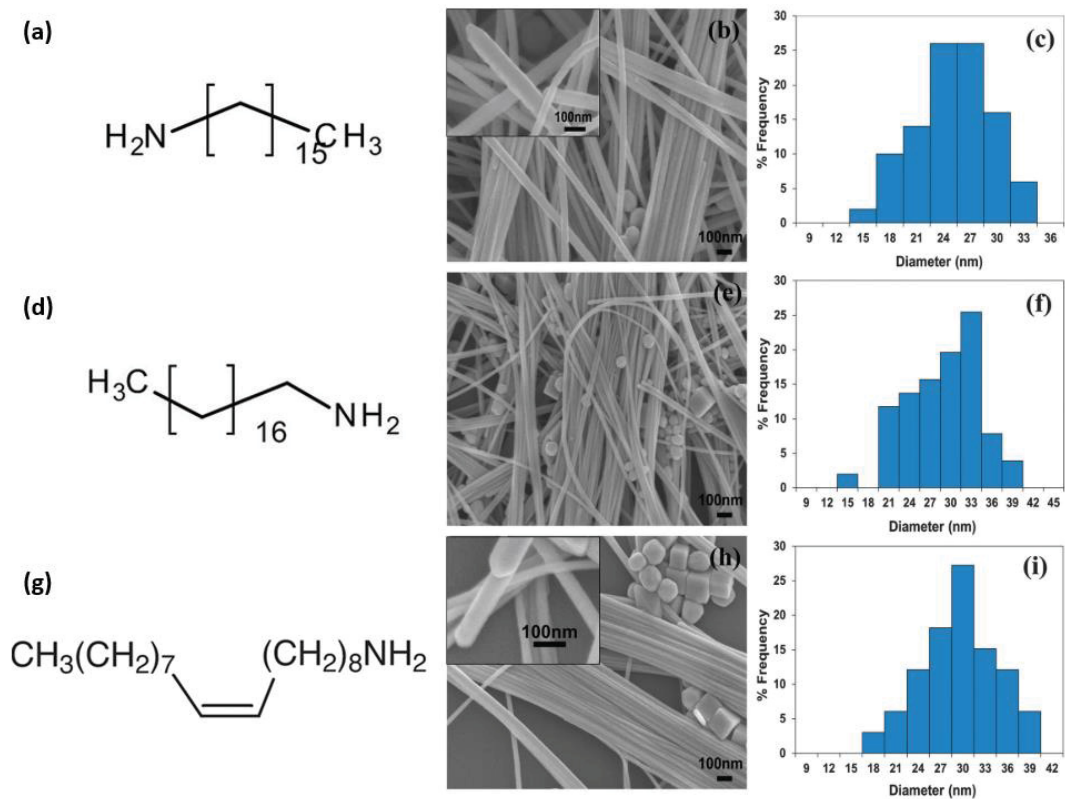


Figure 8 : Formule brute de l'HDA (a), ODA (d) et OLA (g), images MEB et distributions en taille de Cu NFs produits en milieu aqueux en présence de CuCl_2 , glucose et HDA (b-c), ODA (e-f) ou OLA (h-i).¹¹

Ainsi, la synthèse hydrothermale, à partir de CuCl_2 , glucose et HDA, est une approche simple à mettre en œuvre pour produire des Cu NFs bien cristallisés (**Fig9B**) de facteur de forme élevé, en grande quantité, à bas coût. Ce protocole est compatible avec les grands volumes (au moins jusqu'à 40 L) et serait industrialisable (**Fig9E**). Par ailleurs, l'HDA protégerait la surface des fils de cuivre de l'oxydation.

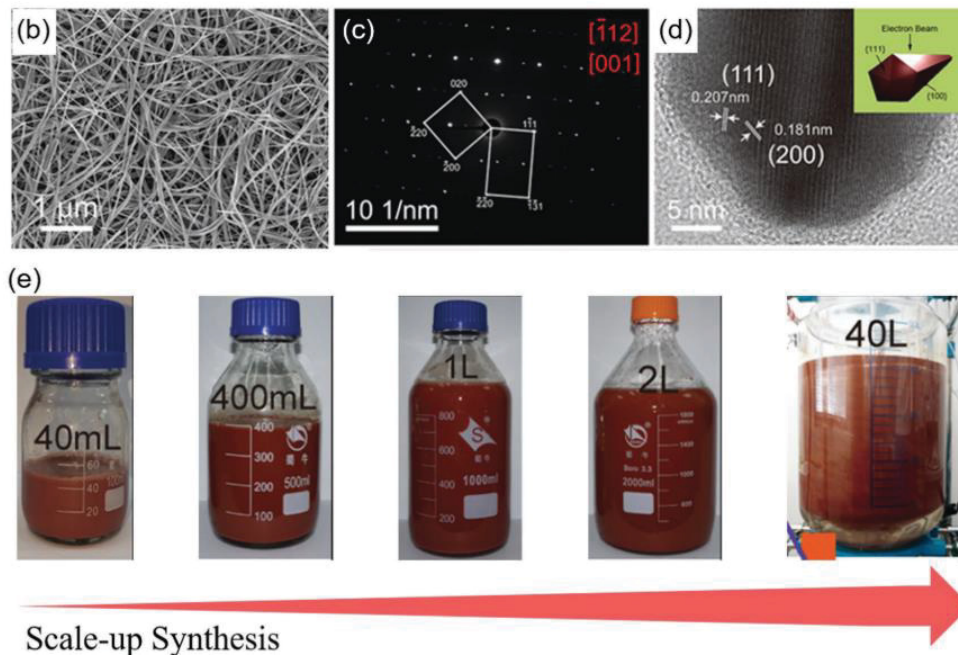


Figure 9 : b) Cliché MEB c) Diffraction électronique d) Cliché MET e) Démonstration de la compatibilité de la synthèse hydrothermale avec les grands volumes.¹⁸

1.1.2 Synthèse en milieu polyol

Cette voie de synthèse est très utilisée dans l'industrie pour produire des NFs d'argent (**Ag NFs**) ; les protocoles décrits, dans la littérature pour les Cu NFs, en sont souvent des adaptations. En raison de constantes diélectriques assez élevées, les polyols sont, en effet, de bons solvants des sels métalliques. Leurs points d'ébullition assez élevés permettent le chauffage nécessaire pour la formation d'espèces réductrices et d'obtenir des nanoparticules bien cristallisées. La haute viscosité réduit la diffusion des espèces en solution vers la surface métallique, ce qui permet un bon contrôle de la taille et de la forme.¹⁹

La synthèse polyol a été développée pour la première fois en 1993 par Fiévet *et al.*²⁰ Un sel métallique est réduit dans l'éthylène glycol (**EG**), souvent entre 150 et 200°C, en présence d'une « protection organique », pour reprendre leur terme, soit ici, le D-Sorbitol qui à la fois, protège les fils de l'oxydation, et induit la croissance anisotrope des objets. Un agent nucléant tel que NaCl ou NaBr est souvent introduit dans le milieu réactionnel pour favoriser l'étape de nucléation. Xia et ses collaborateurs ont optimisé cette méthode pour fabriquer des fils d'argent en grande quantité.^{19,21} Ils ont montré que la synthèse était particulièrement sensible à de nombreux paramètres expérimentaux. Des variations de pression, température ou concentration en précurseurs entraînent des changements importants de morphologie et de taille des nanoobjets formés.

La synthèse polyol conduit, en général, à la formation de NFs ainsi que de nombreux sous-produits (**Fig10c**). Une étape de purification est donc souvent indispensable pour accroître les rendements en morphologie.

Dans le cas de l'argent, il n'y a toujours pas de consensus sur le mécanisme de nucléation des NFs mais certains mécanismes de croissances ont été étudiés et expliqués. L'équipe de Xia¹⁹ a proposé un mécanisme de croissance anisotrope basé sur l'affinité préférentielle du polyvinylpyrrolidone (**PVP**) pour les faces {100} des germes d'argent (**Fig10**). Le mécanisme de croissance des NFs d'argent serait alors le même que celui exposé pour la synthèse des fils de cuivre en phase aqueuse. Mais, d'autres équipes ont proposé un mécanisme de croissance à partir de germes d'halogénure d'argent²², de morphologie cubique (**Fig10H**). Les fils seraient formés à partir des coins des cubes lors de leur dissolution progressive.

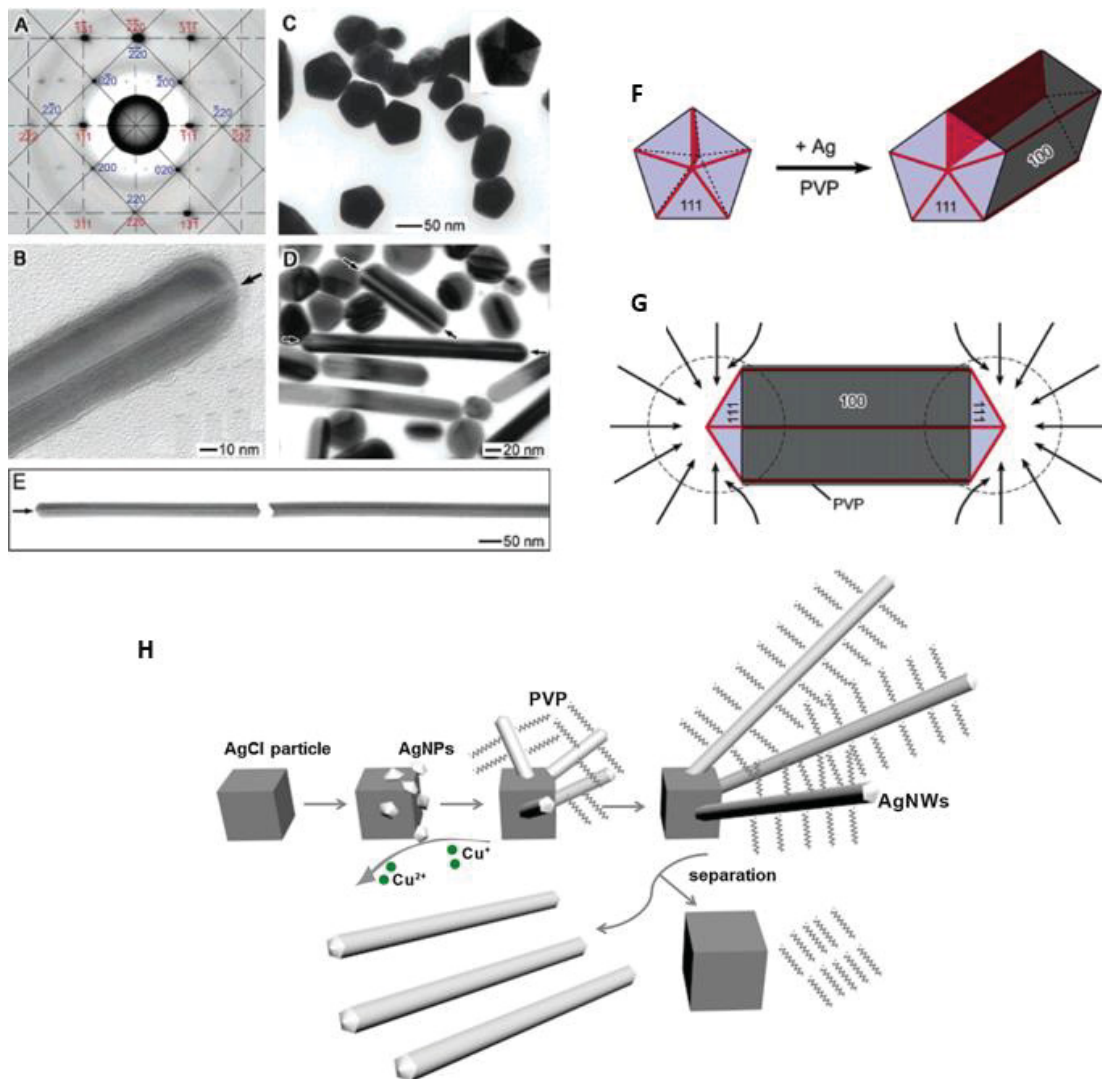


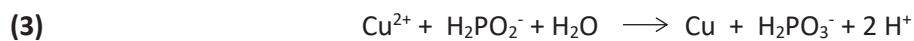
Figure 10 : **A**) Diffraction des électrons d'un Ag NF indexée *cfc* de l'argent – **B**) Cliché MET d'une extrémité de Ag NF – **C**) Cliché MET de sous-produits – **D**) Cliché MET de nanobâtonnets et de NPs formés au début de la croissance cristalline – **E**) Cliché MET d'un Ag NF long – **F/G**) Schéma du mécanisme de croissance proposé des Ag NFs : **(F)** Croissance des fils en direction (111) due à l'affinité entre le PVP et les faces {100} **(G)** Diffusion des atomes d'argent vers les deux extrémités d'un fil, les surfaces latérales étant complètement passivées par le PVP.¹⁹ **(H)** Schéma du mécanisme de croissance des fils d'Ag à partir de germes d'halogénure d'argent.²³

Dans le cas du cuivre, le sel de départ est le plus souvent le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, solubilisé dans l'EG. Contrairement aux synthèses développées en milieu aqueux, l'introduction d'agents stabilisants aminés en milieu polyol n'est pas critique. Le PVP favoriserait la formation d'objets anisotropes. Entre 120 et 196 °C, l'EG se déshydraterait pour former un glycoaldéhyde qui amorcerait le processus de réduction (*Eq1-2*).



Il y a deux différences avec la synthèse polyol de nanofils d'argent : il n'y a pas d'agent nucléant (NaCl ou NaBr) et la réaction conduit à des rendements de fils importants si elle est réalisée en autoclave.

Par ailleurs, comme le cuivre est plus difficile à réduire que l'argent (0,34 V_{ESH} contre 0,79 V), il est souvent nécessaire d'ajouter un second agent réducteur (hypophosphite de sodium NaH_2PO_2 , acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$...) dans le milieu réactionnel. Par exemple, lorsque NaH_2PO_2 est introduit dans le milieu, il participe à la réduction du cuivre selon la réaction 3.²⁴



Des Cu NFs d'environ 40 nm de diamètre, pour des longueurs comprises entre 5 et 20 μm , ont ainsi pu être produits en milieu polyol (*Fig11*).⁴ Comme en phase aqueuse, la température a un impact sur la formation des fils. Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la longueur des fils et donc leur facteur de forme sont accrus.

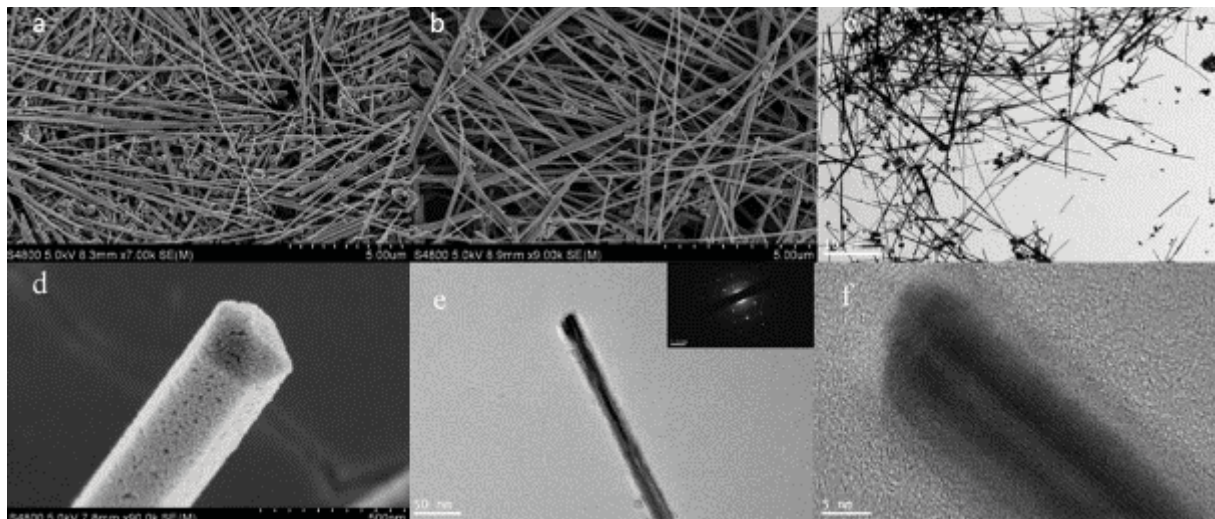


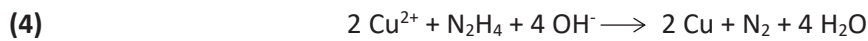
Figure 11 : a - b) Images MEB de Cu NFs produits par synthèse polyol, à 160 °C pendant 24 h, en présence de PVP. (c) Cliché MET d'une vue générale de Cu NFs. (d) Image MEB d'une extrémité de Cu NF (e) Image MET d'un Cu NF isolé et son cliché de diffraction électronique. (f) Image MET haute résolution d'un Cu NF.⁴

Malgré la formation de nombreux sous-produits, la synthèse polyol est également une approche considérée dans l'industrie pour produire des Cu NFs en grande quantité. Le faible coût des

précurseurs utilisés, ainsi que des temps de réaction relativement courts (quelques heures), permettent son utilisation à échelle industrielle.

1.1.3 Synthèse par réduction avec de l'hydrazine

De nombreuses synthèses de Cu NFs ont également été développées dans l'hydrazine (N_2H_4), principalement dans les équipes de recherche de l'Université de Duke. L'hydrazine est un réducteur fort ($N_2H_{4(aq)} + 4 H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons 2 NH_4^+ + 4 OH^-$ $E = +0,11 V_{ENH}$), qui réduit le cuivre, à une température plus basse, que celle employée en milieu polyol ($>120^\circ C$). La méthode développée, par exemple, par Chang *et al.* consiste à réduire le nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2$ en milieu basique ($pH = 14 - 15$), en présence d'éthylenediamine (EDA) (Eq4).⁶



A $60^\circ C$, Chang *et al.* ont obtenu des NFs monocristallins d'environ $40 \mu m$ de long pour des diamètres compris entre 90 et $120 nm$ (Fig12).

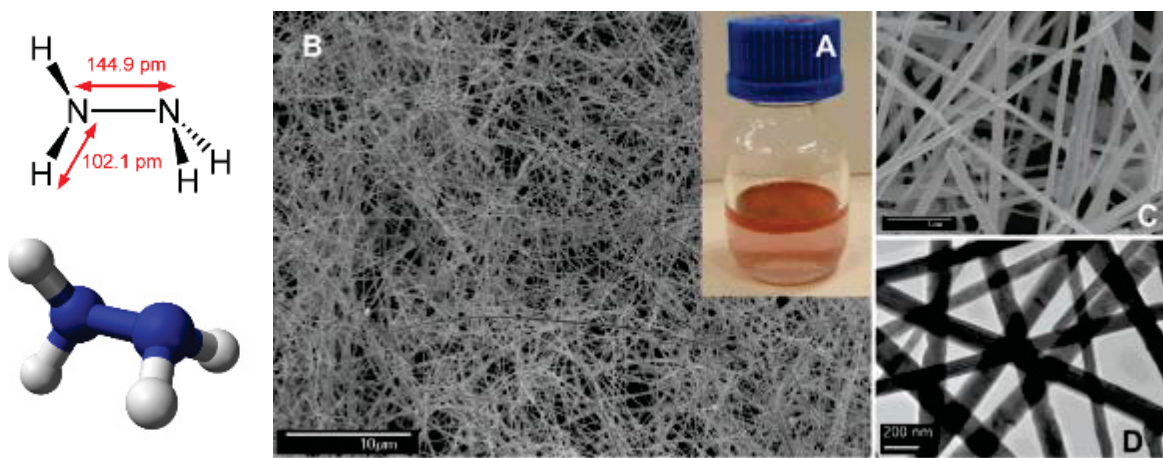
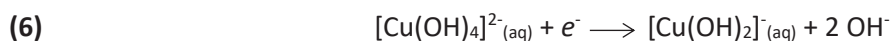
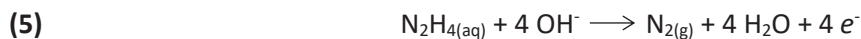
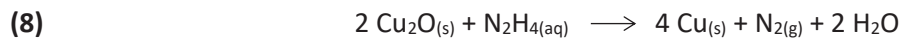


Figure 12 : Schéma de la molécule d'hydrazine A) Suspension de Cu NFs préparés en présence d'hydrazine et d'EDA et B-D) micrographies électroniques des objets formés dans ces conditions expérimentales.⁶

Selon les auteurs, le mélange $Cu(NO_3)_2$, $NaOH$ et EDA permettrait de former un complexe hydroxylé $[Cu(OH)_4]^{2-}$. Le complexe serait réduit progressivement en $[Cu(OH)_2]^-$. Des germes Cu_2O seraient produits par déshydratation et réduits progressivement (Eq5-6-7-8).²⁵





Dans ces conditions expérimentales, la croissance des fils se produirait à partir de défauts présents en surface de germes de cuivre de 200-500 nm de diamètre (**Fig13**).²⁶ Ce mode de croissance des fils ressemble à celui des nanofils d'argent en milieu polyol. L'EDA jouerait un rôle primordial dans l'obtention des fils en se liant préférentiellement sur certaines faces cristallines des nanoparticules de cuivre.

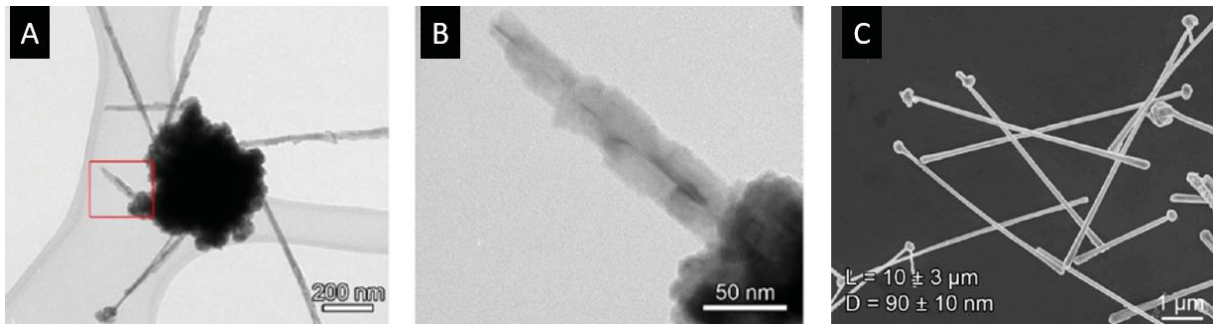


Figure 13 : Croissance de Cu NFs à partir de défauts de germes de cuivre formés en présence d'EDA et d'hydrazine.²⁶

Rathmell *et al.* ont amélioré cette méthode afin de produire, à l'échelle du gramme, des Cu NFs, de 90 ± 10 nm de diamètre pour 10 ± 3 μm de long.²⁷ En augmentant la concentration en hydrazine dans le milieu réactionnel, ils sont parvenus à former des fils fins : 35 nm pour des longueurs de 20-60 μm , à 80°C, en 1 h.²⁸ En augmentant la température du milieu réactionnel, des fils, encore plus longs, de facteur de forme proche de 300 ont été obtenus.⁷ Il y a des nanoparticules sphériques qui sont formées par cette synthèse, mais leur quantité reste limitée.

Les principaux avantages de cette méthode sont sa rapidité, sa réalisation à grande échelle et ses objets avec des morphologies intéressantes. Peu de sous-produits sont formés. Cependant, l'hydrazine est un composé chimique très toxique et donc incompatible avec un usage industriel.

1.1.4 Synthèse catalytique

Des synthèses catalytiques ont également été développées. Mais, elles sont plus marginales dans la littérature.

A) Synthèse en 1 étape

Cette synthèse consiste à former des Cu NFs à partir de nanoparticules de platine. Ainsi, en présence d'acétylacétonate de cuivre $\text{Cu}(\text{acac})_2$, d'HDA, de bromure de cétyltrimonium (CTAB), à 180 °C, en 10 h, des Cu NFs de 78 nm de diamètre, très longs, ont été obtenus (**Fig14**).²⁹

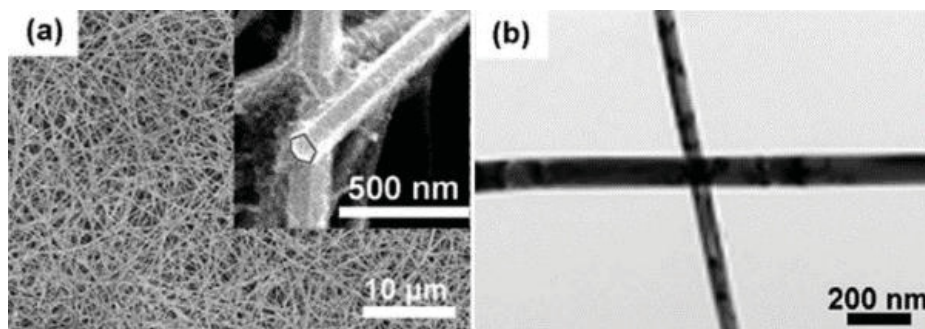


Figure 14 : Micrographies MEB (a) et MET (b) de Cu NFs formés dans un milieu HDA / CTAB.²⁹

La Figure 15 explique le mécanisme de formation des Cu NFs dans ces conditions expérimentales. Selon les auteurs, après addition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le milieu réactionnel, ce dernier se coordonnerait avec l'HDA et les ions Br^- . L'HDA réduirait le précurseur métallique à 180°C . Les atomes, ainsi générés, coalesceraient pour former des germes de quelques nanomètres de diamètre. La formation de Cu NFs se ferait par autoassemblage des germes préformés.

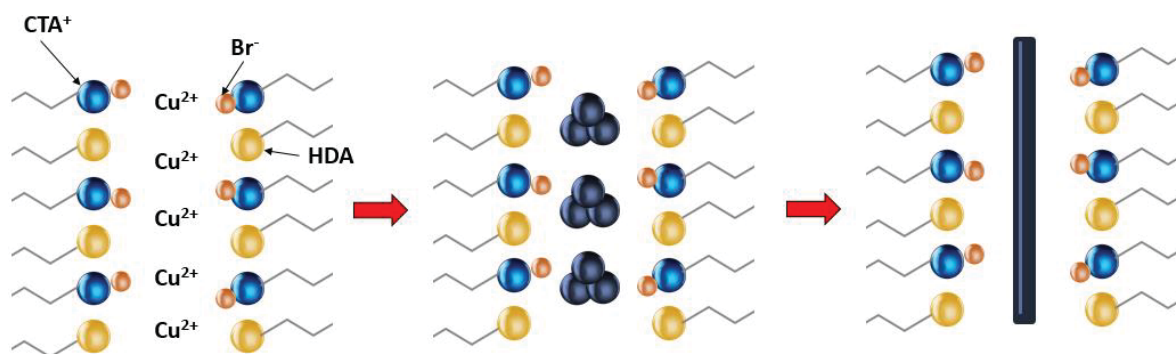


Figure 15 : Mécanisme de formation des Cu NFs, en milieu HDA / CTAB, en présence d'un catalyseur

Le rapport molaire entre HDA et CTAB jouerait un rôle primordial dans le processus de formation des fils. En l'absence du catalyseur, aucun Cu NF ne se forme. Il y a un bon contrôle des paramètres morphologiques avec ce type de synthèse et elle est rapide. Mais, elle implique l'utilisation de platine qui est cher.

B) Synthèse en 2 étapes

Des Cu NFs, fins (16 ± 2 nm) et longs de $40 \mu\text{m}$, ont été produits en présence de l'acétylacétonate de nickel $\text{Ni}(\text{acac})_2$, de CuCl_2 dans l'oleylamine, en 10h, à forte température (175°C)⁹. La synthèse se décompose en plusieurs étapes. Des germes de nickel seraient formés lors d'une première étape puis convertis en germes de cuivre par remplacement galvanique. L'OLA, ici, se fixerait préférentiellement sur les plans $\{100\}$ des germes de cuivre favorisant leur croissance anisotrope (Fig16). En fin de synthèse, les fils de cuivre adopteraient une structure multimaclée et une section pentagonale. Le chlorure de cuivre serait essentiel pour la formation des nanostructures allongées, car les ions chlorure permettraient la croissance anisotrope en se fixant sur les plans $\{100\}$. Les nanofils sont extraits dans un solvant organique (l'hexane ou le cyclohexane).

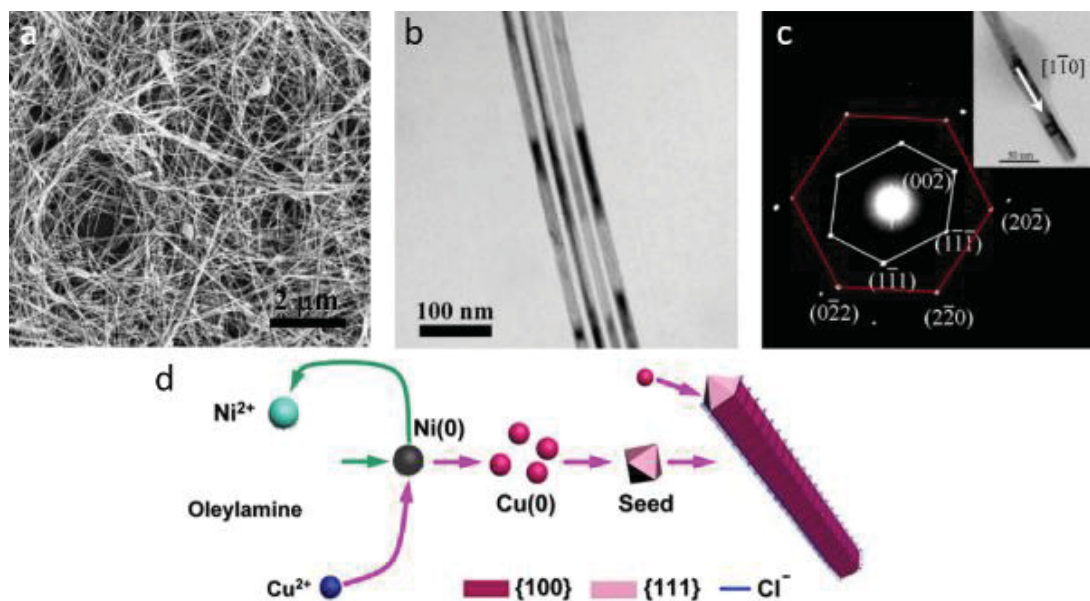


Figure 16 : Clichés MEB (a) et MET (b) de Cu NFs produits, à partir de germes Ni, dans l'OLA. (c) Cliché de diffraction électronique d'un Cu NF isolé. (d) Schéma des processus de nucléation / croissance de Cu NFs dans ces conditions expérimentales.⁹

Les synthèses de Cu NFs, en présence d'un catalyseur, permettent la production de fils, bien calibrés en taille, et en grande quantité. Cependant, ces méthodes peuvent faire appel à des catalyseurs à base de métaux de transition, plutôt onéreux, et ont donc été écartées dans la suite de ce travail.

1.1.5 Conclusion et voies de synthèse retenues pour notre étude

La palette de fabrication des Cu NFs est large et elle permet d'accéder à une bibliothèque de nanofils divers et variés. Les *Tab1-2* résument les dimensions caractéristiques des Cu NFs accessibles selon les voies de synthèse décrites précédemment, ainsi que les avantages et inconvénients de celles-ci.

Tableau 1 : Quelques exemples de protocoles permettant de former des Cu NFs (AA : acide ascorbique ; CTAC : chlorure de cetyltriméthylammonium ; DDA : dodécylamine ; ODE : 1-octadécène ; TTMSS : tris(triméthylsilyl)silane)

Précurseur Cu	Agent réducteur	Stabilisant	Solvant	Dimensions		Réf.
				Longueur (µm)	Diamètre (nm)	
CuCl / CuCl ₂	L-AA	CTAC	Eau	20 - 30	100	30
CuCl	L-AA	CTAC	Eau	>10	55	30
CuCl ₂	Glucose	HDA	Eau	10 - 100	20 - 28	17
CuCl	PVA	-	NMP / Eau	15 - 40	-	31
CuCl	EG	OLA, KBr	EG	30	92	32
CuCl	EG / GC	OLA, NH ₄ Cl	EG / GC	25 - 40	50	33
Cu(NO ₃) ₂	Hydrazine	EDA	Eau	7 - 13	80 - 100	27
Cu(NO ₃) ₂	Hydrazine	EDA	Eau	>20	<60	7
Cu(NO ₃) ₂	Catechin	EDA	Eau	2 - 10	85 - 115	34
Cu(acac) ₂	HDA	HDA, CTAB	HDA	10 - 100	78	29
CuCl	-	OLA	OLA	>10	50	35
CuCl	-	OA, DDA, ODE	OA	-	16 - 32	36
CuCl	-	OLA	OLA	-	63	37
CuCl ₂	OLA / Ni(acac) ₂	OLA	OLA	10	15	38
CuCl ₂	TTMSS	OLA	OLA	17	17	39
Cu(acac) ₂	L-AA	OLA / RuCl ₃	OLA	20	22	40
CuCl ₂	Benzoin	OLA	OLA	<20	15 - 21	41
CuCl ₂	-	OLA	OLA	70	18 - 26	42

Tableau 2 : Dimensions des fils de cuivre obtenus dans divers milieux. Principaux avantages et inconvénients de ces différentes approches.

Synthèses	∅	L	Avantages	Inconvénients
	nm	µm		
Hydrothermale	20 - 70	>100	Synthèse grands volumes Température Rapport d'aspect élevé Pas de réactif toxique pour l'homme ou l'environnement Synthèse reproductible	Temps de réaction long Synthèse en autoclave
Polyol	40	5 - 20	Temps de réaction court Synthèse grands volumes	Nombreux sous-produits Rapport d'aspect faible Synthèse en autoclave Sensible à la pureté du polyol
Hydrazine	90 - 120	40	Simplicité Rapidité Rendement élevé	Toxicité et pollution
Catalytique	15 - 80	40 - >100	Rendement Contrôle des dimensions Temps de réaction court	Coût Grande quantité d'organiques Réaction à haute Température

L'un des objectifs de notre étude étant d'obtenir, en une seule étape, des Cu NFs avec un facteur de forme élevé, nous avons décidé de développer et d'optimiser les voies de synthèse en phase polyol et aqueuse. La première à partir d'EG, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et PVP, la seconde à partir de glucose, du CuCl_2 et de l'HDA. Ces approches semblent, en effet, simples à mettre en œuvre, utilisent des réducteurs non toxiques, peu onéreux et devraient permettre d'obtenir des Cu NFs, avec un facteur de forme élevé, en une seule étape.

1.2 Résultats

La suite de ce chapitre rassemble l'ensemble des résultats obtenus lors de la synthèse de nanoparticules à base de cuivre, en milieu polyol ou en milieu aqueux, entre 100° et 200°C.

1.2.1 Synthèse en milieu polyol

La synthèse polyol est la première approche que nous avons envisagée pour la synthèse de NFs de cuivre, car, elle a permis de former des NFs d'argent avec un excellent rendement, à l'échelle du gramme, en un temps très court (1H30).⁴³

Au cours de notre étude, deux méthodes de chauffage et deux solvants ont été employés : un chauffage 'classique' en bain à huile ou un chauffage assisté par micro-ondes. Les expériences ont été menées dans l'éthylène glycol (**EG**) ou le propanediol (**Pdol**). Comme Madeira et al. l'ont démontré pour l'argent, la synthèse en milieu propanediol permet d'accroître considérablement les cinétiques de réduction du précurseur métallique et le rendement des fils.⁴³

A) Synthèse de référence

Un protocole, préalablement utilisé dans l'équipe pour la synthèse de NFs d'argent, a été adapté au cuivre, à partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, PVP et NaCl dans l'EG. Le but premier était de produire des Cu NFs, en grande quantité, en un temps court.

Protocole n°1 :

Dans un ballon tricol de 100 mL, 15 mL d'éthylène glycol, préalablement désaéré à l'argon pendant 3 h, et 5 mL de NaCl à 3 mM dans l'eau, sont chauffés à 160 °C pendant 1 heure. 15 mL de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (155 mM dans l'EG) et 15 mL de PVP_{40 000} (405 mM dans l'EG) sont ensuite simultanément ajoutés au goutte à goutte (45 mL/h). La température de 160 °C est maintenue pendant 1h.

Au-delà de 30 min, les particules précipitent, le surnageant est retiré facilement sans centrifugation. Les particules sont ensuite redispersées dans l'éthanol.

La solution passe par plusieurs changements de couleur. Avant l'addition au goutte à goutte de PVP et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans le milieu réactionnel, la solution est incolore. Dès les premières minutes d'ajout des précurseurs, la solution adopte une coloration bleu foncé. Cette couleur bleue est caractéristique de la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.⁴⁴ Après 20 min, la solution devient incolore. A ce stade, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est majoritairement formé.⁴⁵ Au bout de 5 min, la solution adopte une couleur orangée. Un dernier virage de couleur au rouge est observé si le chauffage est prolongé pendant 18 h.

Les particules formées, au bout d'une heure ou de 18h, ont été analysées par microscopie électronique, MET et MEB (**Fig17&18**). Leur composition a été déterminée par analyse de diffraction électronique et par diffraction des rayons X (**Fig19**).

Protocole n°2 :

Une goutte de suspension est déposée, à l'aide d'une micropipette, sur une grille cuivre à membrane carbone. La grille est séchée, à l'air, puis est stockée à l'abri de la lumière et de la poussière. La grille est observée à l'aide d'un microscope JEOL JEM 1400+, avec une tension de 120 kV. Les images sont capturées par une caméra Smart Orius 1000 (Gatan). Les statistiques de tailles sont faites à partir d'un traitement des images MET par le logiciel ImageJ.

Certains clichés haute définition ont été réalisés à l'aide d'un MET JEOL JEM-ARM200F Cold FEG à une tension de 200 kV avec une résolution STEM de 0,78 Å. Toujours sur grille cuivre à membrane carbone.

Des analyses de diffraction électronique sur des objets de moins de 50 nm peuvent être réalisées sur le même appareil, à partir de grilles MET en or.

Protocole n°3 :

Une goutte de suspension de nanoparticules est déposée, puis séchée sur un plot en aluminium, dédié au porte-échantillon du microscope de type MEB JEOL 6700F. La tension de travail est comprise entre 5 et 15 kV. La distance de travail est comprise entre 15 et 6 mm. Les échantillons sont au préalable métallisés à l'or à l'aide d'un JEOL JFC-1200 FINE COATER. Un plasma d'or permet de recouvrir notre échantillon d'une fine couche d'or en 60 secondes.

Une seconde méthode a été utilisée pour les vues en coupe de certains de nos échantillons. Une fraction de poudre de nanoparticules est fixée dans une résine de poly(méthacrylate de méthyle). La surface est ensuite polie, métallisée à l'or et observée sur le même appareil MEB JEOL 6700F.

Protocole n°4 :

Les analyses DRX ont été réalisées à partir de gouttes de suspension de NPs séchées sur support silicium. Le diffractomètre utilisé est un PANalytical X'pert PRO MPD à géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'un monochromateur arrière graphite et d'un détecteur multicanaux X'Celerator. Un rayonnement cuivre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) est utilisé avec une tension de travail 45kV et une intensité de travail 40 mA. La mesure dure 1h30, avec $8^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, et un pas de $0,016^\circ$.

La **figure 17** montre des micrographies des objets formés au bout d'une heure, c'est-à-dire lorsque la solution adopte une teinte orangée.

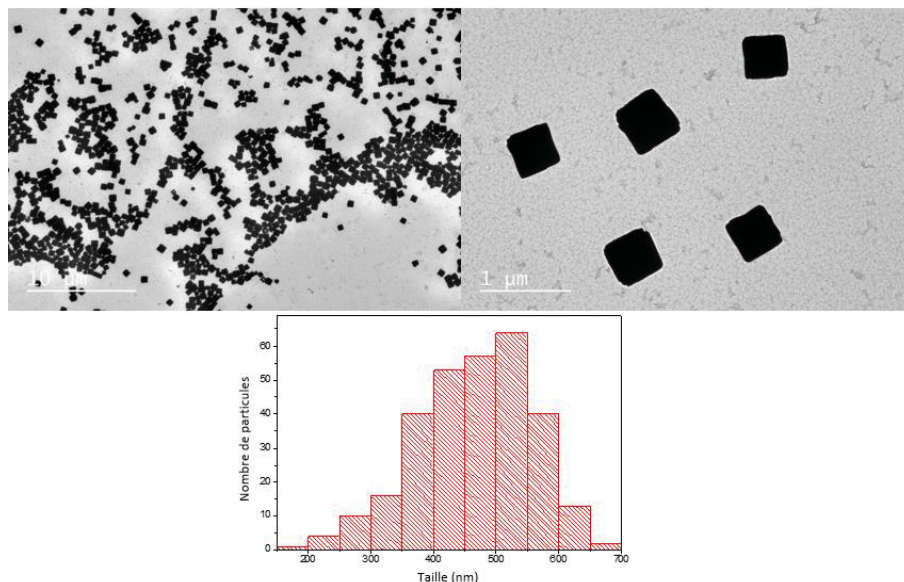


Figure 17 : Clichés MET et distribution en taille de nanoparticules obtenues à partir du protocole n°1 au bout d'1 h.

Les images MET montrent que les objets formés, à 160°C , ont une morphologie cubique plutôt qu'une morphologie allongée. Les cubes ont une largeur moyenne d'environ $460 \pm 90 \text{ nm}$ (mesure prise d'une arête du cube et non de sa diagonale). Leurs sommets sont tronqués. Des analyses MEB

ont montré que les particules ne sont pas réellement cubiques, mais adoptent la forme de « fleurs », nous supposons qu'elles sont formées par un empilement de plaquettes carrées (Fig18). La composition chimique de ces « nanofleurs » a été déterminée par diffraction des rayons X et par diffraction électronique (Fig18).

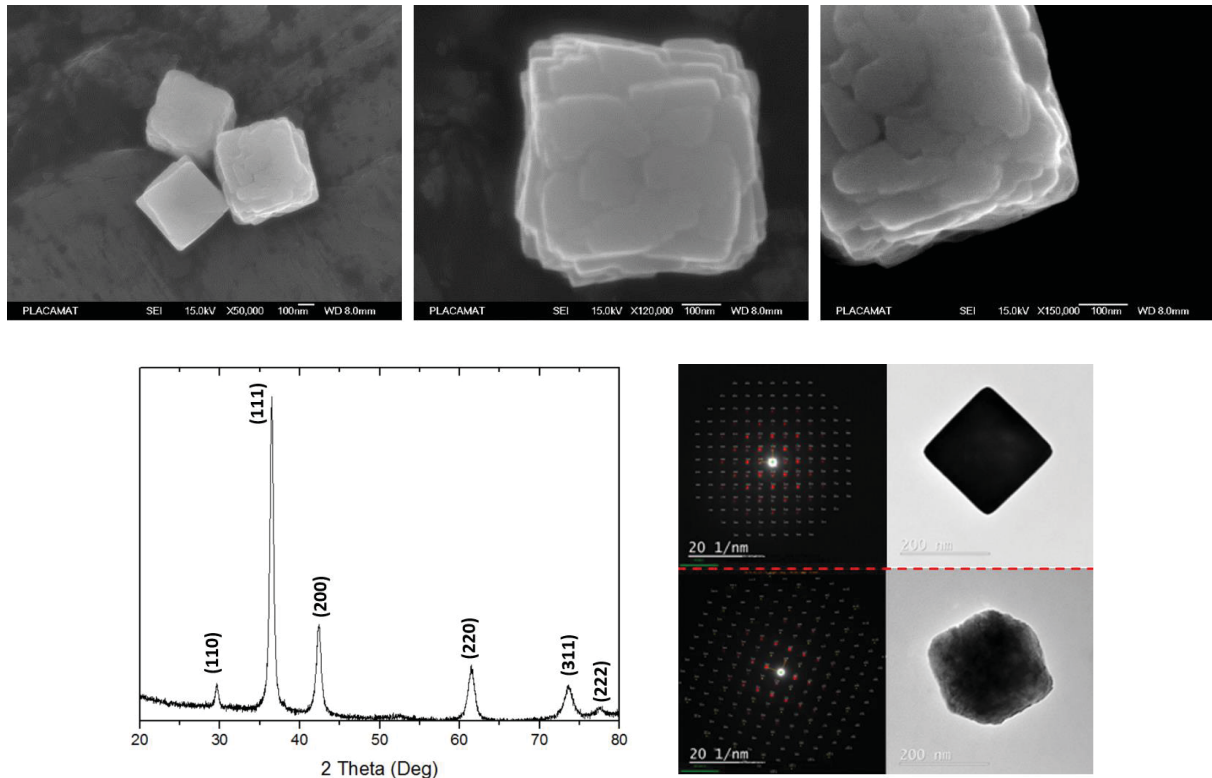


Figure 18 : Clichés MEB de nanoparticules obtenues à partir du protocole n°1 au bout d'1 h - Diffractogramme RX (en bas à gauche) et clichés de diffraction électronique des nanocristaux et micrographies associées (en bas à droite).

Les « nanofleurs » sont polycristallines et sont composées d'oxyde de cuivre Cu_2O . Elles adoptent une structure cubique, la structure allotropique stable du Cu_2O massif (maille cubique avec un paramètre de maille $a = 4,27 \text{ \AA}$).

Lorsque la synthèse est prolongée plusieurs heures, des nanoparticules de cuivre, de taille et forme variables, sont formées. La Figure 19 montre quelques micrographies des objets formés au bout de 18 heures dans les conditions expérimentales du protocole n°1. Une bande plasmon large est observée lors de l'analyse spectrale entre 200 et 800 nm de la solution par spectrophotomètre d'absorption UV-Visible.

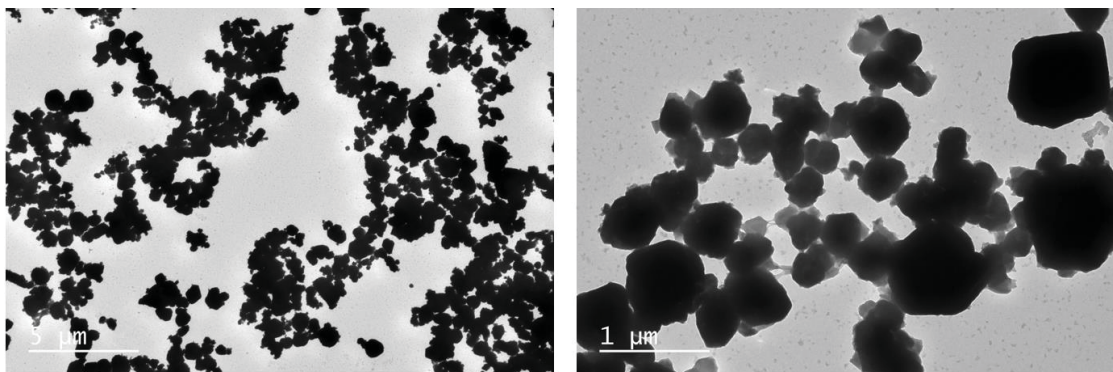
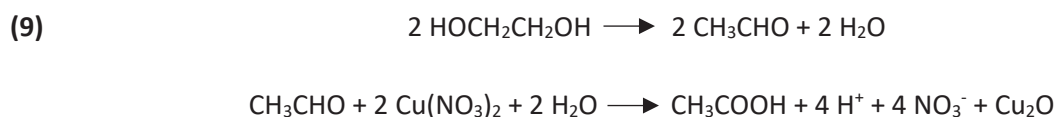
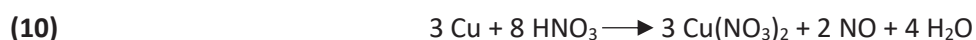


Figure 19 : Cliché MET des nanoparticules de cuivre formées à partir du protocole n°1 prolongés pendant 18 h.

D'après la littérature, les particules d'oxyde de cuivre seraient formées selon le mécanisme suivant.⁴⁶ Dans un premier temps, le précurseur de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) serait réduit en cuivre I par l'aldéhyde issu de la déshydratation de l'éthylène glycol selon les réactions suivantes (Eq9).



Le cuivre I serait réduit en cuivre 0. Mais, l'acide nitrique HNO_3 réagirait avec le cuivre selon la réaction : (Equation 10).



Les ions chlorure (NaCl) faciliteraient la formation d'objets de morphologie cubique ou de plaquettes. Kim *et al.* ont proposé un mécanisme pour expliquer la formation de cubes d'oxydes de cuivre, en milieu polyol, selon le schéma suivant (Fig20).

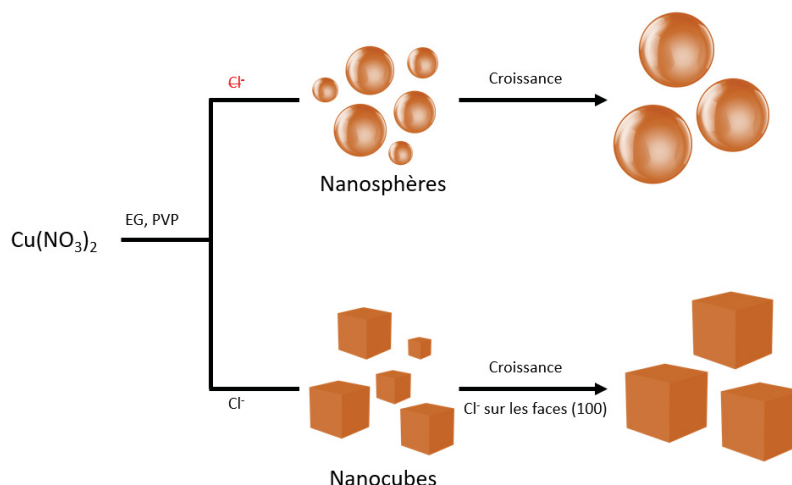


Figure 20 : Impact des chlorures sur la forme des nanoparticules d'oxyde de cuivre I (reproduit de l'article de Kim⁴⁶).

Pour rendre le milieu plus réducteur, plusieurs tests ont été réalisés. En présence d'un co-réducteur, tel que le glucose et l'AA, les synthèses conduisent systématiquement à la formation de

nanoparticules de cuivre peu calibrées en taille. Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes néanmoins intéressés aux nanoparticules d'oxyde formées en début de synthèse, car elles sont particulièrement bien calibrées en taille, même si leur facteur de forme est faible.

1. Impact de la température sur la morphologie des objets formés

Une étude de l'impact de la température sur la morphologie des objets formés au bout d'une heure, a été réalisée entre 140 et 200 °C, tout autre paramètre restant égal par ailleurs. Quelques clichés des objets formés sont présentés sur la [Fig21](#). Des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées pour chaque expérience. Elles ont montré que les particules formées étaient bien cristallisées et composées d'oxyde de cuivre Cu_2O .

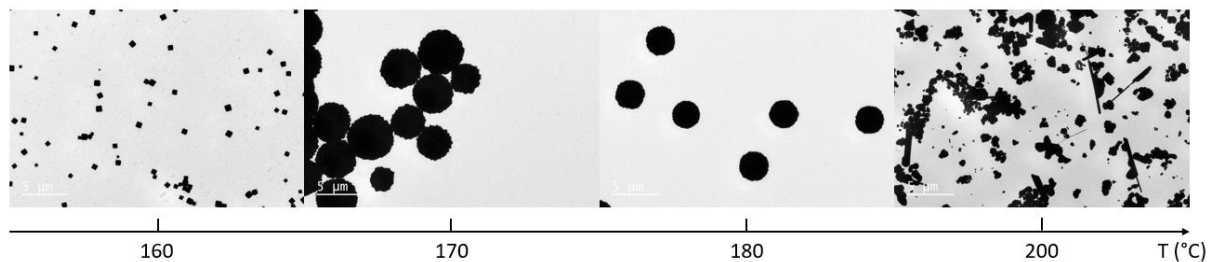


Figure 21 : Clichés MET des objets formés en modifiant la température du protocole n°1 (160, 170, 180 et 200°C).

L'étude des clichés MET montre que la température a un impact important sur la morphologie des particules formées dans les conditions expérimentales adoptées (protocole n°1). A 140 °C, aucune particule n'est formée. La couleur de la solution demeure incolore. A 160°C, des nanocubes sont produits en grande quantité. A 170 °C, des particules micrométriques, de formes et tailles diverses, sont obtenues. Les plus petites ont un diamètre d'environ 1,5 µm alors que les plus grandes peuvent atteindre 5 µm de diamètre. A 180 °C, des sphères de 2,4 µm ont été formées. Ces sphères sont relativement homogènes en taille et en forme. A 200°C les particules n'ont pas de forme particulière. Elles sont polydisperses.

Parmi les morphologies obtenues, les sphères formées à 180°C sont particulièrement intéressantes, car elles n'ont, à notre connaissance, jamais été mentionnées dans la littérature. Elles ont été caractérisées plus finement par microscopie électronique à transmission et à balayage. Les analyses ont démontré qu'il s'agit, en réalité, de sphères 'cranelées' d'un diamètre proche de 2,8 µm. Elles sont formées en surface par de multiples petites cristallites d'oxyde de cuivre ([Fig22](#)).

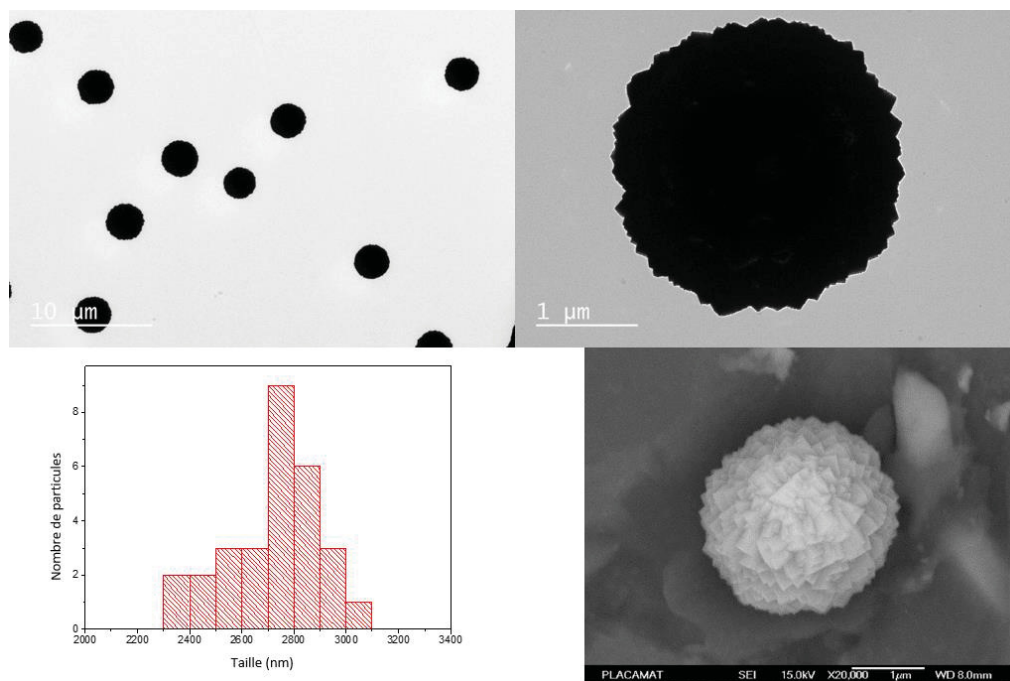


Figure 22 : Clichés MET et MEB, distribution en taille de particules Cu_2O obtenues à partir du protocole n°1, à 180 °C.

Des sphères Cu_2O ont déjà été produites dans la littérature⁴⁷⁻⁵², mais à partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, PVP, NaCl et EG à 180 °C en 1 heure. De plus, la texture particulière, dite « crênelée », n’a pas encore été observée sur ce type d’objets. Les clichés MEB montrent que les sphères semblent être un assemblage de nanocubes ou de plaquettes carrées (**Fig18**). Nous avons cherché à comprendre les mécanismes de nucléation croissance des sphères (**Fig23-24**).

2. Mécanisme de formation des sphères crênelées

Un suivi des objets formés au cours du temps nous a permis de mieux comprendre leur processus de croissance (**Fig23**). Pour cela, la synthèse est lancée dans les conditions expérimentales du protocole n°1 à 180 °C. Une goutte de solution est prélevée et une grille MET est réalisée à un temps t . Le temps t_0 correspond à la fin du goutte-à-goutte de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et PVP. La Figure 23 montre une sélection de clichés de l’évolution des nanoparticules en fonction du temps de synthèse.

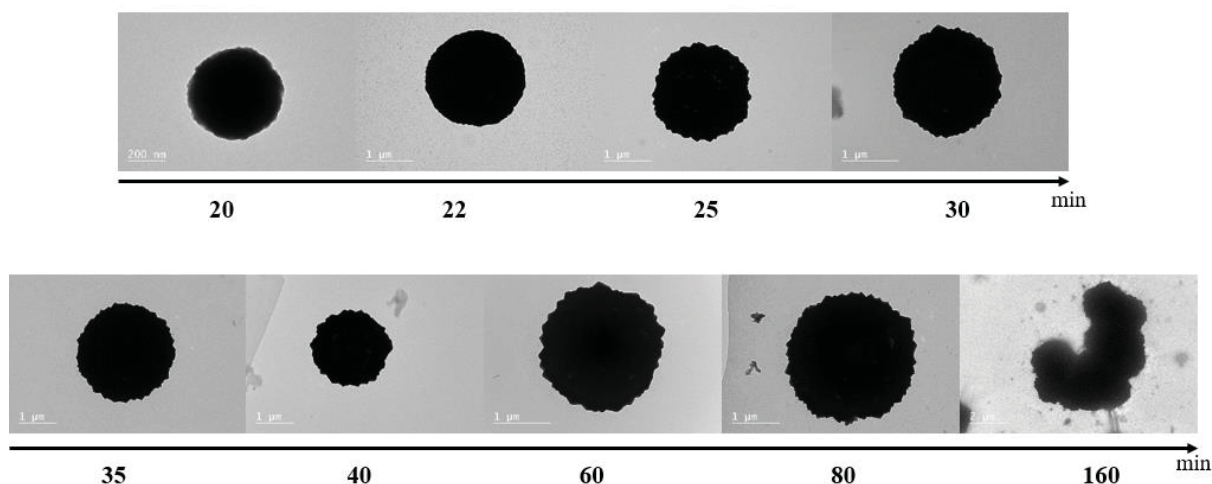


Figure 23 : Evolution des objets formés au cours du temps (Protocole n°1, 180 °C)

L'étude par MET montre que des nanoparticules sphériques, d'environ 450 nm, apparaissent au bout de 20 min. Il est difficile d'obtenir des images des objets formés, avant ce stade, car le premier virage de couleur, témoin de la germination, est éphémère. Le diamètre de ces objets augmente progressivement au cours du temps et atteint un maximum d'environ 2,5 μm au bout d'une heure environ. L'évolution de la taille et de la texture en surface des nanocristaux en fonction du temps est illustrée sur la [Fig24](#). A partir de 25 min, les sphères, initialement « lisses » en surface, deviennent « crénelées », c'est-à-dire avec une surface en « dents de scie ». Une étude MEB des objets crénelés, en coupe, a donc été réalisée sur les particules formées au bout de 1 h (protocole n°3) ([Fig24](#)).

Des sphères Cu_2O grossissent et se texturent au cours de la réaction. La croissance des sphères stagne entre 20 et 35 min, période pendant laquelle la taille des particules ne semble pas beaucoup évoluer, mais elles acquièrent leur texture en dents de scie. Entre 35 et 50 min, les sphères connaissent une seconde phase de croissance pour atteindre leur taille finale. Après 80 min de chauffage des agrégats, de sphères ont tendance à s'agréger.

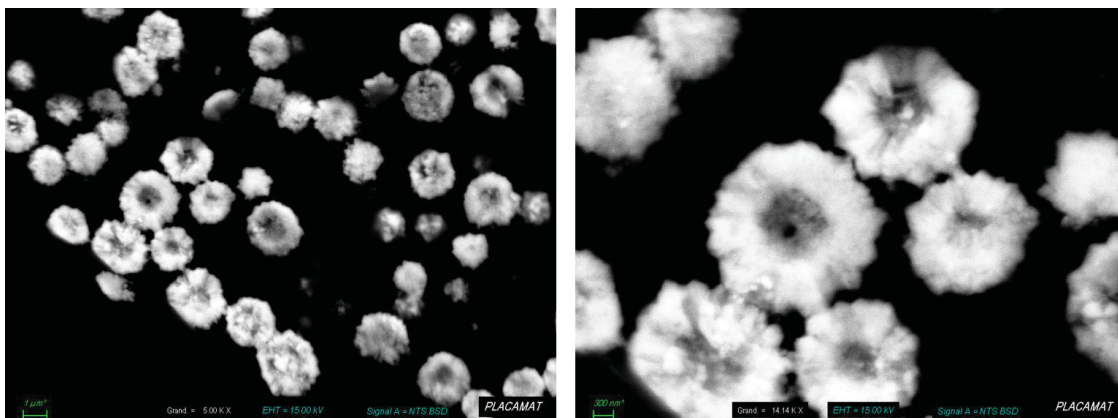
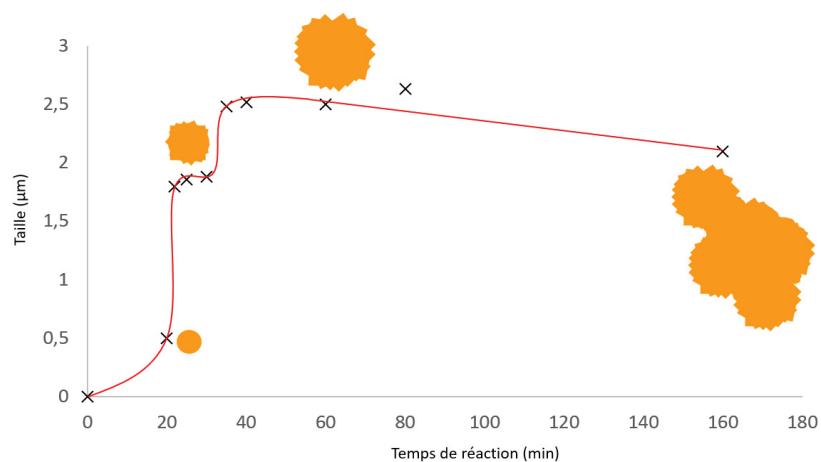


Figure 24 : Schéma illustrant l'évolution du diamètre et de la morphologie des particules Cu_2O au cours du temps (Protocole n°1, 180 °C) ; Clichés MEB, en coupe, de sphères crénelées Cu_2O , issues du protocole n°1, à 180 °C.

L'étude des clichés MEB de la Figure 24 montre que les sphères, formées au bout d'une heure, sont creuses ($\varnothing_{\text{interne}} = 1600 \text{ nm}$; $\varnothing_{\text{externe}} = 2500 \text{ nm}$). L'épaisseur de leur paroi est d'environ 450 nm. Ces objets pourraient constituer d'excellents catalyseurs en raison de leur large surface spécifique qui reste à mesurer. Nous avons donc cherché dans la partie suivante à réduire la taille moyenne des sphères crénelées en modulant la concentration, le mode de chauffage et la nature du solvant dans le milieu réactionnel. Des nanoobjets avec un rapport surface/volume plus élevé pourraient en effet avoir des propriétés intéressantes en catalyse.

B) Approches développées pour réduire la taille des nanostructures creuses

1. Impact de la concentration en précurseurs

La synthèse a été réalisée en diminuant la concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans le milieu réactionnel par un facteur 10. A 140°C , aucune nanoparticule n'est, à nouveau, formée ; à 200°C , les particules ont des tailles et formes diverses (non présentées). A 180°C , des particules micrométriques ($1300 \pm 400 \text{ nm}$) de formes originales ont été formées. Elles ont une forme d'étoiles et de flocons (Fig25). La diminution de la concentration en précurseur s'accompagne donc d'une diminution de la taille des particules et de l'accroissement de l'anisotropie. Il est probable que la diminution de la taille soit due à un ralentissement de la formation des objets. Les ions Cu^{2+} étant présents en plus faible quantité dans le milieu réactionnel, la croissance des germes Cu_2O est plus lente. La variation de forme peut également être liée à une variation du rapport de concentrations entre les chlorures et le précurseur métallique.

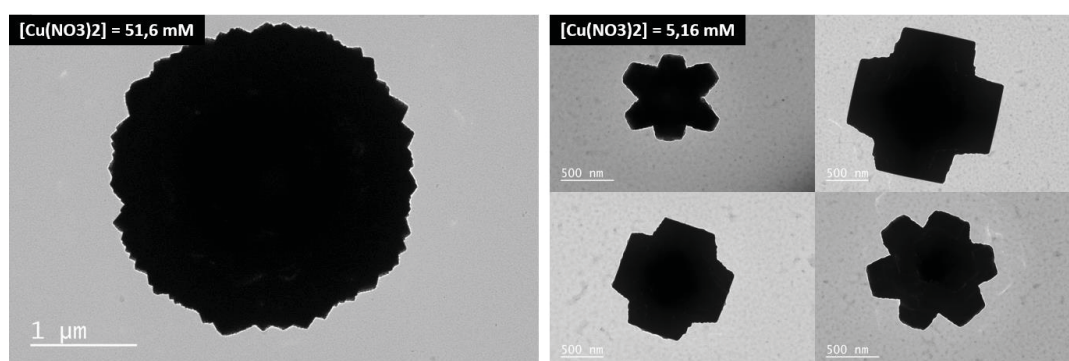


Figure 25 : Impact de la concentration en précurseur de cuivre sur la morphologie des objets formés à 180° (protocole n°1 avec $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 51,6$ ou $5,16 \text{ mM}$).

2. Impact du mode de chauffage

Des synthèses par chauffage assisté par micro-onde au lieu d'un chauffage par bain à huile ont été réalisées afin d'examiner si des objets crénelés de plus petites dimensions pouvaient être formés. Ce mode de chauffage permet de travailler avec des rampes de température très élevées qui ne peuvent être obtenues avec un dispositif de chauffage traditionnel par convection. Les synthèses ont été menées en adoptant le protocole n°5. Les temps de réaction sont donc considérablement réduits.

Protocole n°5

Dans un flacon en verre de 20 mL adapté à l'appareil micro-onde utilisé*¹, 16,6 mL de solution (15 mL EG avec $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 51,6 \text{ mM}$ ou $5,16 \text{ mM}$, $[\text{PVP}] = 135 \text{ mM}$ ou $13,5 \text{ mM}$ et 1,6 mL avec $[\text{NaCl}] = 3 \text{ mM}$ dans l'eau) sont chauffés à X °C pendant 20 min. La montée en température est rapide (entre

2 et 4 min) et le refroidissement par air comprimé fait chuter la température de l'échantillon à 40 °C en 5 min environ.

*¹ Le microonde utilisé est un Anton Paar « Monowave 450 ».

En fin de synthèse, les suspensions colloïdales ont une teinte orange vif, caractéristique de Cu_2O . La [figure 26](#) permet de comparer l'impact du mode de chauffage sur la taille et la morphologie des objets formés. Les NPs formées par voie polyol assistée par micro-ondes sont de plus petites tailles que celles formées en bain à huile (1500 μm pour 2500 μm). Les objets formés sont bien calibrés en taille, mais beaucoup plus facettés.

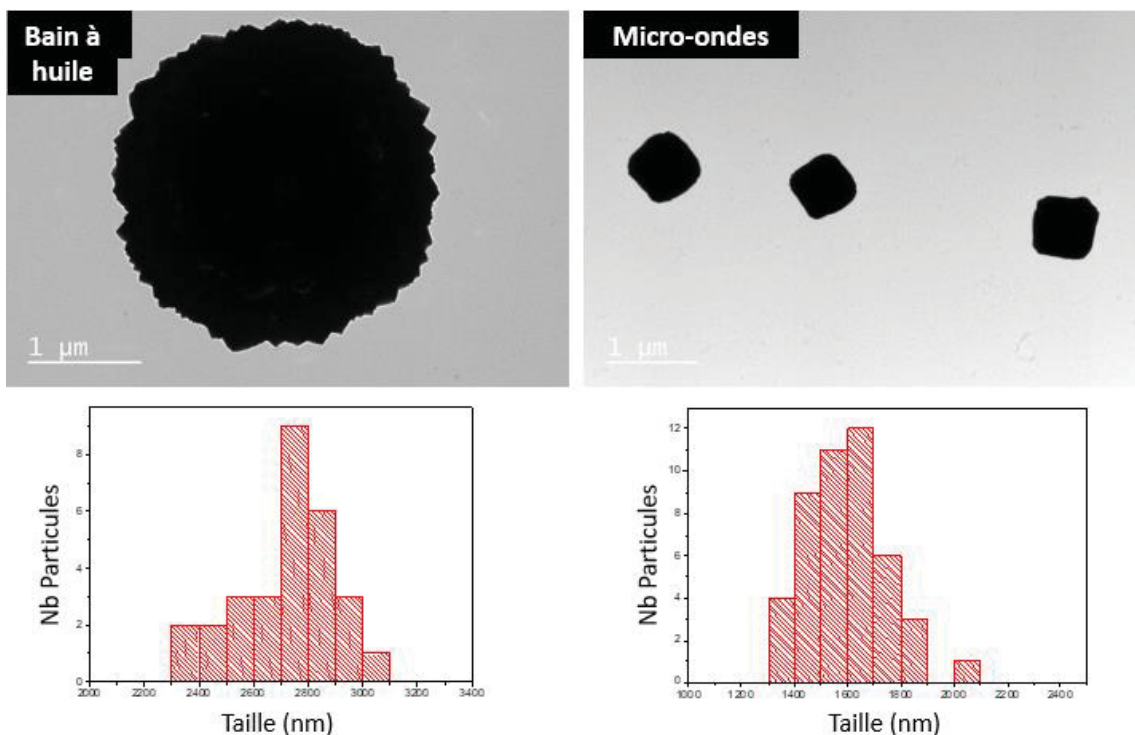
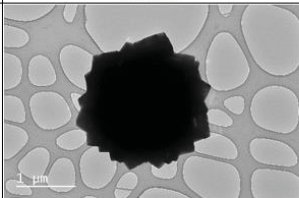
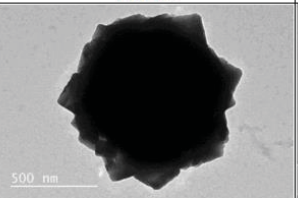
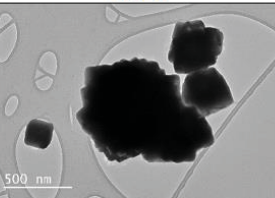
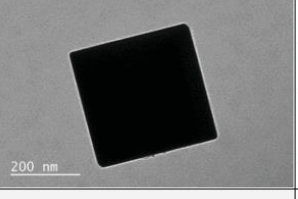
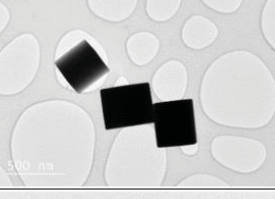
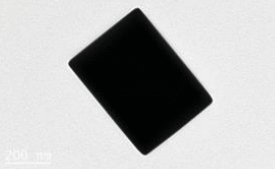


Figure 26 : Impact du mode de chauffage sur la taille et la morphologie des particules Cu_2O (protocoles n°1 et n°5).

Des expériences complémentaires ont été réalisées à différentes températures et à des concentrations en précurseurs différentes. L'ensemble des résultats obtenus est répertorié dans le [Tableau 3](#).

Tableau 3 : Récapitulatif des résultats obtenus par la synthèse polyol assistée par micro-ondes dans l'EG à températures et concentrations en précurseurs variables - protocole n°5.

	180°C	190°C	200°C
[Cu(NO ₃) ₂] = 51,6 mM [PVP] = 135 mM			
[Cu(NO ₃) ₂] = 5,16 mM [PVP] = 13,5 mM	Pas de particules		
[Cu(NO ₃) ₂] = 5,16 mM [PVP] = 135 mM	Pas de particules	Pas de particules	

Pour une concentration en précurseurs de cuivre de 51,6 mM, en bain à huile, à 200 °C, des nanoparticules d'oxyde de cuivre, de tailles et formes variées, avaient été produites. Dans les mêmes conditions expérimentales, lors d'une synthèse assistée par micro-onde, des nanoparticules plaquettaires Cu₂O de taille et de forme variables sont formées.

Pour des concentrations en précurseurs divisées par 10, des cubes de 250 nm de côté et des plaquettes rectangulaires de 250 x 400 nm d'oxyde de cuivre sont générées à 190 et 200 °C respectivement.

Pour une concentration en cuivre divisée par 10 et une concentration en PVP de 135 mM, des plaquettes de 350 x 500 nm sont également formées à 200 °C. En dessous de ces températures, le milieu reste incolore.

Ces observations confirment que la température, les concentrations en précurseurs ainsi que le mode de chauffage ont un impact drastique sur la taille et la forme finales des particules d'oxyde de cuivre formées en milieu éthylène glycol.

La montée en température étant plus rapide lors d'un chauffage assisté par micro-onde que celle en bain à huile, les cinétiques de nucléation / croissance sont considérablement accélérées. En conséquence, les particules d'oxyde formées sont globalement plus petites, quelles que soient les conditions expérimentales adoptées. Elles ont une taille moyenne de 450 nm.

3. Impact de la nature du polyol

L'impact de la nature du polyol sur la taille et la morphologie des nanoparticules a également été examiné à travers une série de tests utilisant le Pdol au lieu de l'EG. Dans le cadre de synthèse de

NFs d'argent, des différences de comportement notables entre polyols ont été observées. Les synthèses en milieu Pdol se sont avérées beaucoup plus rapides que celles en milieu éthylène glycol⁵³. Les protocoles utilisés pour cette série d'expériences sont exactement les mêmes que les *protocoles n° 1 et 5*, mais l'EG a été remplacé par le Pdol.

Synthèse par chauffage en bain à huile

Trois tests ont été réalisés en bain à huile : à 160 °C pour des concentrations en cuivre et en PVP de 51,6 et 135 mM (**Fig27**), puis à 160 et 180 °C pour des concentrations en précurseurs divisées par 10 (**Fig29**).

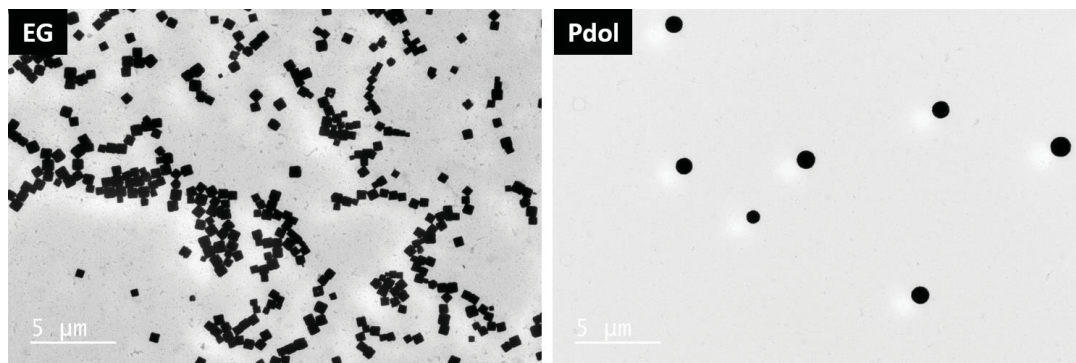


Figure 27 : Comparaison des objets formés en présence d'éthylène glycol ou de propanediol à 160 °C.

Des sphères crénelées Cu₂O de 600 nm se forment dans le Pdol, à 160 °C, alors que des « nanofleurs » de morphologie cubique avaient été obtenues dans les mêmes conditions dans l'EG. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où les cinétiques de réaction sont plus importantes dans le propanediol par rapport à l'éthylène glycol

Impact de la concentration en précurseurs et de la température

Deux expériences, à 160 et 180 °C ont été réalisées, dans lesquelles les concentrations en nitrate de cuivre et PVP ont été divisées par 10, toujours selon le protocole n°1. Notre but ici est de voir si la synthèse polyol est impactée de la même façon dans l'EG et le Pdol, à faibles concentrations en précurseurs.

A 160 °C des nanoparticules de tailles et formes variées ont été formées. A 180 °C des nanostructures cubiques, de 400 nm, très semblables à celles obtenues à partir du *protocole n°1*, à 160 °C, ont été obtenues (**Fig28**).

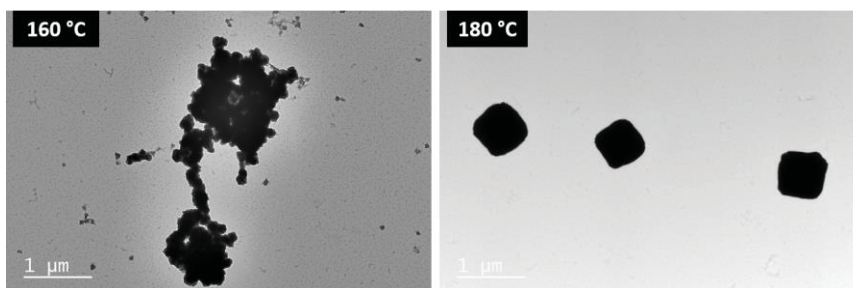


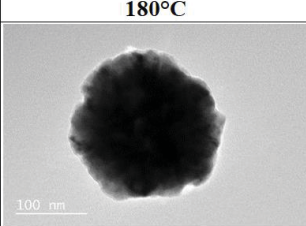
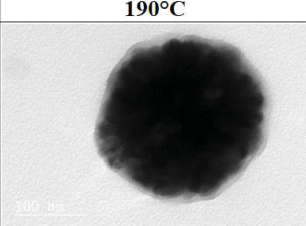
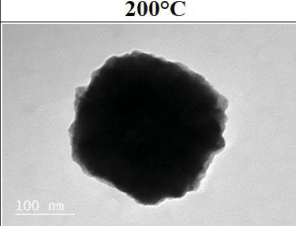
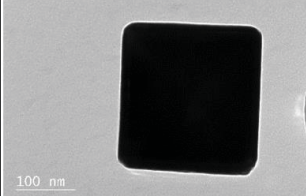
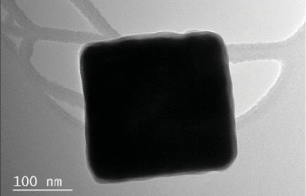
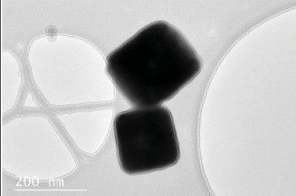
Figure 28 : Clichés MET de nanoparticules Cu_2O produites à partir du protocole n°1, dans le Pdol, à 160 et 180 °C avec $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 5,16 \text{ mM}$ et $[\text{PVP}] = 13,5 \text{ mM}$.

A faible concentration en précurseurs, des nanoparticules de petites tailles sont produites (50 nm). A 160 °C les particules sont moins bien cristallisées que dans l'EG. Dans le but d'obtenir des nanoparticules Cu_2O de plus petites dimensions, nous avons décidé d'utiliser le Pdol comme solvant pour la synthèse polyol assistée par micro-ondes.

Impact du mode de chauffage

Une série d'expériences semblables à celles menées dans l'EG selon le protocole n°5 a été menée dans le Pdol à différentes températures et concentrations en précurseurs (**Tab4**). Coupler un chauffage assisté par micro-ondes au milieu Pdol devrait favoriser la formation d'objets dispersés de plus petites tailles.

Tableau 4 : Récapitulatif des expériences menées dans le Pdol en synthèse polyol assistée par micro-ondes.

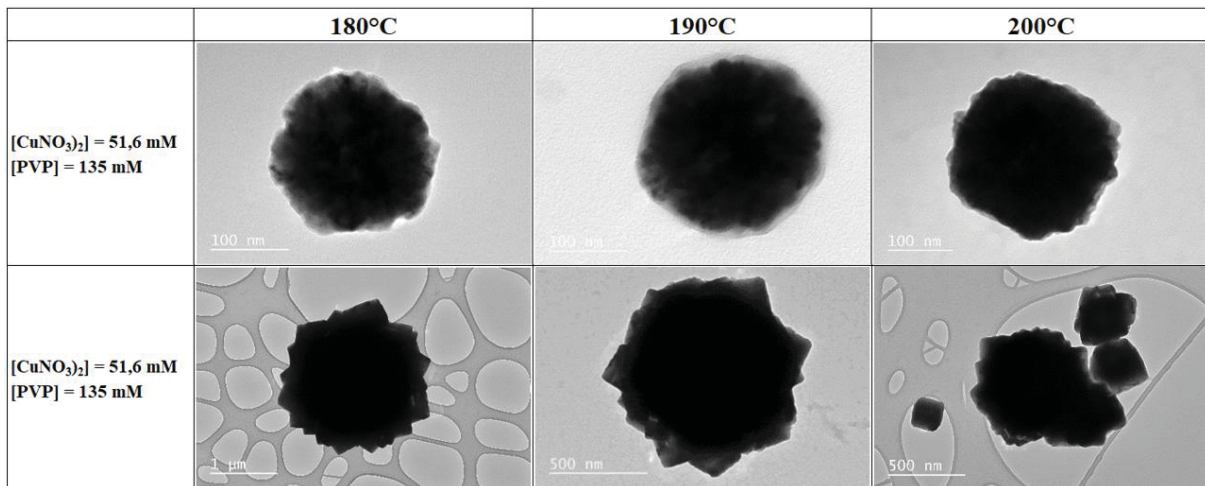
	180°C	190°C	200°C
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 51,6 \text{ mM}$ $[\text{PVP}] = 135 \text{ mM}$			
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 5,16 \text{ mM}$ $[\text{PVP}] = 13,5 \text{ mM}$			

Des sphères de 180 à 250 nm ont été produites entre 180 et 200 °C pour des concentrations en PVP et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de 135 et 51,6 mM respectivement ; alors que des nanocubes, de 220 – 165 nm, sont formés, à faible concentration, en précurseurs. L'utilisation des micro-ondes a eu l'effet escompté sur la taille des nanoparticules. En effet, celles-ci sont bien plus petites que dans les expériences à l'aide d'un dispositif de chauffage conventionnel.

Il est important de noter que l'anisotropie des particules semble étroitement liée aux rapports de concentrations entre précurseurs. Plus le rapport de concentration $\text{Cl}^- / \text{Cu}^{2+}$ est élevé, plus les objets adoptent une morphologie cubique.

Utiliser le Pdol à la place de l'EG permet de former des particules plus petites (**Tab5**),.

Tableau 5 : Comparatif des résultats d'expériences des synthèses polyol assistées par micro-ondes dans l'EG et le PdoI.



La synthèse assistée par micro-onde permet de générer des particules d'oxyde de cuivre de quelques dizaines de nanomètre. Elles adoptent une morphologie cubique ou sphérique en fonction du rapport de concentration Cl^-/Cu^{2+} . Les objets ont été obtenus avec un bon contrôle de la composition, structure et taille. L'ensemble des résultats de la synthèse polyol est résumé dans le [Tableau 6](#).

Tableau 6 : Récapitulatif de l'ensemble des expériences de la synthèse polyol dans l'EG ou le Pdol, en bain à huile ou assistée par micro-ondes.

Cu(NO ₃) ₂ mM	PVP mM	T		Solvant	Méthode de chauffe	Temps de chauffe		Taille		Morphologie
		°C				min	nm			
5,16	135	160		EG	Bain à huile	60		500 ± 40		Cubes / fleurs
5,16	135	170		EG	Bain à huile	60		1800 ± 400		Sphère / Cubes
5,16	135	180		EG	Bain à huile	60		2500 ± 30		Sphères creuses
5,16	135	180		EG	Bain à huile	60		1300 ± 400		Etoiles / Flocons
5,16	135	180		EG	Micro-ondes	20		1500 ± 30		Sphères creuses
5,16	135	190		EG	Micro-ondes	20		950 ± 50		Sphères creuses
5,16	135	200		EG	Micro-ondes	20		650 ± 150 / 200		Sphères creuses / Cubes
5,16	135	200		EG	Micro-ondes	20		250 x 400		Plaquettes rectangulaires
5,16	13,5	190		EG	Micro-ondes	20		250 ± 20		Cubes
5,16	13,5	200		EG	Micro-ondes	20		350 ± 20 x 500		Plaquettes rectangulaires
5,16	135	160		Pdol	Bain à huile	60		600 ± 50		Sphères
5,16	13,5	160		Pdol	Bain à huile	60		50 ± 20		Divers
5,16	13,5	180		Pdol	Bain à huile	60		400 ± 25		Cubes
5,16	135	180		Pdol	Micro-ondes	20		180 ± 20		Sphères
5,16	135	190		Pdol	Micro-ondes	20		200 ± 25		Sphères
5,16	135	200		Pdol	Micro-ondes	20		250 ± 40		Sphères
5,16	13,5	180		Pdol	Micro-ondes	20		220 ± 30		Cubes
5,16	13,5	190		Pdol	Micro-ondes	20		200 ± 40		Cubes
5,16	13,5	200		Pdol	Micro-ondes	20		165 ± 15		Cubes

C) Conclusion sur les synthèses dans les polyols

Les synthèses effectuées en milieu polyol à partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ont conduit à l'obtention de nano et microparticules d'oxyde de cuivre, de tailles et formes variées (Tableau 6). Le but premier était de fabriquer des Cu NFs, mais les conditions expérimentales adoptées n'ont pas permis la réduction du précurseur de cuivre II. Des expériences, dans lesquelles un agent réducteur supplémentaire tel que le glucose ou l'AA est utilisé, ont permis de réduire le sel de cuivre en quelques heures. Mais, aucune anisotropie n'a été observée.

Parmi les nanoparticules d'oxyde de cuivre Cu_2O formées par voie polyol en bain à huile, des sphères crénelées de 2750 nm de diamètre ont été obtenues, à 180 °C, en 1 h. Cette morphologie est intéressante car ces objets sont creux, et n'ont jamais été observés dans la littérature. Nous avons envisagé plusieurs stratégies pour réduire la taille de ces sphères et accroître leur rapport surface/volume dans le but d'améliorer leurs propriétés catalytiques supposées.

Réduire les concentrations en précurseur de cuivre dans le milieu réactionnel par 10 entraîne une diminution de la taille des cristaux d'oxyde de cuivre jusqu'à 1200 nm mais aussi un changement de morphologie. Des particules plus facettées sont formées.

Utiliser un réacteur micro-ondes qui permet de travailler avec des rampes de montée en température très élevées qui ne peuvent être obtenues avec un dispositif de chauffage conventionnel, permet de réduire la taille des sphères de 2750 à 450 nm.

Remplacer l'EG par le Pdol a permis de former des sphères de 600 nm en bain à huile. Coupler le Pdol à un chauffage assisté par micro-ondes a permis d'obtenir des sphères, de 180 nm de diamètre, à 180 °C en 1 h.

Comme les structures Cu_2O creuses, de petites dimensions, ont un intérêt en catalyse, pour l'optique (photonique^{54,55}), la biologie (libération de macromolécules : antibiotique, pesticides ...) ou l'encapsulation de matériaux actifs. Des analyses de leurs surfaces spécifiques et de leurs propriétés sont en cours. Par ailleurs, nous envisageons de suivre la création et la durée de vie de porteurs de charges, créés par illumination au sein du semi-conducteur par **TRMC** (Time Resolved Microwave Conductivity).

1.2.2 Synthèse hydrothermale

Au vu des conclusions précédentes, nous avons décidé de modifier profondément le mode opératoire de la synthèse pour réduire la cinétique de réduction des ions de cuivre II. Pour ce faire, nous avons adopté une synthèse en milieu aqueux en présence d'un dérivé aminé. Comme nous l'avons vu dans la partie 'état de l'art' de ce chapitre, les amines sont de bons ligands des surfaces cuivrées et devraient permettre de former des Cu NFs plus efficacement.

A) Protocole de synthèse adopté

Nous avons retenu la voie de synthèse par réduction du chlorure de cuivre CuCl_2 par le glucose, en milieu aqueux, en présence d'une AKA. Notre protocole est inspiré de deux articles qui font suite aux travaux de l'équipe de Xia¹⁷, le premier pour la simplicité de sa méthodologie (les précurseurs sont introduits successivement dans un flacon en verre)¹⁷ et le second pour le rapport molaire des réactifs.¹⁵ Dans notre premier cas, après pesée des précurseurs directement dans le flacon, l'eau déionisée est ajoutée. La solution est agitée grâce à un barreau magnétique jusqu'à dissolution de l'HDA. Le rapport molaire CuCl_2 / glucose / HDA = 1 / 2,25 / 6 et CuCl_2 = 12,31 mM. Le flacon est ensuite fermé de sorte à éviter l'évaporation du solvant, et chauffé à 100°C pendant 6 heures, jusqu'à formation des fils. Les fils obtenus sont fins (24 ± 4 nm de diamètre) et longs de plusieurs dizaines de μm . Le second protocole propose une étape de chauffage en ballon à 110 °C (et non en flacon fermé), avec un rapport molaire CuCl_2 / glucose / HDA = 1 / 1 / 3 et CuCl_2 = 12,5 mM. Les fils obtenus sont plus épais ($\varnothing = 75$ nm). Les concentrations en précurseurs ont été adaptées pour notre protocole, mais le rapport molaire CuCl_2 / glucose / HDA = 1 / 1 / 3 a été maintenu, notre but étant de développer une synthèse, en une étape, facile à mettre en œuvre et reproductible. La solution, en fin de synthèse, est un mélange de nanofils et d'objets divers (particules, cubes, bâtonnets). Ces co-produits sont éliminés en milieu biphasique eau/chloroforme selon le protocole n°6, basé sur la différence d'interactions des faces cristallines avec l'HDA : les NFs passent plus volontiers dans le chloroforme (phase inférieure), que les particules de petites dimensions qui restent en suspension dans l'eau (phase supérieure).

Protocole n°6

Dans un ballon de 250 mL, 510 mg de CuCl_2 , 540 mg de glucose et 2,17 g d'HDA sont successivement ajoutés dans 200 mL d'eau déionisée ($[\text{CuCl}_2] / [\text{Glucose}] / [\text{HDA}] = 1 / 1 / 3$). Après 7 h d'agitation, la solution, initialement bleue et transparente, devient bleu ciel et opaque. La solution est divisée en 5 portions de 40 mL, dans des flacons en verre de 60 mL fermés et mis à l'étuve à 110°C pendant 16 h (Fig29). La solution vire alors au marron, un dépôt rose/rouge est formé et se dépose au fond des flacons. Les particules sont purifiées par 3 cycles de centrifugation à l'eau (4000 rpm / 15 min). Un volume à peu près équivalent de chloroforme est ajouté et le transfert de phase s'effectue en 30 min. Les NFs sont récupérés dans la phase chloroforme et transférés dans l'éthanol où ils sont stockés sous argon, en présence de PVP, pour limiter leur oxydation.

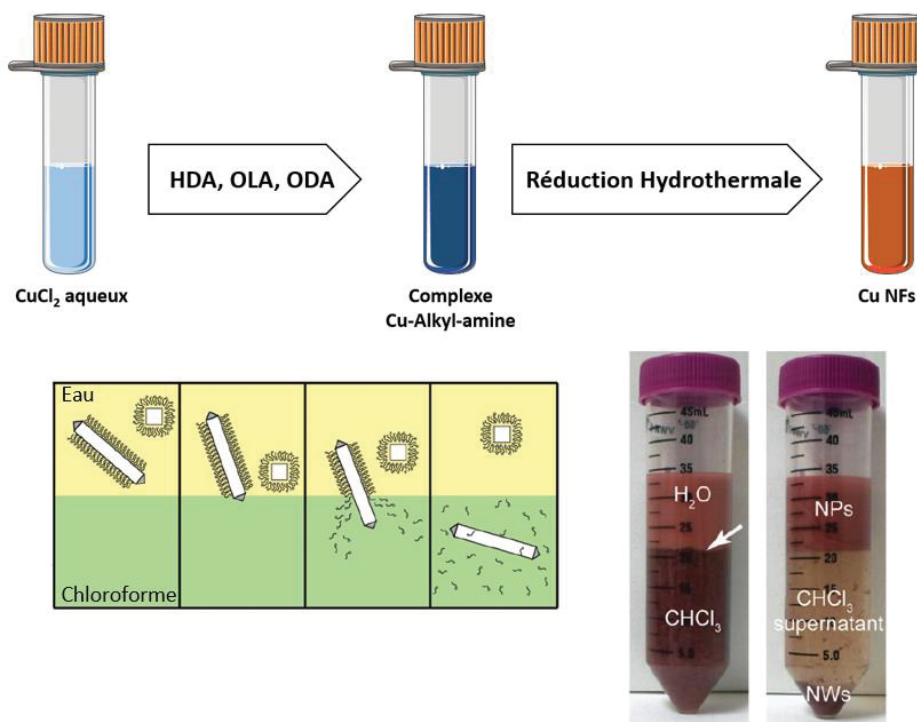


Figure 29 : Schéma illustrant le principe de la synthèse des Cu NFs en milieu aqueux. Schéma de principe de la méthode de purification des Cu NFs par transfert de phase des NFs dans le chloroforme.⁵⁶

Comme les suspensions de Cu NFs sont colorées, une analyse spectrale permet d'avoir une idée de leurs tailles et morphologies. Le spectre d'absorption UV-visible de la solution colloïdale obtenue fait apparaître une bande plasmon vers 580 nm, caractéristique de la composante transverse des Cu NFs (Fig30).⁵⁷

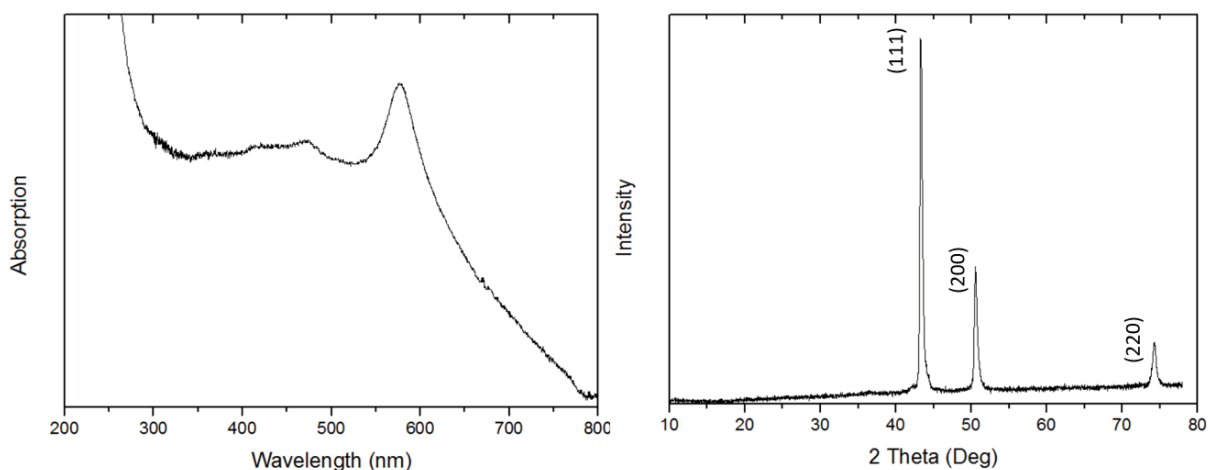


Figure 30 : Spectre d'absorption UV-vis d'une suspension de Cu NFs à 110 °C, en présence de CuCl₂, HDA et de glucose (Protocole n°6) – Diffractogramme X d'une poudre de Cu NFs.

L'analyse par diffraction des rayons X d'une poudre de Cu NFs confirme la présence de cuivre métallique (structure *fcc*) et l'absence d'oxyde. Les images MET attestent de la formation de Cu NFs à section pentagonale (Fig31). Le rendement en morphologie calculé à l'aide du logiciel ImageJ à partir des clichés MET, en fin de synthèse est supérieur à 80 %. Après purification à l'aide de la méthode

développée par une étape de transfert de phase dans le chloroforme,⁵⁶ le rendement est proche de 95 %.

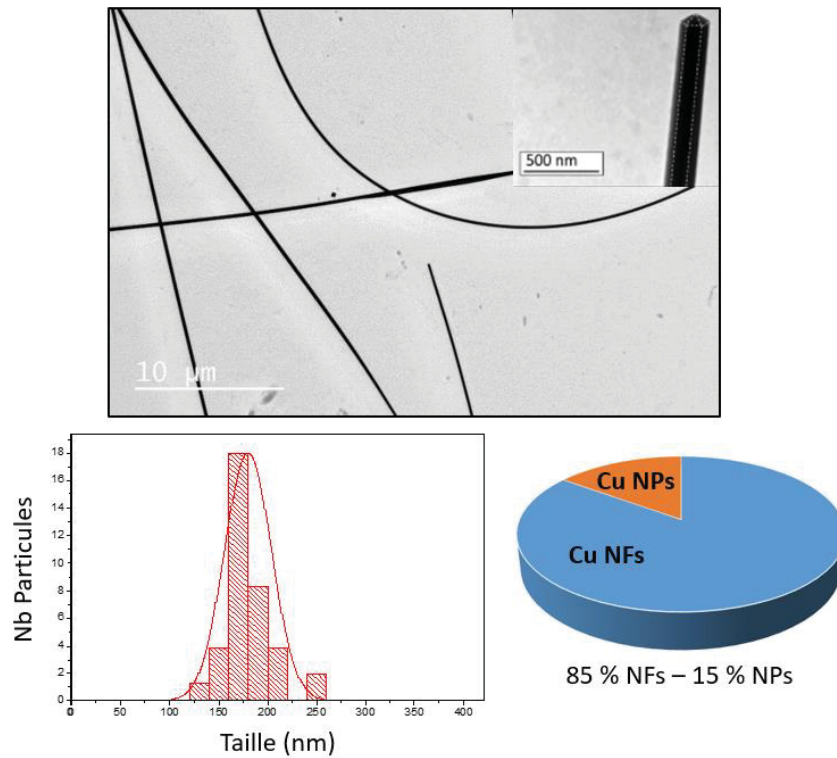


Figure 31 : Clichés MET, distribution en taille de NFs de cuivre et rendement morphologique avant purification (Protocole n°6 – EXP1).

Les fils ont un diamètre moyen de 180 ± 20 nm pour des longueurs allant jusqu'à plusieurs centaines de μm.

L'impact d'un certain nombre de paramètres sur la synthèse des Cu NFs tels que la température de réaction, la nature du solvant ou encore l'utilisation d'un co-stabilisant tel que le KBr, a été étudié. Les résultats obtenus sont résumés dans le [tableau 7](#).

Tableau 7 : Impact de la température, du solvant ou d'un co-stabilisant sur les caractéristiques des fils formés.

Protocole	[CuCl ₂]/[Glucose] /[HDA]/[KBr]	Diamètre	Longueur	L / D
		(nm)	(μm)	
(CuCl ₂ + Glucose + HDA) - H ₂ O - 110 °C (<i>EXP1</i>)	1/1/3/0	180 ± 20	30 - 200	150 - 1250
(CuCl ₂ + Glucose + HDA + KBr) - H ₂ O - 110 °C (<i>EXP2</i>)	1/1/3/2	280 ± 40	20 - 30	60 - 125
(CuCl ₂ + Glucose + HDA) - H ₂ O - T < 110 °C (<i>EXP3</i>)	1/1/3/0			
(CuCl ₂ + Glucose + HDA) - H ₂ O - 170 °C (<i>EXP4</i>)	1/1/3/0	70 ± 10	6 - 8	75 - 130
(CuCl ₂ + Glucose + HDA) - H ₂ O / Ethanol - 110 °C (<i>EXP5</i>)	1/1/3/0	55 ± 6	100 - 150	1600 - 3200

Les résultats des expériences 2, 3 et 4 ne nous ont pas permis de produire des lots purs de Cu NFs à haut facteur de forme. Dans le cas où KBr a été utilisé en tant que co-stabilisant, en plus de l'HDA, les fils sont plus courts et plus épais que ceux produits lors de la synthèse de référence (*Tab7 – EXP1*). Mais, de nombreuses nanoparticules de forme variées (triangles, sphères et cubes) sont à proximité des fils de cuivre.

A des températures inférieures à 110°C, pour les concentrations en sel de ([CuCl₂] / [Glucose] / [HDA] = 1 / 1 / 3 ; avec [CuCl₂] = 0,75 mmol), aucune réduction du précurseur de cuivre n'a été observée.

Au-delà de 110°C, par exemple, à 170°C, les Cu NFs sont plus fins ($\varnothing = 70$ nm) mais aussi beaucoup plus courts (entre 6 et 8 μm). Ils sont en présence de nombreuses particules peu définies en taille et en forme (*Fig32*). A température plus élevée, l'étape de germination est plus intense, de nombreux germes de petite taille sont formés, certains croissent pour former des NFs fins mais courts.

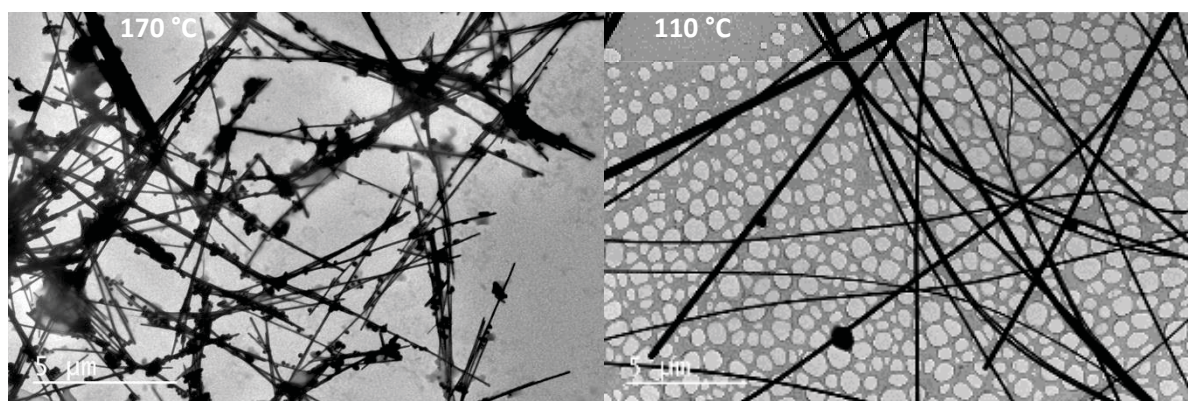


Figure 32 : Micrographies des Cu NFs formés à 170 °C et à 110°C (*EXP4*).

Une autre stratégie où 7,5 % du volume de l'eau déionisée ont été remplacés par l'éthanol a permis de former des Cu NFs sont plus fins ($\varnothing = 55 \text{ nm}$) et globalement plus longs ($100 - 150 \text{ }\mu\text{m}$) avec très peu de sous-produits (**Fig33**).

Protocole n° 7

Dans un ballon de 250 mL, 510 mg de CuCl_2 , 540 mg de glucose et 2,17 g d'HDA sont successivement ajoutés dans un mélange d'eau déionisée (185 mL) et d'éthanol (15 mL), ($[\text{CuCl}_2] / [\text{Glucose}] / [\text{HDA}] = 1 / 1 / 3$). Après 7 h d'agitation, la solution, initialement bleue et transparente, devient bleu ciel et opaque. Comme pour le protocole n°1, la solution est divisée en 5 portions de 40 mL, dans des flacons en verre de 60 mL fermés et mis à l'étuve à 110°C pendant 16 h.

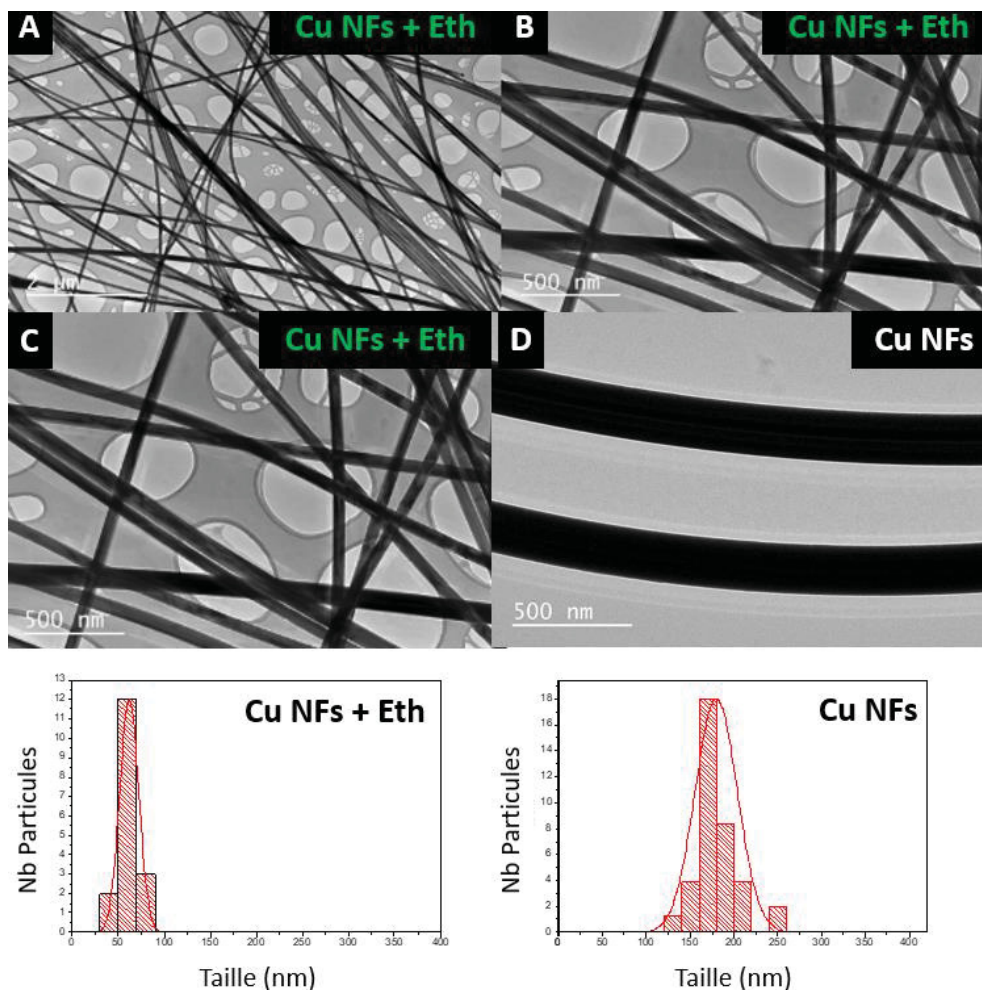


Figure 33 : a-b-c) Micrographies des Cu NFs formés dans un mélange éthanol / eau (7,5 %/92,5 %), ou d) dans l'eau et distributions en taille.

La réduction du diamètre des Cu NFs est attribuée à l'augmentation de la solubilité du complexe amino-métallique dans le solvant hydro-alcoolique⁵⁸. En résulte un processus de nucléation et de croissance de fils plus homogène.⁵⁸

Les fils fins de 55 nm de diamètre sont plus fragiles que les fils de 180 nm vis-à-vis de l'oxydation. Il est donc nécessaire de prendre certaines précautions pour les conserver. Dans l'eau, en présence d'HDA, il est possible de les conserver entre 3 et 4 semaines. Dans l'éthanol, l'introduction de PVP dans le milieu réactionnel permet de remplacer l'HDA en surface des fils, ce qui permet d'améliorer leur stabilité chimique (Protocole n°8).

Protocole n° 8 :

Les Cu NFs recouverts d'HDA, dispersés dans l'eau déionisée, sont centrifugés 15 min à 4500 rpm. Ces fils sont redispersés dans l'éthanol puis centrifugés de nouveau à 4500 rpm pendant 15 min. Ils sont ensuite redispersés dans une solution d'éthanol concentrée en PVP (>1g PVP₄₀₀₀₀ / 40 mL d'éthanol). Enfin, les fils sont centrifugés 15 min à 6000 rpm puis redispersés dans l'éthanol.

Si on compare les Cu NFs élaborés dans le cadre de ce travail à ceux décrits dans la littérature ([Fig34](#)), on constate que leurs dimensions sont comparables avec ce qui se fait de mieux dans la littérature.

















Précurseur Cu	Agent réducteur	Stabilisant	Solvant	Réf	
CuCl	EG	OLA, KBr	EG	27	
CuCl	EG / GC	OLA, NH ₄ Cl	EG / GC	28	
Cu(NO ₃) ₂	Hydrazine	EDA	Eau	19	
Cu(NO ₃) ₂	Hydrazine	EDA	Eau	9	
Cu(NO ₃) ₂	Catechin	EDA	Eau	30	
CuCl	-	OLA	OLA	32	
CuCl ₂ .2H ₂ O	OLA / Ni(acac) ₂	OLA	OLA	35	
CuCl ₂	TTMSS	OLA	OLA	36	
Cu(acac) ₂	L-AA	OLA / RuCl ₃	OLA	37	
CuCl ₂ .2H ₂ O	Benzoin	OLA	OLA	38	
CuCl ₂	-	OLA	OLA	39	
CuCl ₂ .2H ₂ O	Glucose	HDA	Eau	25	
CuCl / CuCl ₂	L-AA	CTAC	Eau	29	
CuCl	L-AA	CTAC	Eau	29	
CuCl ₂	Glucose	HDA	Eau	-	
CuCl ₂	Glucose	HDA	Eau / Ethanol	-	

Figure 34 : Comparaison des facteurs de forme des Cu NFs obtenus dans le cadre de ce travail (en vert) avec ceux de la littérature.

La synthèse décrite dans les protocoles n°6 et n°7 a été répétée des dizaines de fois, avec des dimensions constantes de NFs obtenus, ce qui montre que cette synthèse des Cu NFs est robuste et reproductible. La synthèse à partir de CuCl_2 , glucose et HDA dans un mélange éthanol / eau permet donc la formation de Cu NFs avec un facteur de forme élevé ($\varnothing = 55 \text{ nm} - L = 100\text{-}150 \mu\text{m}$) en grande quantité.

B) Caractérisation de surface des nanofils de cuivre

Après transfert des fils de 180 nm dans l'éthanol, une fine couche de polymère en surface des fils est observable en microscopie électronique à transmission (**Fig35 gauche**). Ce résultat est confirmé par une analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge (**Fig35 droite**).

Après transfert dans l'éthanol, le spectre IR montre les bandes caractéristiques du PVP à 1425 et 2885 cm^{-1} . La bande intense à 1644 cm^{-1} correspond aux liaisons C=O.

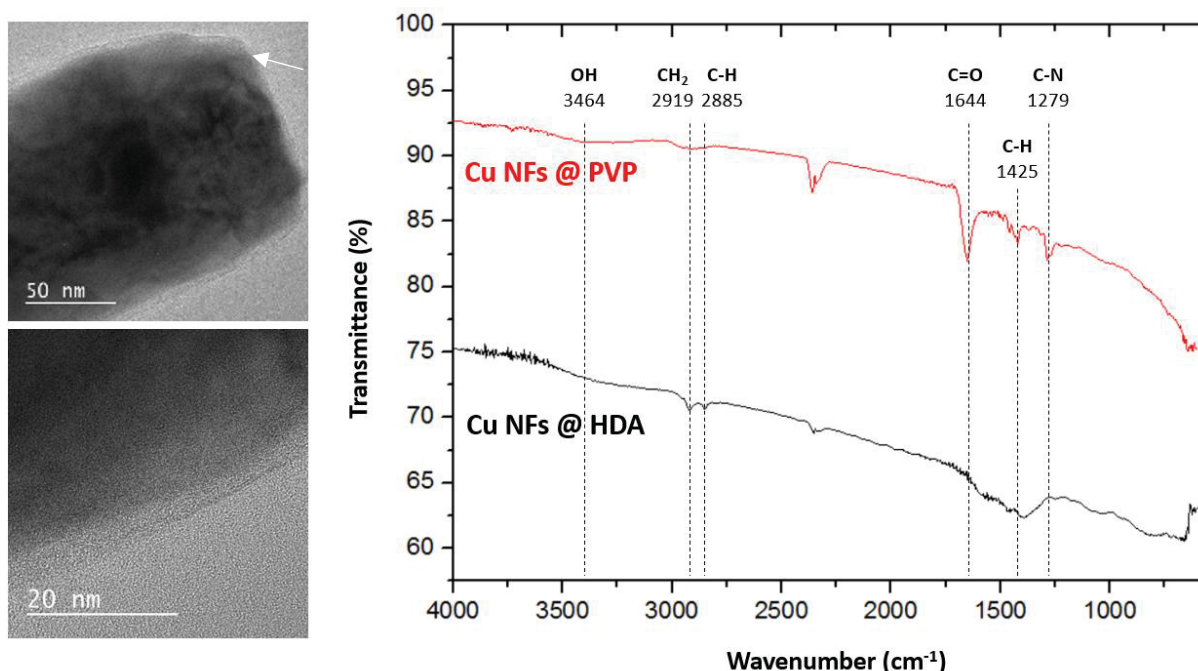


Figure 35 : A gauche, Micrographies HRMET d'un fil de cuivre entouré d'une fine couche de PVP. A droite, Spectres IR de Cu NFs sous forme de poudres, avant et après modification de surface par la PVP.

La surface des Cu NFs a également été caractérisée par spectroscopie des photoélectrons X (XPS). Cette technique permet de déterminer la nature des éléments à la surface des particules, mais aussi leur état d'oxydation. Nous rappelons que les analyses permettent de sonder une épaisseur maximum de 5 nm. La zone analysée est un disque de 400 μm de diamètre et de quelques nm d'épaisseur. Les analyses ont été effectuées à partir d'un dépôt goutte d'une suspension concentrée en Cu NFs sur une plaque d'indium. Les pics associés au cuivre (Cu 2p) et à l'oxygène (O 1s) ont été étudiés (**Fig36**).

Les pics associés aux liaisons Cu-Cu à 933 et 953 eV ne présentent pas d'épaule ou de déformation. Cependant, les analyses menées sur les pics de l'oxygène montrent la présence de traces d'oxydes en surface des fils (liaison Cu-O caractérisée par un pic à 530 eV).

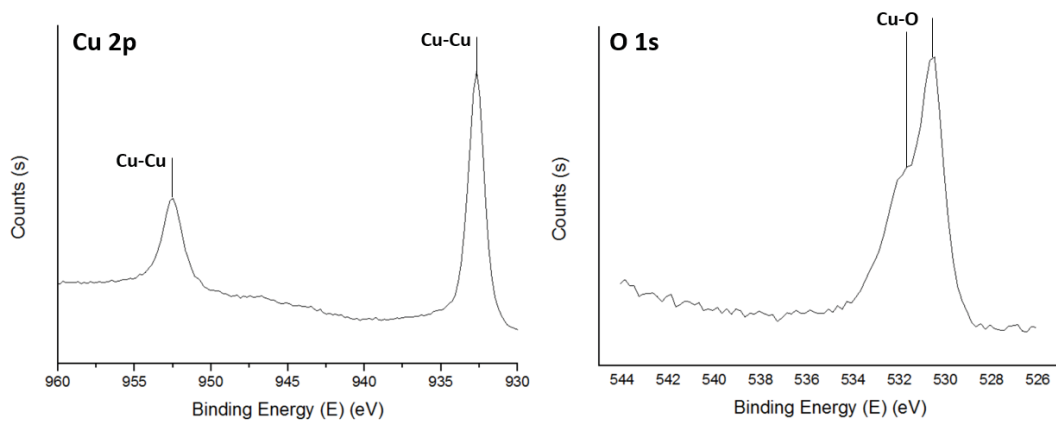


Figure 36 : Spectres XPS associés aux Cu NFs @ PVP (Protocole n°6).

C) Stabilité chimique et thermique des nanofils de cuivre

Les fils de cuivre stockés dans l'eau s'oxydent au cours du temps. L'oxyde qui se forme en solution sur les nanofils est le Cu_2O . L'oxydation des fils se fait par dissolution du dioxyde de carbone. Ce dernier modifie le pH du solvant et ainsi le potentiel oxydoréducteur de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ qui accélère la corrosion du cuivre. En milieu alcool, les fils ont une bien meilleure tenue même s'ils présentent des signes d'oxydation au bout de quelques mois tels qu'une augmentation de leur rugosité de surface. Les solvants où les nanofils se conservent le mieux sont le DMSO ou le DMF dans lequel la dissolution de l'oxygène est faible.

Déposés sur un substrat et stockés à l'air, à la lumière du jour, les Cu NFs de 180 nm de diamètre sont stables pendant plusieurs semaines (Fig37). Au bout de 4 mois de stockage, une légère rugosité est néanmoins visible en surface par microscopie électronique. Au bout de 18 mois, cette rugosité est plus marquée. L'augmentation de la rugosité peut être due à la présence d'oxyde de cuivre, même si celui-ci n'a pas été détecté par DRX.

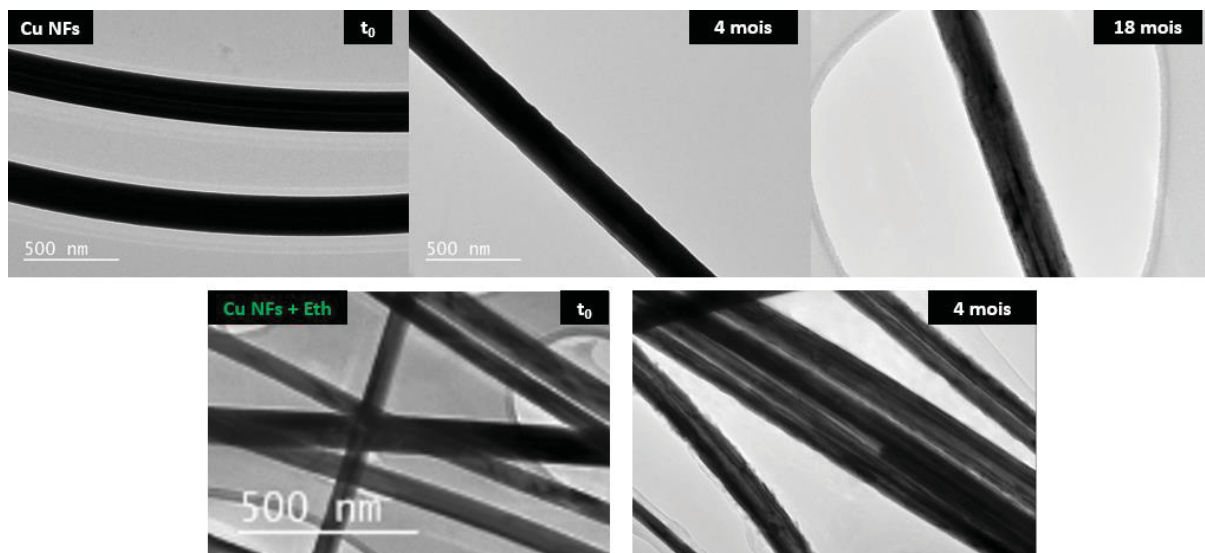


Figure 37 : Evolution de la morphologie des Cu NFs @ HDA au cours du temps (1^{ère} ligne : cas des fils de 180 nm de diamètre ; 2^{ème} ligne : cas des fils de 55 nm de diamètre).

Dans le cas des fils fins de 55 nm de diamètre, la durée de vie des fils est encore plus faible. Ils sont très sensibles à l'oxydation lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant (Fig37).

Des analyses thermogravimétriques ont été menées pour connaître la stabilité des fils sous stress thermique.

Les analyses ont été réalisées sur des poudres de Cu NFs (Fig38a). Deux traitements thermiques distincts ont été appliqués : un premier sous atmosphère inerte (Argon), un second à l'air, jusqu'à 800 °C, à raison d'une augmentation de la température de 10 °C par minute. Le but est de déterminer la stabilité thermique des fils de 180 nm de diamètre, et les transformations / transitions chimiques se produisant au cours du traitement thermique en combinant avec des analyses de diffraction des rayons X (Fig38b).

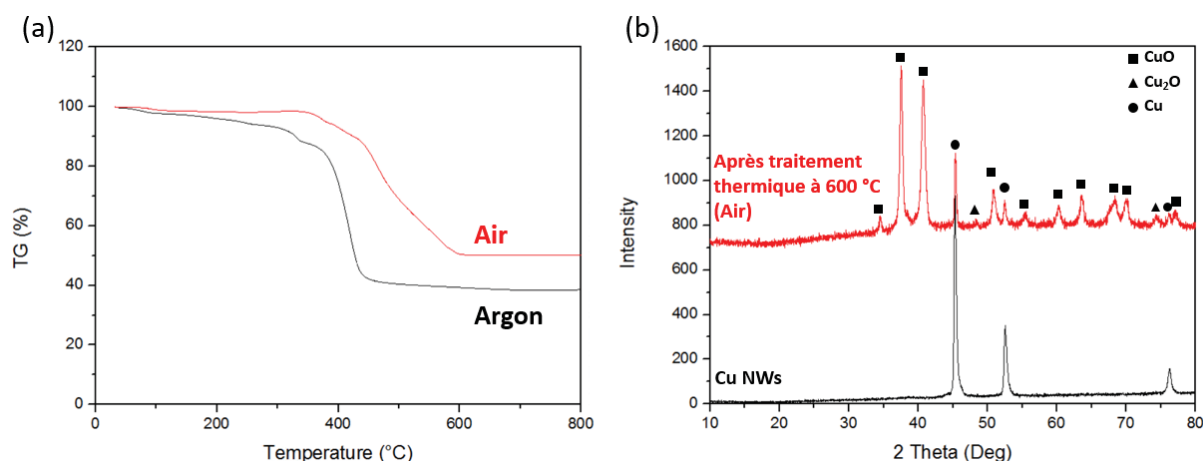


Figure 38 : (a) Thermogramme ATG des Cu NFs (Protocole n°6) (b) Diffractogramme des rayons X, avant et après traitement thermique à l'air à 600°C.

Au cours du traitement thermique, sous argon, trois pertes de masse sont observables : une première d'environ 7% à 60 °C qui correspondrait à l'évaporation du solvant. Une seconde de 6% autour de 325 °C qui correspond à l'élimination du polymère organique de surface. La dernière, de 49%, autour de 420 °C qui correspondrait à la température de sublimation des Cu NFs. La perte de masse totale est d'environ 62%. La partie des Cu NFs qui ne se sublime pas est liée aux agrégats de fils de cuivre, plus gros et donc moins vite altérés par la montée en température ou à la formation d'oxydes de cuivre.

La partie des fils qui ne se sublime pas est certainement protégée par la formation d'une couche de carbone formée lors de la combustion des organiques. A l'air, l'allure de la courbe est la même. Mais, elle est décalée vers la droite, ce qui signifie que la température de sublimation des fils est déplacée en raison de leur passivation par une couche d'oxydes. A 600°C, plusieurs oxydes sont formés comme le montre l'analyse par diffraction des rayons X : Cu₂O et CuO. La passivation, sous air, protège les fils et accroît leur stabilité thermique.

La perte de masse, à l'air, est moins importante, par rapport à celle observée sous argon, en raison de cette couche protectrice. Il serait intéressant de réaliser les mêmes analyses avec un prétraitement sous hydrogène

1.3 Conclusion

La synthèse de nanostructures à base de cuivre, stable et présentant une forte anisotropie, demeure un défi, à l'heure actuelle, dans l'industrie. Nous avons fait le choix de considérer tout d'abord la synthèse en milieu polyol, développée précédemment au laboratoire pour l'argent. La synthèse polyol s'est avant tout montrée particulièrement efficace pour fabriquer des microparticules d'oxyde de cuivre Cu₂O, creuses, crénelés en surface, une morphologie rarement rencontrée dans la littérature. Les particules de quelques µm de diamètre, sont composées de nombreuses cristallites en surface et, sont formées dans l'éthylène glycol, à 180 °C, en 1h. Avec cette constatation, et en nous basant sur la littérature, notre stratégie a été de tenter de réduire leur taille en modulant la concentration en précurseur dans le milieu réactionnel, le mode de chauffage, et la nature du polyol. En fonction des conditions expérimentales adoptées, une zoologie variée de particules nanométriques et micrométriques a été observée. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un chauffage assisté par micro-ondes, avec du propanediol. Ces conditions expérimentales permettent d'obtenir des particules, plutôt monodisperses, de dimension nanométrique (200 nm). Des questions demeurent sur leur mécanisme de formation et leurs propriétés. Il serait intéressant, à l'avenir, de déterminer leurs surfaces spécifiques et leurs performances catalytiques. Comme les particules de Cu₂O sont connues pour être très actives en catalyse pour activer la synthèse des quinazolines ou en photocatalyse pour activer la décomposition de l'eau sous UV,⁵⁹⁻⁶¹ il serait intéressant de poursuivre ces études pour évaluer leurs performances catalytiques en fonction de leur taille et leur forme.

Dans un deuxième temps, nous avons décidé de changer totalement le protocole et de développer une approche en milieu aqueux impliquant la réduction du cuivre par le glucose en présence d'HDA. Des Cu NFs de 180 nm de diamètre, pour des longueurs de plusieurs centaines de µm, ont été produits. L'ajout d'éthanol (entre 2,5 et 7,5 % en volume) dans le milieu réactionnel permet d'élaborer des fils plus fins (55 nm de diamètre).

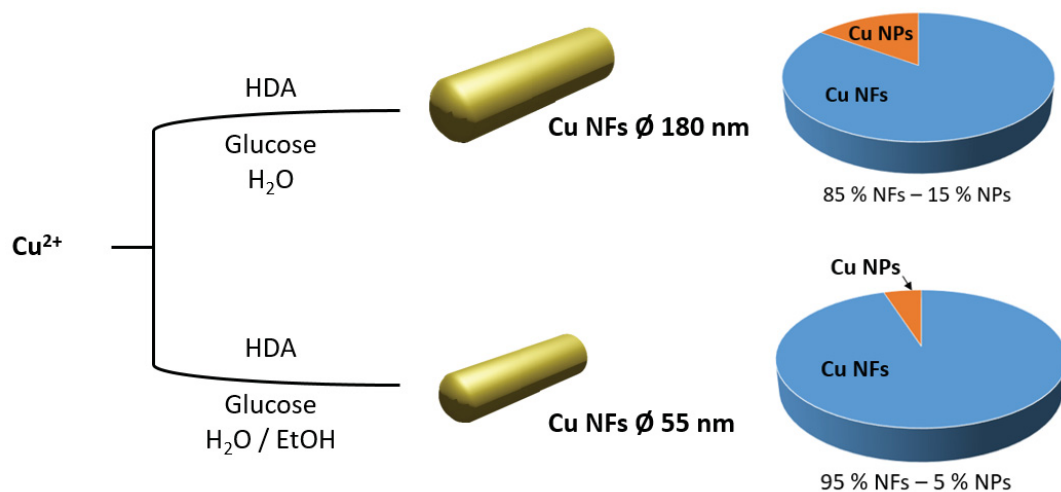


Figure 40 : Schéma récapitulatif des résultats obtenus pour la synthèse de Cu NFs par voie aqueuse.

Les analyses structurales et de surface ont montré que les fils étaient recouverts d'une très fine couche d'oxyde(s) ($< 5\text{nm}$). Les fils de 180 nm sont stables plusieurs mois lorsqu'ils sont stockés en solution ; les fils fins de 55 nm sont nettement moins stables. Ces derniers s'oxydent au bout de quelques semaines lorsqu'ils sont déposés sur un substrat.

Les analyses thermiques ont démontré que les fils de 180 nm de diamètre sont stables jusqu'à $420\text{ }^\circ\text{C}$ sous argon. En revanche, à l'air, ils sont convertis en nanosphères d'oxydes dès $300\text{ }^\circ\text{C}$. Dans les chapitres suivants, nous nous sommes donc intéressés à deux stratégies permettant d'améliorer la stabilité chimique et thermique des fils : (1) en les passivant (2) en les alliant à un autre métal pour former des nanostructures bimétalliques.

**Chapitre 2 : Première stratégie -
Passivation de nanofils de cuivre par
sulfuration contrôlée**

2.1 Etat de l'art : passivation de nanofils de cuivre

La passivation des NFs de cuivre est indispensable pour améliorer leur stabilité chimique, c'est-à-dire limiter leur oxydation pour conserver leurs propriétés physico-chimiques et pourquoi pas, faire émerger de nouvelles propriétés et applications.

Diverses stratégies de passivation des Cu NFs ont été étudiées (**Fig40 & 41**). Dans la grande majorité des cas, elles conduisent à la formation d'une coquille à la surface du fil de cuivre. Cependant, des systèmes coeur@coquilles peuvent également être obtenus en consommant une partie de la surface des NFs lors d'une étape d'oxydation ou de sulfuration. Cette étape conduit à une réduction du diamètre des fils de cuivre tout en les passivant. Ces stratégies ont en commun d'isoler le cuivre de l'oxygène de l'air et permettent de garantir une durée de vie élevée.

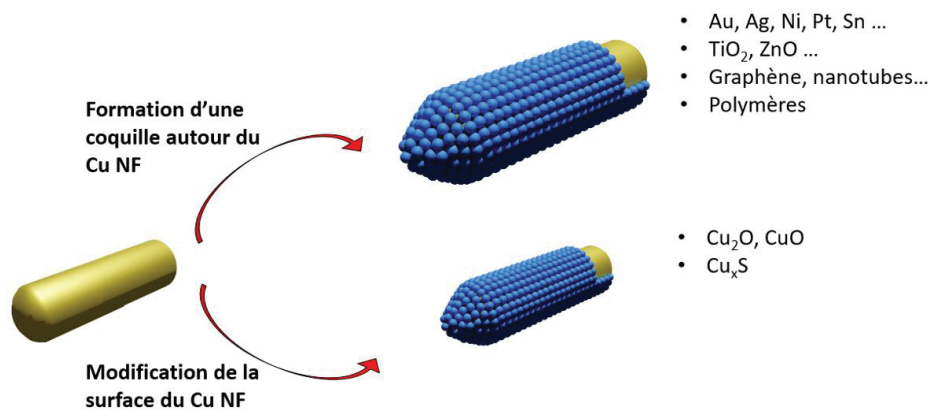


Figure 40 : Schéma des stratégies de passivation des Cu NFs.

Le schéma ci-dessous montre quelques exemples de stratégies de passivation développées dans la littérature.

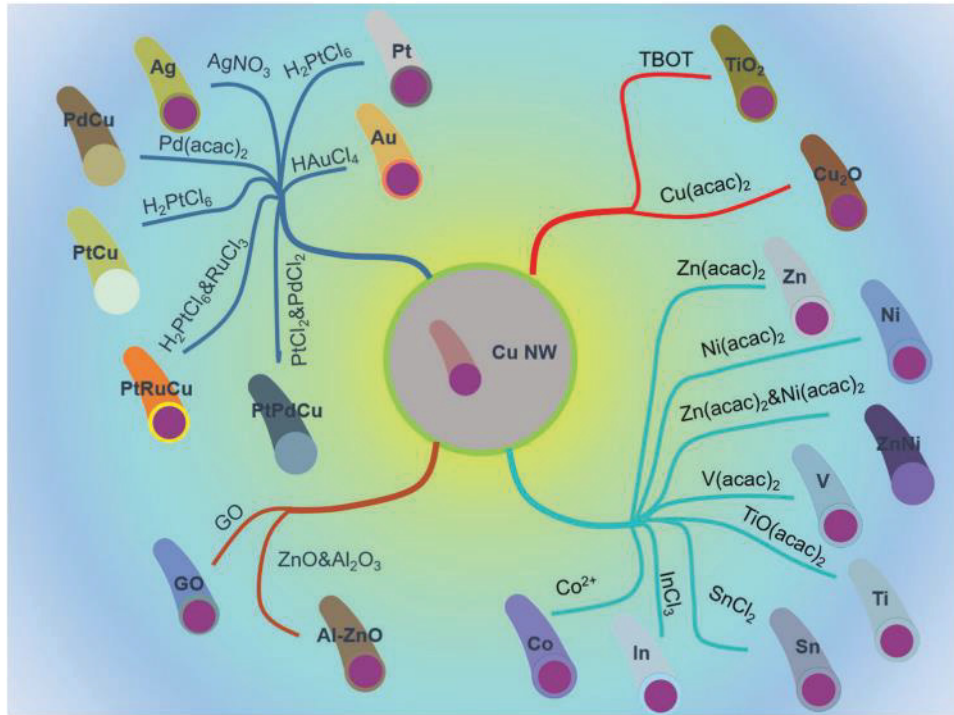


Figure 41 : Exemples de stratégies de passivation des Cu NFs de la littérature – composition de la coquille et nature du précurseur métallique utilisé pour former la coquille.¹⁸

Les fils de cuivre peuvent être enrobés (i) de composés à base de carbone, de polymères (ii) des coquilles métalliques ou (iii) de composés à base d'oxydes métalliques. Le **Tableau 8** permet d'avoir un aperçu des principaux composés utilisés et mentionne quelques applications des nanohétérostructures formées.

Tableau 8 : Propriétés et applications de Cu NFs passivés.

Type de coquille	Méthode(s) de dépôt	Avantage(s)	Application(s)
A base de carbone : graphène, oxyde de graphène, nanotubes de carbone.	CVD, ALD	. Performances mécaniques / électriques . Faible densité . Imperméabilité . Transparence . Stabilité thermique / chimique	. Electronique
Métalliques : Au, Ag, Ni, Pt ...	Chimie en solution, Electrochimie	. Nouvelles propriétés optiques . Excellente conductivité électrique . Guidage magnétique (Cu NFs@Ni) . Transparence . Stabilité chimique	. Electronique . Catalyse . Capteur
Oxydes métalliques : AZO (aluminum zinc oxide) , Al ₂ O ₃ , ZnO, TiO ₂ , Cu ₂ O	ALD, Chimie en solution	. Aucun impact sur la transmittance et la conductivité électrique . Performances photocatalytiques . Stabilité thermique / chimique	. Electronique . Catalyse
Polymères	Chimie en solution	. Bonne adhésion aux substrats . Stabilité thermique / chimique	. Electronique

Les stratégies de passivation des Cu NFs sont nombreuses ; les principales méthodes développées dans la littérature sont décrites succinctement dans la suite de ce chapitre.

2.1.1 Passivation par les matériaux carbonés

Former une fine couche de graphène à la surface de Cu NFs permet d'améliorer considérablement leur stabilité chimique (**Fig42**) En plus de sa conductivité élevée, le graphène est un matériau réducteur, ce qui permet de ralentir fortement la formation d'oxyde de cuivre. En outre, lorsque la couche de carbone déposée est fine (quelques nm), elle permet de conserver la bonne

conductivité des Cu NFs tout en maintenant leur transparence. Des méthodes variées ont été développées pour déposer une fine couche d'oxyde de graphène (GO) à la surface des Cu NFs. Les coquilles à base de matériaux carbonés sont, en général, formées par CVD ou dépôt de couches atomiques (ALD).

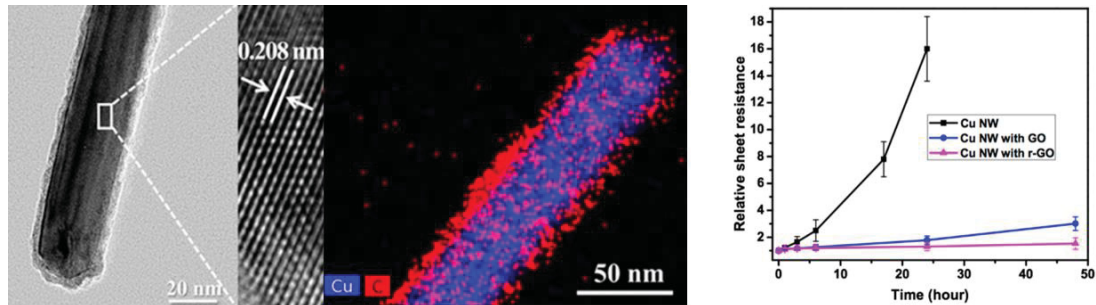


Figure 42 : Cliché MET et cartographie EDS de Cu NFs@graphène (CVD)⁶² - Evolution de la résistance de surface de films à base de Cu NFs (en solution), à 80°C, à l'air⁶³

L'encapsulation de nanoparticules de cuivre par des polymères tels que le poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-poly[(acrylate de tert-butyle)-*stat*-(acide acrylique)] a également été envisagée.⁶⁴ Outre l'accroissement de la stabilité chimique des Cu NFs, elle permet d'améliorer l'adhésion des fils à un substrat flexible tel que le PET.

2.2.2 Passivation par un métal

Des coquilles métalliques peuvent également être déposées autour des fils (Fig43). L'encapsulation de fils de cuivre, par exemple par de l'or, de l'argent ou du platine permet d'améliorer la stabilité du cuivre vis-à-vis de l'oxydation, et/ou de modifier leurs propriétés opto-électroniques. La transparence de réseaux de Cu NFs déposés sur un substrat de type verre et leurs propriétés électroniques peuvent être conservées si la couche métallique est suffisamment fine.

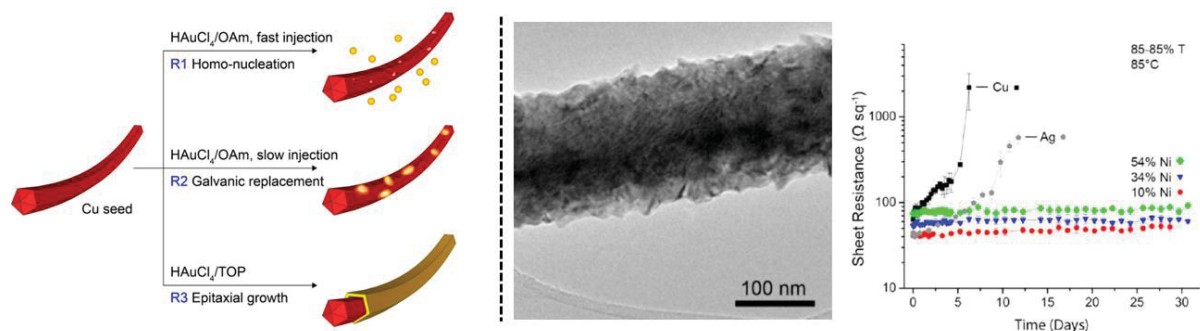


Figure 43 : Cartographie de fils Cu@Au formés par croissance ensemencée⁶⁵ (à gauche) Cliché MET de Cu@Ni et stabilité de films à base de Cu NFs@Ni à 85°C à l'air (à droite).⁶⁶

Les Cu NFs recouverts de divers métaux (Zn, Ni, Ti, V et Ag) montrent des performances optoélectroniques élevées ($51 \Omega^{-1}$ et 93 % de transmittance) et une bonne résistance à l'oxydation, y compris dans des conditions drastiques (haut taux d'humidité et température autour de 80°C).⁶⁷ L'équipe de B.Wiley de l'Université de Duke a particulièrement travaillé sur les approches permettant d'encapsuler les fils de cuivre par un autre métal de façon homogène. De très bons résultats ont été obtenus lors de l'encapsulation des fils par du nickel, car ce métal est très stable vis-à-vis de l'oxydation, et sa conductivité est assez élevée ($14,3 \cdot 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$).⁶⁸ Des réseaux de fils se sont trouvés être 1000 fois plus stables que les Cu NFs et 100 fois plus stables qu'un réseau de Ag Nfs.

Ces aspects seront développés de façon plus approfondie dans le chapitre 4.

2.2.3 Passivation par un semi-conducteur

Des coquilles à base d'oxydes métalliques transparents (ZnO , SnO_2 , InO , *etc.*) peuvent également être formées par voie sol-gel ou par ALD en surface de nanofils de cuivre. Les coquilles d'oxyde n'affectent pas, en général, les propriétés de transparence de réseaux de NFs. Des propriétés photocatalytiques peuvent émerger de nanohétérostructures Cu NF@semi-conducteur, par exemple, celles à base de Cu@TiO_2 . (Fig44)⁶⁹

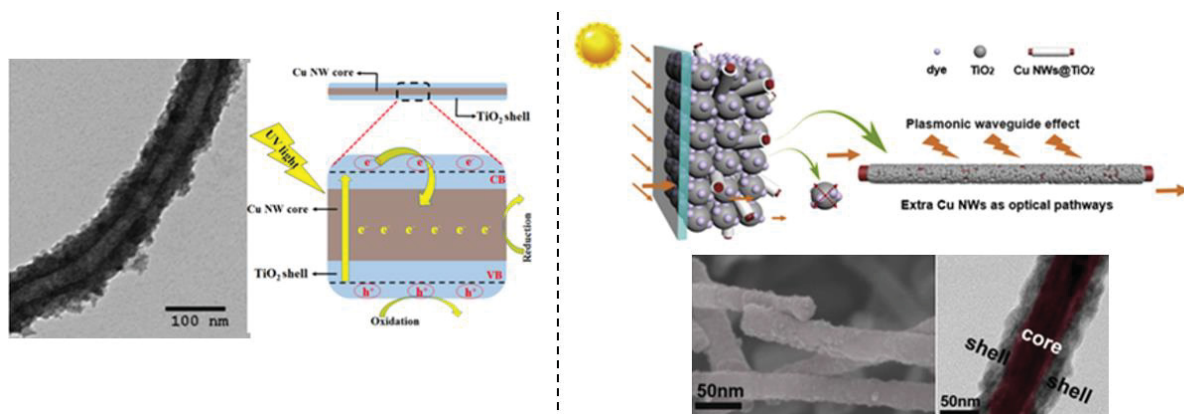


Figure 44 : Cliché MET de NFs Cu@TiO_2 et schéma du processus de photocatalyse de ces systèmes (à gauche).⁶⁹ Schéma de propagation de la lumière à travers une anode dopée avec des NFs Cu@TiO_2 (à droite).⁷⁰

La capacité des Cu NFs à s'oxyder rapidement permet d'obtenir des coeur@coquilles $\text{Cu@Cu}_2\text{O}$ NFs de façon contrôlée, montrant des propriétés photocatalytiques efficaces pour la dégradation de macromolécules organiques, comme la rhodamine B, l'orange de méthyle ou encore le bleu de méthylène, des colorants qui servent de modèles aux polluants organiques.⁷¹

Quelques rares articles évoquent la formation de coquilles à base de sulfure métallique autour de Cu NFs.⁷²⁻⁷⁴ Dans la partie suivante, nous présentons les principales approches répertoriées dans la littérature pour former des nanoparticules de sulfure de cuivre et celles permettant de déposer du sulfure de cuivre en surface de substrats de cuivre.

2.2.4 Cas de la passivation par le sulfure de cuivre

Les sulfures de cuivre sont des semi-conducteurs de type p pouvant être utilisés pour la collecte (panneau solaire) et le stockage d'énergie (batterie lithium-ion),⁷⁵ la catalyse,⁷⁶ la photocatalyse,⁷⁷ pour la fabrication d'électrodes^{78,79} ou de capteurs de gaz.⁸⁰ Plusieurs phases sulfurées Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$) existent (**Tab9**). Leur bande interdite est comprise entre 1,2 et 2,3 eV.

Tableau 9 : Caractéristiques des principales phases de sulfure de cuivre.

Nom	Formule	Structure cristalline	Densité	Bande interdite
				(eV)
Covellite	CuS	Hexagonale (T ambiante) Orthorhombique (<55K)	4,60 - 4,76	1,2 - 2,3
Anilite	$\text{Cu}_{1,7}\text{S}$	Orthorhombique	5,68	1,39
Digénite	$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	Hexagonale Trigonale Cubique	5,62	1,5
Djurleite	$\text{Cu}_{1,95}\text{S}$	Monoclinique	5,63	1,22
Chalcocite	Cu_2S	Monoclinique < 104 °C Hexagonale 104 < T < 436 °C Cubique > 436 °C	5,5 - 5,8	1,2 - 1,5

Les nanostructures sulfurées les plus étudiées dans la littérature sont les phases CuS et Cu_2S en raison de leur stabilité chimique.

La covellite (CuS), à l'état massif, possède une bande interdite à 2,5 eV. A l'échelle nanométrique, la valeur de cette bande interdite varie entre 1,2 et 2,3 eV en fonction de la taille des particules.⁸¹ Des plaquettes de CuS de taille variable ont, par exemple été produites par pyrolyse en spray.⁸¹ Leurs propriétés optiques ont été exploitées pour des applications de photosynthèse artificielle (**Fig45a**). Des sphères CuS micrométriques ont également été produites, par voie hydrothermale à partir de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et CuSO_4 à 180 °C⁸². Elles absorbent préférentiellement dans le visible et le proche infrarouge, ce qui présente un intérêt pour la conversion photothermique (**Fig45b**).

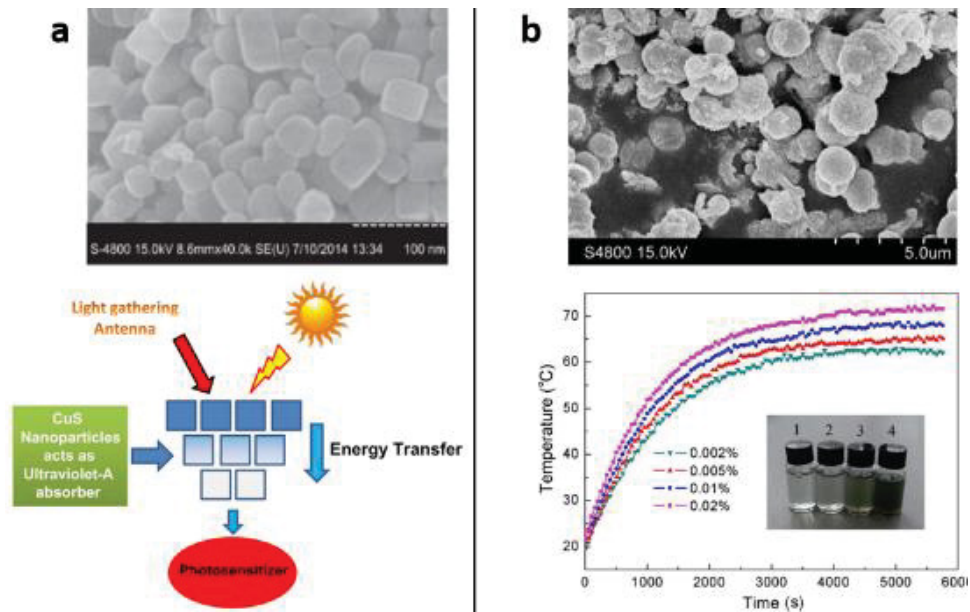


Figure 45 : a) Cliché MEB de nanoplaquettes de CuS et schéma du principe de photosynthèse artificielle utilisant ces plaquettes comme absorber UV⁸¹; b) Cliché MEB de CuS NPs et courbes de conversion photothermique de leur suspension.⁸²

L'autre composé sulfuré très étudié dans la littérature, à l'échelle nanométrique, est la chalcocite Cu_2S . Il existe deux phases stables : hexagonale (P63/mmc) et monoclinique (P21/C). Cette différence de cristallinité a un léger impact sur la valeur de la bande interdite.⁷⁷ Les nanoparticules Cu_2S peuvent être formées en solution⁷⁷, par voie électrochimique⁷⁸, par décomposition de complexes organométalliques⁸³ ou encore par des approches de chimie verte⁸⁴. Par exemple, des nanosphères de 10 – 30 nm de diamètre ont été produites par voie hydrothermale à partir de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en présence de NH_3 , à 200 °C, en autoclave. Ces sphères présentent des propriétés catalytiques intéressantes pour dégrader des molécules comme le bleu de méthylène. (Fig46).

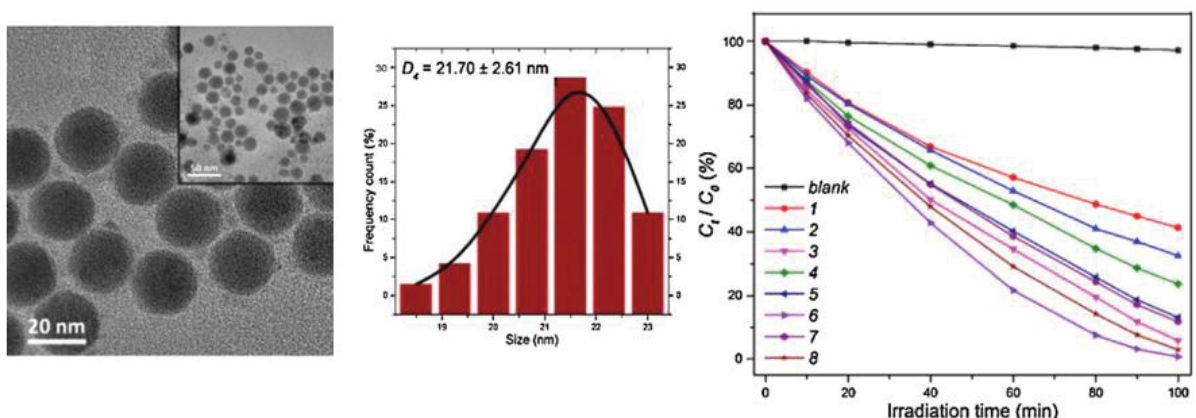


Figure 46 : Distribution en taille, cliché MET de nanosphères Cu_2S et courbe de dégradation du bleu de méthylène sous irradiation en présence de Cu_2S NPs.⁷⁷

L'électrochimie permet également d'obtenir des nanoparticules sphériques de Cu_2S , de 40 nm, environ à température ambiante à partir d'un électrolyte à base de thio-urée, CuCl_2 et NaCl (0,9 – 1,2 V).⁷⁸ Ces nanoparticules ont été utilisées pour la fabrication de panneaux solaires.

Enfin, des plaquettes Cu_2S de 40 nm de diamètre pour une épaisseur relative de 5 nm ont été produites par décomposition d'un précurseur organométallique CuSC_4H_9 . Ces objets ont permis la fabrication de dispositifs électroniques ou optoélectroniques performants.⁸³

Si un certain nombre d'études a été mené pour élaborer des nanostructures de CuS et Cu_2S , assez peu d'articles explorent la possibilité de former une couche de Cu_2S à la surface de nanoparticules de cuivre. A notre connaissance, seules deux études ont été menées : la première a consisté à former une couche Cu_2S à la surface d'un substrat massif de cuivre⁷³ et la seconde à convertir des fils de cuivre en nanotubes de Cu_2S ⁷².

Dans la 1^{ère} étude, une plaque de cuivre de quelques mm, polie et nettoyée, est plongée successivement dans des bains de Na_2S (1M) pendant 5 min, puis de HCl (1M) pendant 40 min. En résulte une couche d'environ 100 nm, à la surface du substrat cuivre, identifiée par diffraction des rayons X comme étant un mélange de Cu_2S et d'oxydes CuO et Cu_2O (**Fig47**).

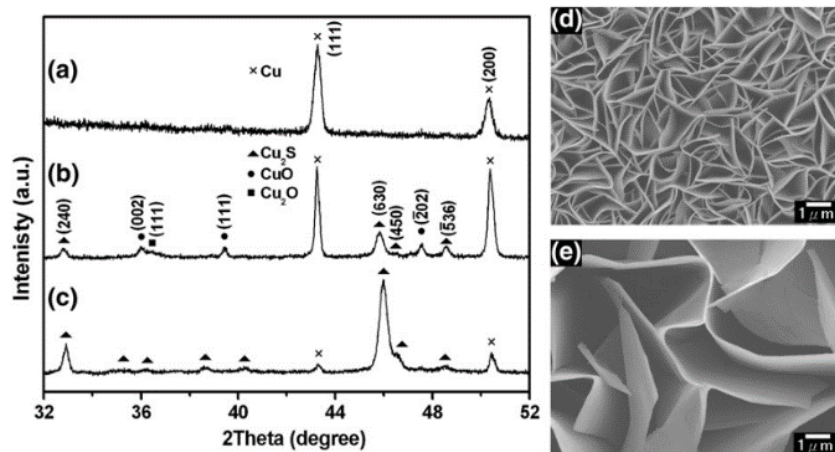


Figure 47 : (a) Diffractogrammes X d'un substrat de cuivre, (b) après 5 min (c) après 40 min de traitement par Na_2S et HCl . (d-e) Micrographie MEB du substrat après traitement.⁷³

La 2^{nde} étude a permis de convertir des Cu NFs en nanotubes de Cu_2S , en solution aqueuse, en présence de thiocarbamide $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, à 90°C pendant 10 h.⁷² La formation des nanotubes résulte du phénomène de Kirkendall au cours duquel le cuivre est progressivement consommé pour former une nanostructure allongée Cu_2S (**Fig48**).

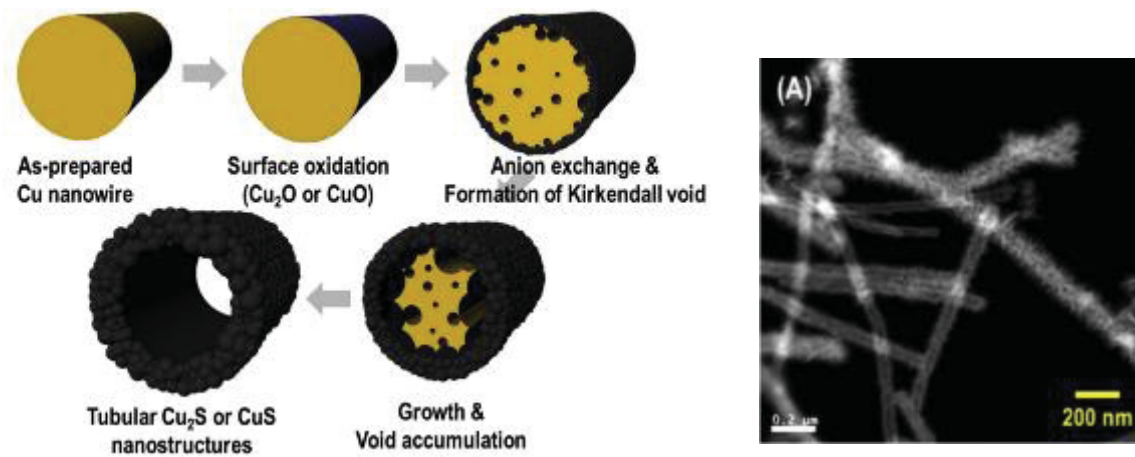


Figure 48 : Micrographie et schéma de principe de formation de nanotubes Cu_2S , par effet Kirkendall, à partir de Cu NFs.⁷²

Cette analyse bibliographique nous a permis de constater qu'il existe peu d'approches de passivation des Cu NFs par un sulfure de cuivre. L'étude des deux derniers articles présentés nous a permis de proposer un protocole pour passiver la surface des Cu NFs par un sulfure afin d'améliorer leur stabilité chimique et thermique.

2.2 Résultats : passivation de nanofils de cuivre par sulfuration contrôlée

2.2.1 Passivation des nanofils de cuivre par sulfuration contrôlée

A) Conversion de nanofils de cuivre en nanotube de sulfure de cuivre

Nous nous sommes inspirés du protocole de Nien et *al.*⁷³ où des plaques de cuivre sont plongées successivement dans des bains concentrés de HCl et Na₂S 1M pour passiver les Cu NFs. Nous avons adapté ce protocole, où Cu_xS est formé à température ambiante, mais avec des concentrations en précurseurs plus faibles en raison de la très grande surface spécifique des Cu NFs. Cette méthode est développée sur les Cu NFs de 180 nm de diamètre, et sera, en fin d'étude, étudiée pour des fils plus fins de 55 nm.

Protocole n°9

Dans un ballon de 100 mL, 40 mL d'une solution aqueuse de Na₂S (0,5 mM) dans l'eau déionisée sont agités pendant 5 min. 10 mL de suspension de Cu NFs ([Cu NFs] = 1,5 mg.mL⁻¹ – [Cu] = 2,36 mM) stabilisés par du PVP sont ensuite ajoutés à la solution. Après 5 min d'homogénéisation du milieu sous agitation, 4 mL d'une solution de HCl (5 mM) sont ajoutés. La solution est agitée à environ 300 rpm pendant 55 min à température ambiante. Les particules sont ensuite lavées à l'eau déionisée par 4 cycles de centrifugation redispersion (1500 rpm – 10 min). Les nanoparticules sont ensuite redispersées dans l'eau déionisée.

Dans ces conditions expérimentales, la solution de Cu NFs initialement rouge devient progressivement noire avec des reflets jaunes après addition d'HCl. L'aspect « satiné » de la solution, caractéristique des suspensions de nanostructures anisotropes en solution, est conservé en fin de réaction. Cette observation suggère que leur morphologie est préservée lors du traitement de surface.

En adoptant le protocole n°9, en présence de [Na₂S] = 0,5 mM et [HCl] / [Na₂S] = 1, les Cu NFs (∅ 180 nm – L > 50 μm) sont passivés de façon uniforme et homogène. Les analyses combinées de MET et d'EDX montrent que les fils sont convertis en nanotubes d'une épaisseur d'environ 30 nm pour un diamètre de 230 nm. Cette augmentation du diamètre semble indiquer que la croissance de la phase sulfurée progresse vers l'extérieur des fils. (Fig49). La phase semble bien cristallisée. La diffraction électronique nous a permis d'identifier la structure Cu_{1,8}S cubique, Fm-3m, avec un paramètre de maille a = 5,564 Å.

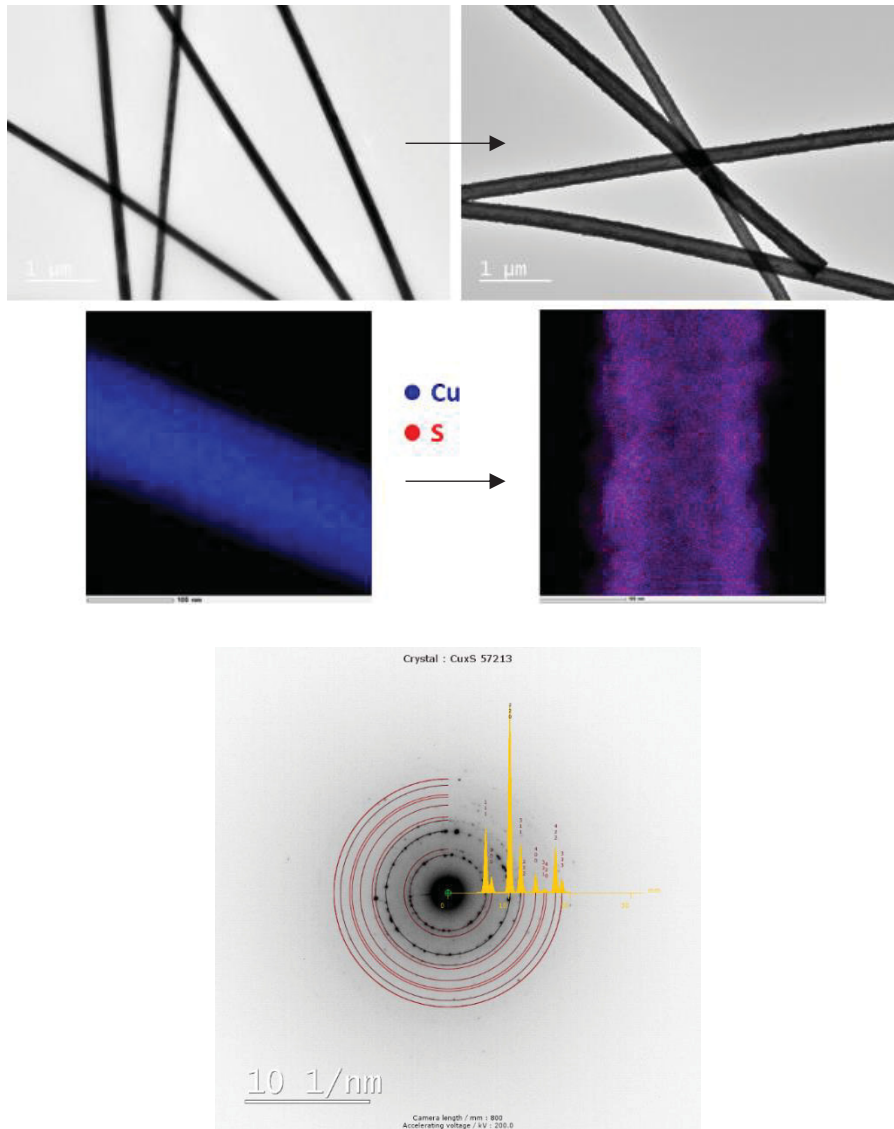


Figure 49 : Micrographies et cartographie EDX de fils de cuivre avant (à droite) et après passivation (à gauche), cliché de diffraction électronique d'un Cu NF passivé.

La **Figure 50** montre le spectre d'absorption des solutions colloïdales de Cu NFs de 180 nm de diamètre, avant et après passivation, ainsi que le cliché de diffraction de RX des échantillons correspondants. Après passivation, la bande UV spécifique des Cu NFs est décalée vers le bleu. Cette large bande est caractéristique de sulfures de cuivre.⁷⁷

Le diffractogramme X montre que les fils de cuivre sont convertis en sulfure de cuivre. L'analyse du diffractogramme confirme la formation de la phase $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ observée par diffraction électronique.

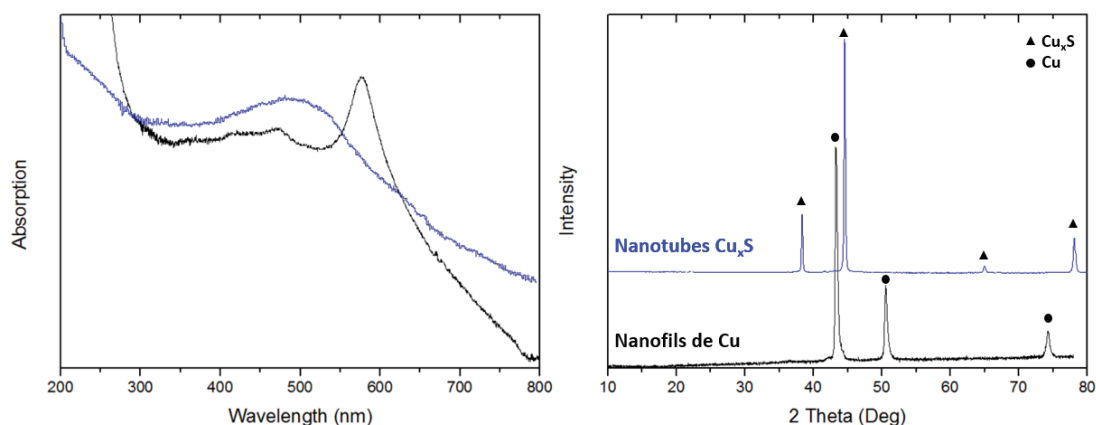


Figure 50 : Spectres d'absorption UV-vis et diffractogramme X des fils de cuivre avant (noir) / après passivation (bleu).

L'ensemble de ces analyses suggère que les fils de cuivre, de 180 nm de diamètre, ont été entièrement convertis en nanotubes de sulfure de cuivre dans les conditions expérimentales du protocole n°9 (Fig51). L'épaisseur des parois des tubes est d'environ 30 nm (EDX Fig49).

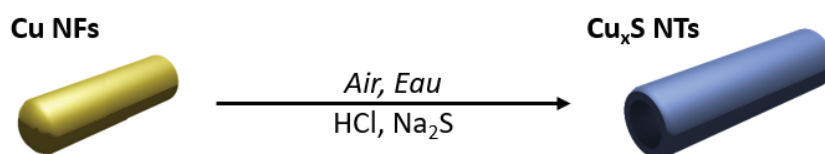


Figure 51 : Schéma illustrant la conversion de Cu NFs en nanotubes Cu_xS en adoptant les conditions expérimentales du protocole n°9.

Afin de comprendre le mécanisme de formation des nanotubes, l'évolution du pH de la solution colloïdale a été suivie lors du processus de passivation (Fig52).

Après addition de HCl dans le milieu réactionnel (Na_2S et nanofils), le pH est de 3,5. Il croît jusqu'à 6,5 pendant une heure, en raison de la formation progressive d' H_2S et de CO_2 dans le milieu réactionnel. Au bout d'une heure, le pH augmente de façon plus importante en raison d'une accumulation de H_2S dans la solution. Les équations 13 et 14 montrent qu' H_2S est produit à partir du soufre issu de Na_2S d'une part, et de l'hydrogène de HCl et de H_2O d'autre part. La quantité de H^+ en solution diminue avec la formation de $H_2S_{(g)}$, ce qui explique la remontée progressive du pH.

La présence de H_2S a été mise en évidence en réalisant un balayage de l'atmosphère du milieu réactionnel sous argon. En introduisant les vapeurs dégagées dans une solution aqueuse contenant un précurseur d'argent, un changement de couleur caractéristique de la formation de sulfure d'argent est observé. A l'aide de ce montage, nous avons observé que la solution du précurseur d'argent, initialement incolore, vire au jaune en présence d' H_2S . Au début de la réaction, la coloration jaune est faible. Mais, elle s'intensifie considérablement au bout d'une heure. Ce protocole doit donc, nécessairement, être réalisé sous hotte pour éviter toute inhalation de H_2S hautement toxique.

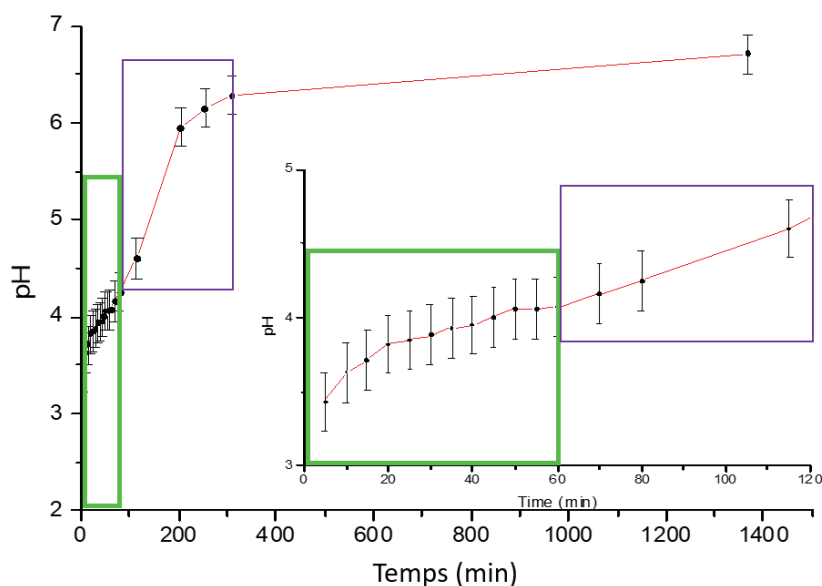
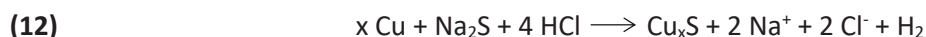


Figure 52 : Evolution du pH au cours du temps lors de la passivation des Cu NFs.

Compte tenu de l'ensemble de ces observations, et de quelques expériences de contrôle, voici le mécanisme que nous proposons pour expliquer la transformation des Cu NFs en nanotubes de sulfure de cuivre.

Aucune réaction n'est observable lorsque les Cu NFs sont en présence de Na_2S et en absence de HCl en solution.

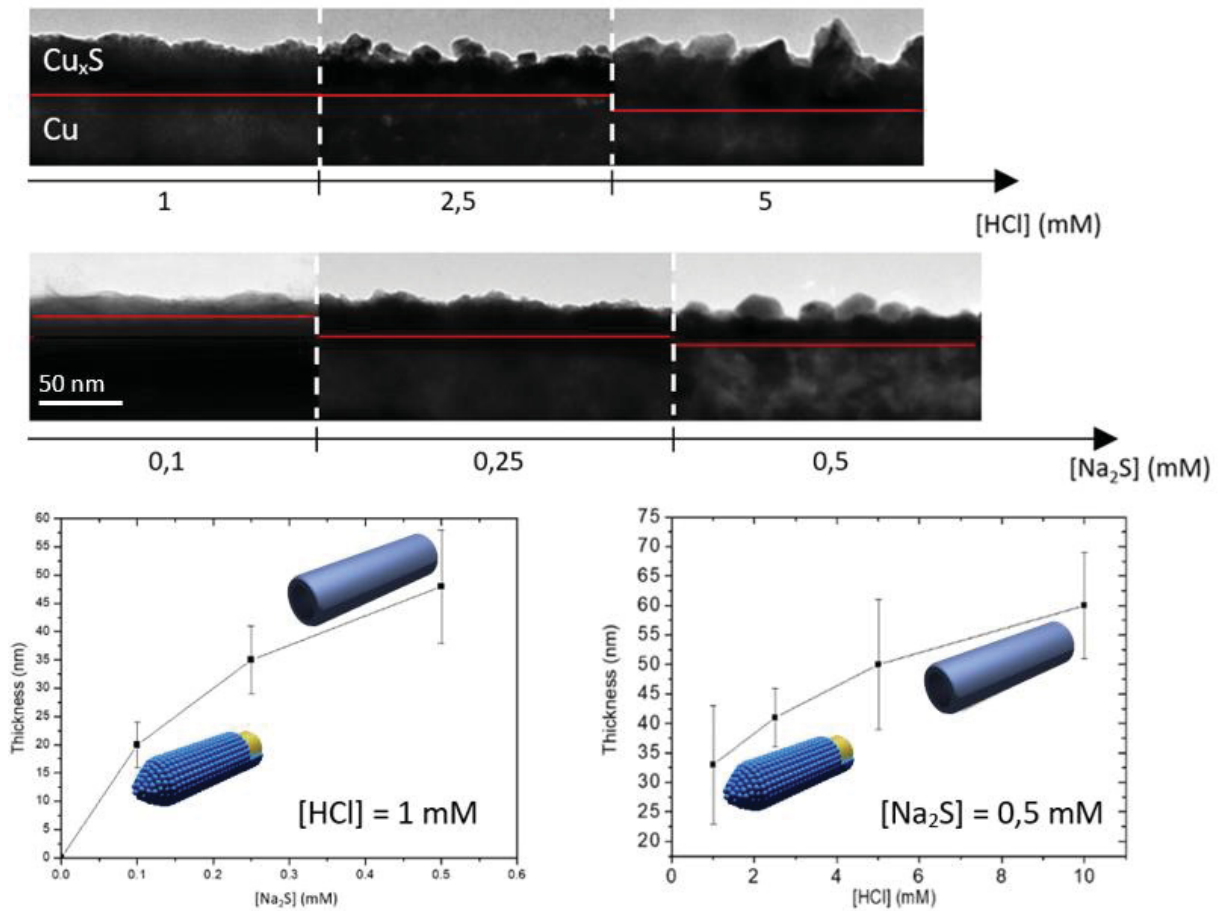
Après ajout de HCl dans une solution qui contient les fils et Na_2S , le pH de la solution diminue progressivement de 5,7 à 3,5 en quelques secondes. Les fils sont partiellement oxydés par HCl ce qui induit la formation de fils rugueux. Ce processus favorise la formation des phases Cu_xS selon les réactions suivantes.



B) Impact des concentrations en précurseurs sur la sulfuration

Dans le but de limiter la consommation du fil métallique et favoriser la formation de structures cœur@coquille, nous avons fait varier les concentrations en HCl et Na₂S du protocole n°9.

Une première série d'expériences a été menée, où [HCl] = 1 mM et [Na₂S] = 0,1 ; 0,25 ou 0,5 mM, pour comprendre l'impact de [Na₂S] sur la formation de la couche sulfurée. Une seconde série d'expériences où [Na₂S] est fixée à 0,5 mM et [HCl] = 2,5 ; 5 ou 10 mM nous a permis de comprendre l'effet de [HCl] sur la structure de la couche sulfurée ([Fig53](#)).



Plus la concentration en HCl introduite dans le milieu réactionnel est élevée, plus le fil est consommé et plus les parois des tubes Cu_xS sont épaisses ([Fig53](#)). Leur épaisseur atteint un maximum autour de 60 nm pour une concentration en HCl de 10 mM et de Na₂S de 0,5 mM. Aux faibles concentrations de HCl, le fil n'est pas complètement consommé et une couche de passivation se forme en surface.

Une variation de la concentration en Na₂S dans le milieu réactionnel a également une influence sur la déformation de la couche sulfurée. Plus la concentration en Na₂S est importante, plus la couche de sulfure de cuivre est rugueuse. Une couche d'environ 20 nm, discontinue, est obtenue pour [Na₂S] = [HCl] = 0,1 mM alors qu'une couche d'environ 45 nm est formée pour [Na₂S] = [HCl] = 0,5 mM. Une

analyse par diffraction des rayons X des différents échantillons nous a permis de déterminer dans quelles conditions expérimentales les Cu NFs n'étaient pas entièrement convertis en nanotubes.

Les diffractogrammes X des Cu NFs passivés dans des conditions « douces » montrent que le fil de cuivre est préservé et que la couche sulfurée formée en surface est multiphasique (**Fig54**). Sa composition est fonction des concentrations en précurseurs.

Pour $[HCl] = 2,5 \text{ mM}$ et $[Na_2S] = 0,25 \text{ mM}$ (courbe rouge **Fig54**), les phases majoritaires sont Cu_2S et $Cu_{1,8}S$. Des nanostructures coeur@coquille sont formées.

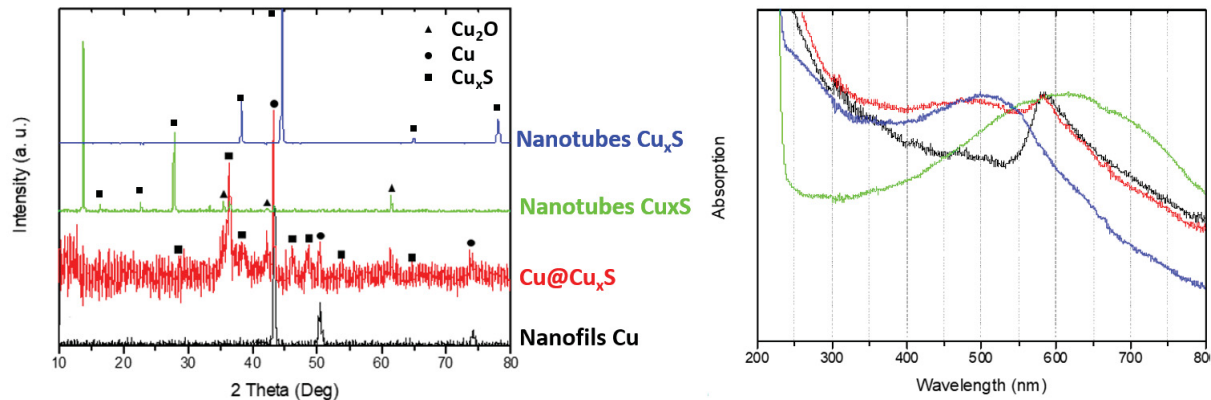


Figure 54 : Diffractogrammes X des fils de cuivre passivés pour différentes concentrations en précurseurs (à gauche) - Spectres d'absorption UV-vis de fils de cuivre (noir) Cu@Cu_xS (rouge) et nanotubes Cu_xS (bleu et vert) (à droite).

Pour des concentrations plus élevées en précurseurs, la phase $Cu_{1,7}S$ est formée ainsi que de l'oxyde de cuivre Cu_2O . La phase oxyde est, cependant, minoritaire par rapport aux phases sulfurées (courbes verte et bleue **Fig54**)

Pour $[HCl] > 2,5 \text{ mM}$ et $[Na_2S] > 0,25 \text{ mM}$, le cuivre est totalement consommé et des tubes creux sont formés.

Les propriétés d'absorption optiques de certaines de ces suspensions colloïdales ont été mesurées (**Fig43**). Avant passivation, les Cu NFs se caractérisent par une bande d'absorption à 580 nm (spectre noir). A faibles concentrations en précurseurs $[Na_2S] = [HCl] = 0,1 \text{ mM}$ (spectre rouge), deux bandes d'absorption sont visibles : la bande associée aux Cu NFs ainsi qu'une bande à 500 nm associée aux sulfures de cuivre. A concentrations plus élevées en $[Na_2S] = [HCl] = 0,5 \text{ mM}$, lorsque les nanotubes sont formés, seule la bande associée au sulfure de cuivre est visible à 510 nm.

Dans certaines conditions expérimentales, pour $[HCl] \gg [Na_2S]$ par exemple, une large bande à 650 nm environ est observable. L'origine de cette bande est encore inconnue.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il est possible de contrôler l'épaisseur, la rugosité et la composition de la couche sulfurée en faisant varier les concentrations en précurseur dans le milieu réactionnel. A faibles concentrations en HCl et Na_2S des structures coeur@coquille sont formées alors qu'à plus fortes concentrations en précurseur, les NFs sont convertis en nanotubes (**Fig55**).

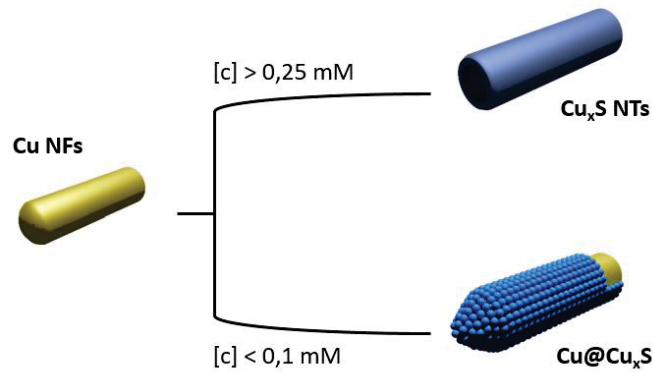


Figure 55 : Schéma illustrant l'impact de la concentration en précurseurs sur la morphologie des objets formés.

2.2.2 Conversion de nanofils de cuivre en structures cœur@coquille

A) Impact d'une atmosphère inerte sur la sulfuration

Dans le but de limiter la formation d'oxyde de cuivre lors de l'étape de passivation, nous avons mené une série d'expériences sous atmosphère inerte. Nous avons observé que le processus de passivation, sous argon, conduit à la formation de cristallites de sulfure de cuivre, de très petites tailles, en surface des fils. (Fig56).

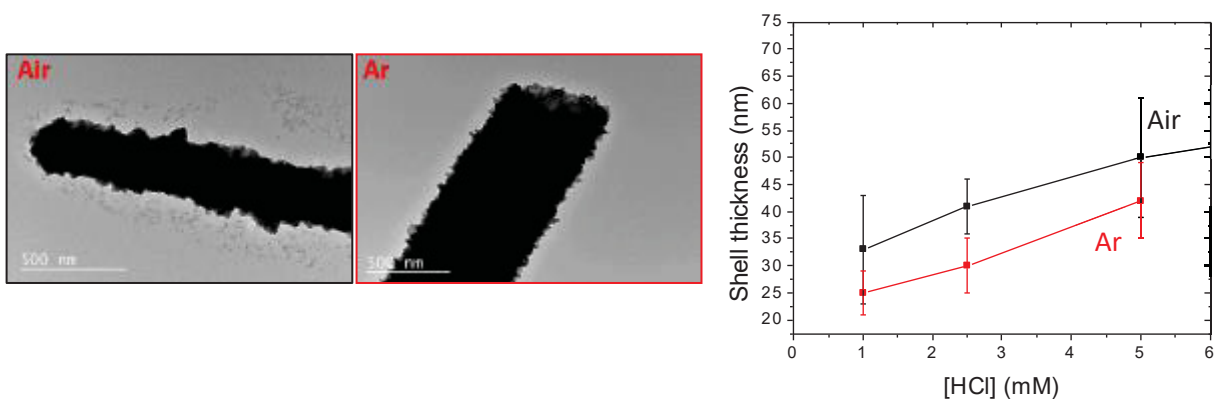


Figure 56 : Clichés MET de fils de cuivre passivés à l'air et sous argon ([HCl] / [Na₂S] = 1 - [Na₂S] = 0,5 mM) (à gauche) Variations de l'épaisseur de la coquille Cu_xS déterminée par analyse des clichés MET en fonction de la concentration en HCl dans le milieu réactionnel (à droite).

Protocole n°10 :

Dans un ballon de 100 mL, 40 mL d'une solution aqueuse de Na₂S (0,5 mM) dans l'eau déionisée désaérée par bullage à l'argon sont agitées pendant 5 min grâce à un barreau aimanté. 10 mL de suspension de Cu NFs ([Cu NFs] = 1,5 mg.mL⁻¹ – [Cu] = 2,36 mM) stabilisés par du PVP et bullé argon

sont ensuite ajoutés à la solution. Après 5 min d'homogénéisation du milieu sous agitation, 4 mL d'une solution de HCl (5 mM) sont ajoutés. La solution est agitée à environ 300 rpm pendant 55 min à température ambiante toujours sous atmosphère inerte. Les particules sont ensuite lavées à l'eau déionisée par 4 cycles de centrifugation redispersion (1500 rpm – 10 min). Les nanoparticules sont ensuite redispersées dans l'eau déionisée.

Pour une concentration $[HCl] / [Na_2S] = 1$ et $[Na_2S] = 0,5$ mM, sous atmosphère inerte, les fils se recouvrent de cristallites de sulfure de cuivre de taille inférieure à 5 nm. La coquille Cu_xS est nettement plus fine que celle observée lors de la passivation à l'air.

En jouant sur les rapports de concentration entre les précurseurs, des coquilles fines et lisses peuvent être obtenues : $[HCl] = 1$ mM / $[Na_2S] = 0,25$ mM et $[HCl] = 2,5$ mM / $[Na_2S] = 0,5$ mM. L'impact de l'atmosphère sur la sulfuration des Cu NFs dans ces conditions de traitement a été évalué par étude des clichés de microscopie MET et diffraction des rayons X (Fig57).

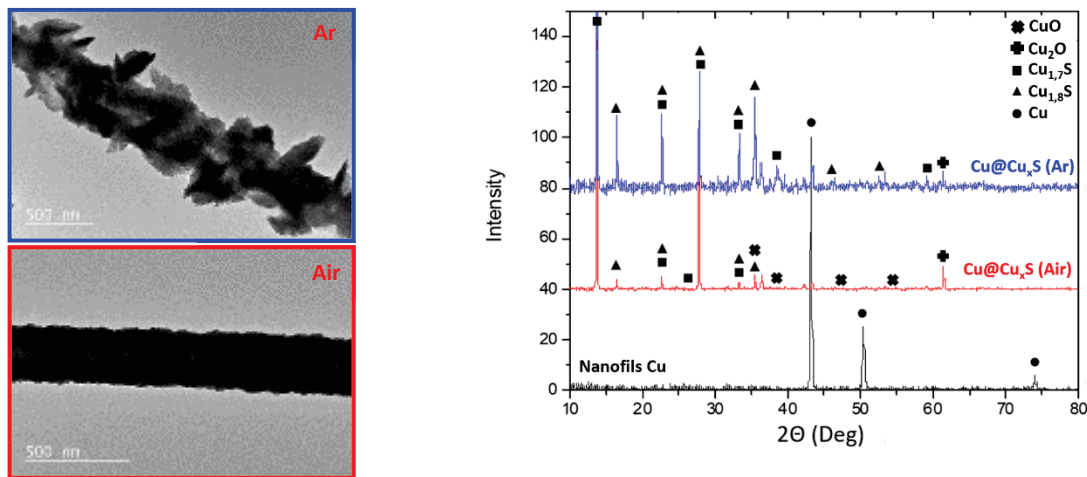


Figure 57 : Clichés MET et diffractogrammes X de Cu NFs passivés à l'air et sous Ar ($[Na_2S] / [HCl] = 2$; $[Na_2S] = 0,5$ mM).

Pour un rapport de concentration $[HCl] / [Na_2S]$ égal à 1/2, la passivation des fils de cuivre sous argon donne naissance à des cristallites de sulfure de cuivre très petites et allongées (< 3 nm), mais la couche sulfurée est très irrégulière (Fig57). Cette morphologie atypique n'a été obtenue que dans ces conditions expérimentales. La formation de ces cristallites allongés pourrait ainsi être due à une sulfuration de l'oxyde de cuivre plutôt qu'à celle du métal.

B) Impact du solvant sur la sulfuration

Une série d'expériences de passivation utilisant l'éthanol à la place de l'eau déionisée, sous atmosphère inerte, a également été menée dans le but de contrôler plus finement l'épaisseur de la coquille (Fig58).

Protocole n°11 :

Des Cu NFs ont été passivés en surface pour former des nanostructures Cu@Cu_xS dans l'éthanol. Dans un ballon de 100 mL, 40 mL d'une solution de Na₂S (0,25 mM) dans l'éthanol sont agités pendant 20 min sous argon. 10 mL de suspension de Cu NFs ([Cu NFs] = 1,5 mg.mL⁻¹ – [Cu] = 2,36 mM) stabilisés par du PVP dans l'éthanol sont ensuite ajoutés à la solution. Après 5 min d'homogénéisation du milieu, 0,1 mL d'une solution de HCl (100 mM) sont ajoutés ainsi que 4,9 mL d'éthanol. La solution est agitée à environ 300 rpm pendant 55 min, à température ambiante sous atmosphère inerte (Ar). Les particules sont ensuite lavées à l'eau déionisée par 4 cycles de centrifugation (1500 rpm – 10 min).

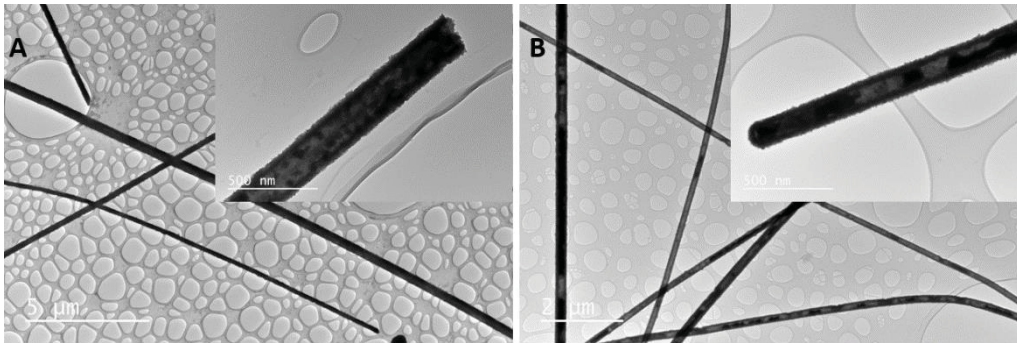


Figure 58 : Clichés MET de fils de cuivre passivés dans l'éthanol sous Ar – [Na₂S] / [HCl] = 1 - a) [Na₂S] = 0,5 ; b) 0,25 mM.

En milieu alcool, sous argon, la cinétique de formation de la couche sulfurée est plus lente que dans l'eau, la réaction étant basée sur l'oxydation des Cu NFs. Les cristallites de sulfure de cuivre sont donc globalement plus petites que celles formées en milieu aqueux. La couche de sulfure en surface des fils de cuivre apparaît nettement moins rugueuse et plus régulière dans l'éthanol que dans l'eau.

A travers l'ensemble de ces expériences menées, les meilleurs résultats pour encapsuler les fils par une couche homogène de sulfure de cuivre ont été obtenus en utilisant de faibles concentrations en précurseurs ([HCl] / [Na₂S] = 1 ; [Na₂S] = 0,25 mM), dans l'éthanol et sous argon.

La coquille est continue sur l'ensemble de la surface du fil. Son épaisseur est d'environ 30 nm (**Fig59&60**) et peut être modulée en jouant sur la concentration en précurseurs.

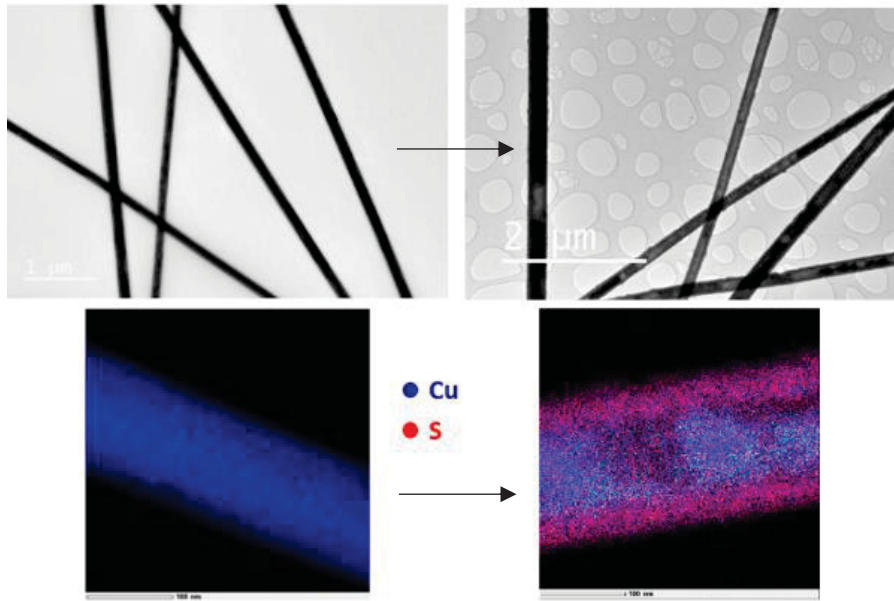


Figure 59 : Images MET et cartographie EDS des Cu NFs (à gauche) et des Cu NFs passivés (à droite).

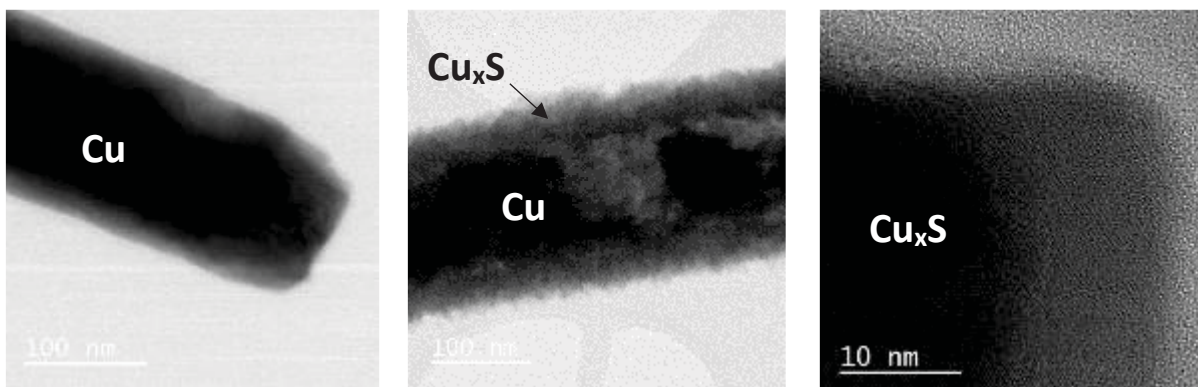


Figure 60 : Micrographies des fils de Cu NFs avant (à gauche) et après passivation (au centre). Cliché d'une cristallite de sulfure de cuivre formé en surface du fil (à droite).

Protocole n°12

Dans un ballon de 500 mL, 200 mL d'une solution de Na_2S (0,25 mM) dans l'éthanol sont agités pendant 20 min sous argon. 40 mL de suspension de Cu NFs ($[\text{Cu NFs}] = 1,5 \text{ mg.mL}^{-1} - [\text{Cu}] = 2,36 \text{ mM}$) stabilisés par du PVP dans l'éthanol sont ensuite ajoutés à la solution. Après 5 min d'homogénéisation du milieu, 1 mL d'une solution de HCl (5 mM) sont ajoutés ainsi que 19 mL d'éthanol. La solution est agitée à environ 300 rpm pendant 55 min, à température ambiante sous atmosphère inerte (Ar). Les particules sont ensuite lavées à l'eau déionisée par 4 cycles de centrifugation (1500 rpm – 10 min).

Ainsi, à partir de fils de cuivre de 180 nm, il est, par exemple, possible de former une coquille d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur à partir du protocole n°12.

Les analyses de diffraction aux rayons X menées sur les structures cœur@coquille ont démontré que la couche de sulfure formée est systématiquement multiphasique. Elle est composée essentiellement des phases Cu_2S et $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ et de traces de Cu_2O (Fig61).

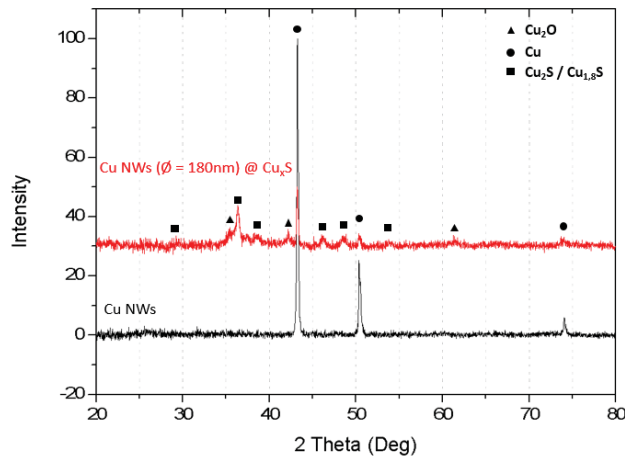


Figure 61 : Diffractogrammes X des fils de cuivre avant / après passivation.

C) Caractérisation de surface des structures cœur@coquille

La surface des nanostructures cœur@coquille $\text{Cu}@\text{Cu}_x\text{S}$ où la couche Cu_xS est de 30 nm, a été caractérisée par spectroscopie des photoélectrons X (XPS). Les analyses ont été effectuées sur un dépôt dense de fils de $\text{Cu}@\text{Cu}_x\text{S}$ au niveau des pics associés au cuivre (Cu 2p) et au soufre (S 2p) (Fig62).

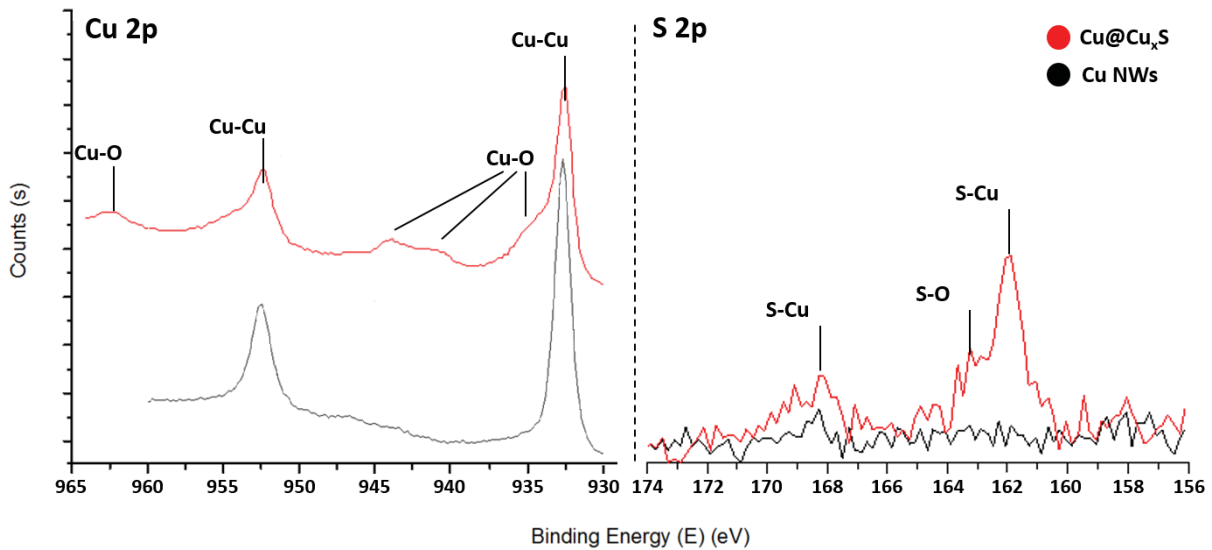


Figure 62 : Analyse XPS des fils de cuivre avant / après passivation (Cu (2p) et S (2p)).

Après sulfuration, l'analyse du pic du soufre révèle que cet élément est fortement lié au cuivre. Le pic à 163 eV est caractéristique du soufre lié à de l'oxygène alors que le double pic 162,7 – 161,7 eV est associé à la liaison S-Cu (**Fig62**). Pour le système cœur@coquille, des traces d'oxydes sont observées à la surface des fils, en témoignent les pics satellites Cu-O à 942 et 944 eV et l'épaule à 936 eV.

D) Stabilité chimique et thermique des structures cœur@coquille

En solution (dans l'eau ou l'éthanol), les fils passivés présentent une stabilité supérieure à celle des fils de cuivre : aucun changement de couleur ou de texture de surface des fils passivés n'est observé 6 mois après la passivation. La coquille protectrice autour des fils de cuivre semble accroître leur durée de vie. Un suivi par DRX dans le temps permettrait de le confirmer.

La stabilité thermique des Cu NFs, avant et après passivation, a été étudiée par ATG. Les études ont été menées entre 25 et 800 °C sous argon (**Fig63**) ou à l'air (**Fig64**).

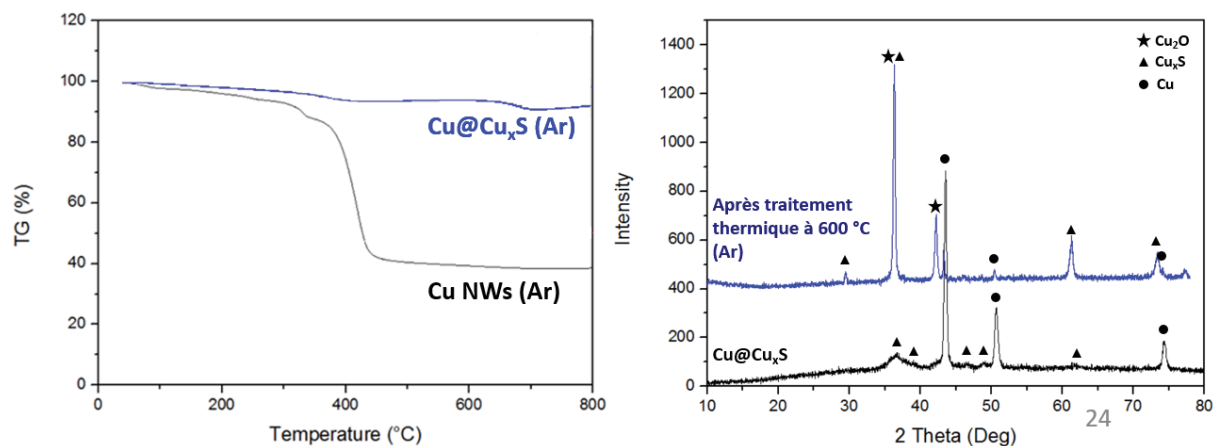


Figure 63 : Analyse ATG des fils de Cu, avant/après passivation sous atmosphère inerte (Ar) et diffraction des rayons X des structures cœur@coquille avant/après traitement thermique.

Dans le cas des fils Cu non passivés, une perte de masse importante (62%) avait été observée lors du traitement thermique réalisé sous argon. Dans le cas des nanostructures Cu@Cu_xS, la perte de masse est beaucoup moins importante que celle observée pour les fils de Cu@PVP ou HDA (6% au lieu de 62%). Elle est liée au départ de la matière organique. Ce résultat est remarquable, car ils suggèrent que la stabilité thermique des fils de cuivre est grandement améliorée par la passivation.

Jusqu'à 500°C, la structure et la morphologie des fils cœur@coquille restent inchangées.

Au-delà de 500°C, les fils passivés se dégradent. Entre 500 et 900°C, la phase Cu_{1,8}S est progressivement transformée en phases Cu_{1,95}S et Cu_{1,75}S ; la phase Cu₂S est, elle, préservée. On constate également l'apparition d'une phase oxyde Cu₂O. La figure 63 montre, par exemple, le diffractogramme de l'échantillon après un traitement thermique à 600 °C, on observe la formation des phases sulfurées et oxydes. Une réorganisation des cristallites se produit en surface des fils comme le montre le cliché ci-dessous (**Fig64**). En l'absence de passivation, le cuivre se transforme en particules sphériques, à 600°C, afin de minimiser son énergie de surface.

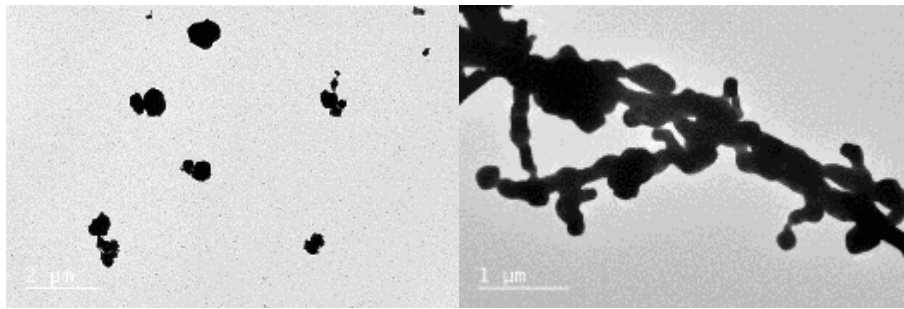


Figure 64 : Micrographies MET des Cu NFs non passivés (à gauche) et passivés, après traitement thermique sous Ar, à 600 °C (à droite).

A l'air, la formation des phases oxydes est accélérée lors du traitement thermique (**Fig65**).

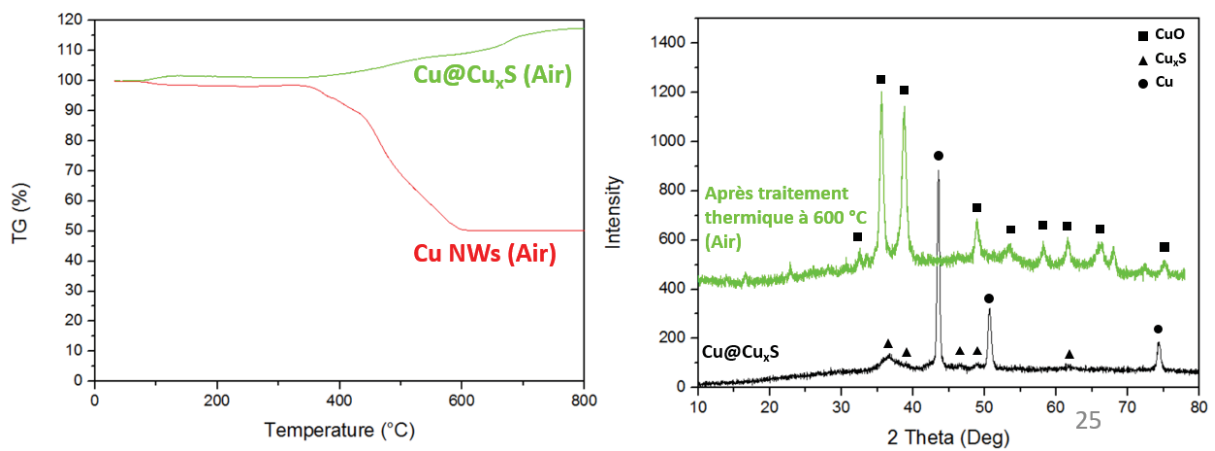


Figure 65 : Analyse ATG des fils de Cu, avant/après passivation, à l'air et diffractogramme RX des structures cœur@coquille avant/après traitement thermique.

Dans le cas des Cu NFs non passivés, on rappelle que les fils sont rapidement convertis en oxydes. La perte de masse observée à l'air est de l'ordre de 50% environ.

Dans le cas des nanostructures cœur@coquille, un gain de masse de 17% est observé. Les phases de sulfure de cuivre se transforment en phases oxydes stables thermiquement (**Fig65**). A 600°C, les nanostructures cœur@coquille sont converties en nanotubes CuO à 600°C (**Fig66**).

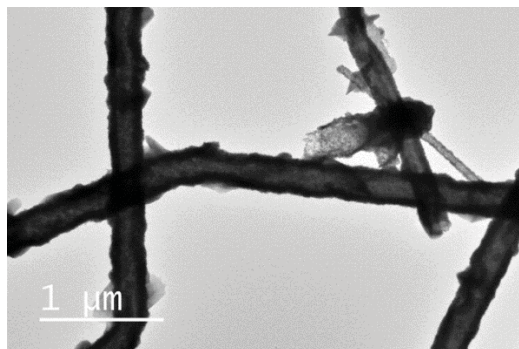


Figure 66 : Micrographies MET des Cu @Cu_xS, après traitement thermique à l'air, à 600 °C.

Le protocole de sulfuration développé est adaptable à la montée en échelle. Des résultats similaires ont été obtenus lors de traitement sur des volumes de 400 mL.

2.2.3 Cas des fils plus fins ($\varnothing=55\text{nm}$)

Une série de tests de passivation a également été mise en œuvre sur des fils de cuivre de 55 nm de diamètre. Les fils fins sont bien plus fragiles et plus réactifs à l'air que les fils de 180 nm de diamètre. L'ensemble des expériences suivantes a été réalisé sous atmosphère inerte et dans l'éthanol, en 55 min, c'est-à-dire dans les conditions de passivation optimisées pour les fils de 180 nm de diamètre (Protocole n°12). La concentration en nanofils reste la même, quel que soit le protocole utilisé.

Dans une première série d'expériences de passivation, la concentration en Na_2S est fixée à 0,25 mM et la concentration en HCl est diminuée : $[\text{HCl}] = 0,25 ; 0,125 ; 0,0675$ et $0,025$ mM. De très faibles concentrations en HCl ont été utilisées afin de limiter la consommation de l'ensemble du fil ([Fig69](#)).

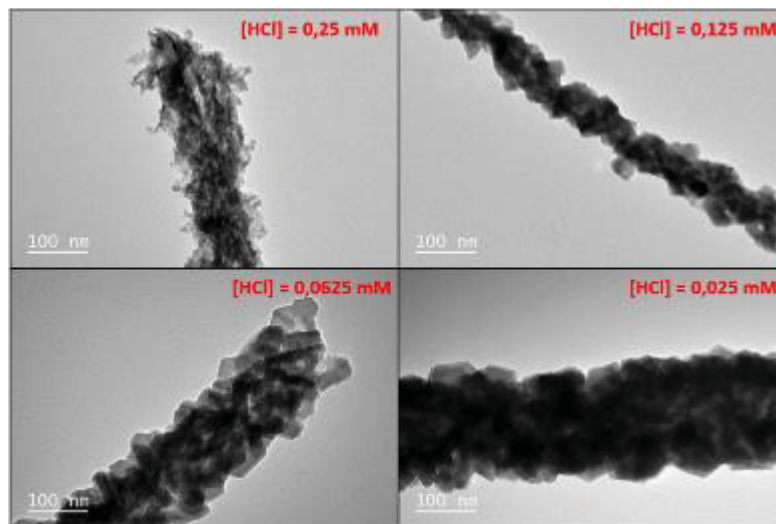


Figure 69 : Clichés MET de Cu NFs fins ($\varnothing = 55$ nm) passivés par $[\text{Na}_2\text{S}] = 0,25$ mM et différentes concentrations en HCl.

Mais, les fils sont beaucoup plus fragiles que les fils épais. Quelle que soit la concentration en HCL employée, les fils sont entièrement consommés et convertis en nanotubes.

D'autres tests ont été réalisés en jouant sur les rapports de concentration des précurseurs, l'atmosphère, la nature du solvant. Mais, ils n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants. La Figure suivante montre, par exemple, l'impact d'un mélange équimolaire sur la passivation des fils ([Fig70](#)).

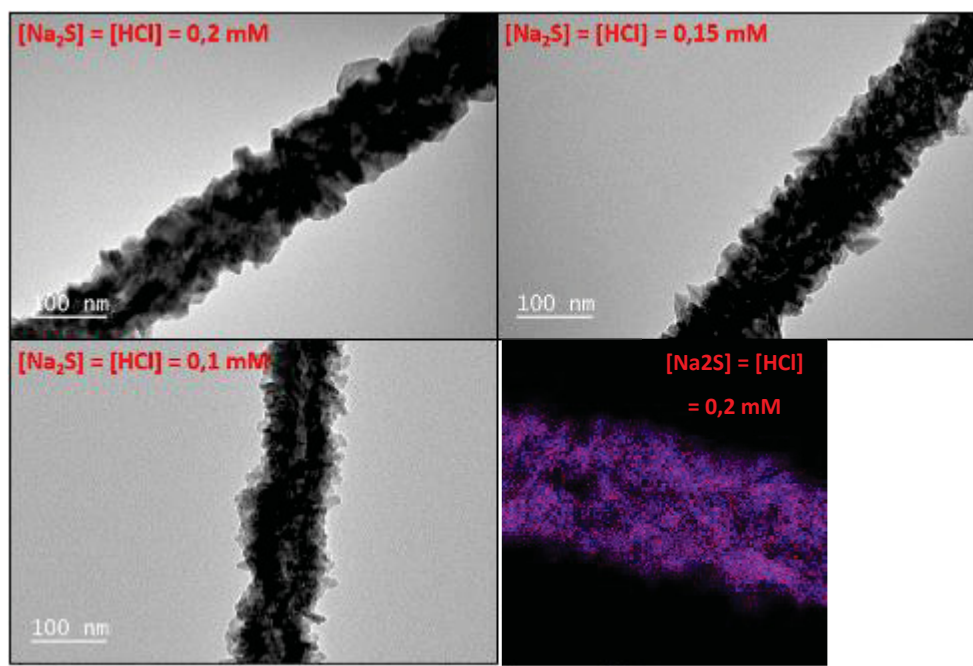


Figure 70 : Clichés MET et cartographie EDS de Cu NFs fins ($\varnothing = 55$ nm) passivés – $[\text{Na}_2\text{S}] / [\text{HCl}] = 1$ et $[\text{Na}_2\text{S}] = 0,2 ; 0,15$ ou $0,1$ mM.

Pour un mélange équimolaire, la passivation est homogène sur l'ensemble des fils. Mais le fil métallique est systématiquement converti en nanotube.

Les fils de cuivre fins (55 nm de diamètre) sont consommés très rapidement lors de l'introduction de précurseurs HCl et Na_2S dans le milieu réactionnel. A l'heure actuelle, nous n'avons pas trouvé les conditions expérimentales qui permettaient d'élaborer des structures cœur@coquille homogènes avec de fines coquilles. Comme des cristallites Cu_xS d'environ 3-5 nm ont pu être formées en surface des fils de 180 nm dans des conditions expérimentales très 'douces', nous pensons que la sulfuration des fils fins est possible, par exemple, à très faibles concentrations en HCl et Na_2S (<0,1 mM), avec des temps d'immersion des NFs plus courts, ou à basse température (autour de 4°C).

2.3 Conclusion

Une méthode de passivation des fils de cuivre a été développée à partir de Na_2S et HCl , à température ambiante, en 1h. Dans des conditions de passivation 'drastiques', à l'air, dans l'eau et à concentrations en précurseurs élevées, les fils sont convertis en nanotubes de sulfure de cuivre Cu_xS . Dans des conditions de passivation plus douces, c'est-à-dire dans l'éthanol, sous argon, les fils sont passivés en surface par une couche homogène de sulfures de cuivre. L'épaisseur de la couche peut être modulée, entre 15 et 30 nm, en modifiant les concentrations en précurseurs introduits dans le milieu réactionnel.

La stabilité chimique des fils de cuivre est améliorée après passivation. Les nanostructures cœur@coquille sont stables, plusieurs mois, en solution, ou une fois déposées sur un substrat. Aucune évolution de leur morphologie ou de leur état de surface n'a été observée à l'air. Des analyses de stabilité thermique ont également été réalisées. Les expériences d'ATG ont démontré que les fils passivés par une fine coquille de sulfure de cuivre étaient plus robustes que les fils monométalliques. Leur structure et leur morphologie demeurent inchangées jusqu'à 500° sous argon.

Le développement de la passivation des NFs de cuivre par un sulfure de cuivre permet d'ouvrir de nouvelles perspectives pour l'utilisation du cuivre à l'échelle nanométrique. Le principal défaut du cuivre nanométrique, l'oxydation, a ici pu être limité par formation d'un sulfure de cuivre, ce qui permet d'envisager l'utilisation des NFs de cuivre pour la fabrication d'électrodes transparentes stables chimiquement et thermiquement. Dans le prochain chapitre, nous explorons la possibilité de passer la surface de fils de cuivre déposés sur un substrat. Le but étant de conserver la percolation du réseau de Cu NFs malgré la formation d'une couche de Cu_xS à leur surface.

Chapitre 3 : Fabrication, passivation par sulfuration in situ et caractérisation de réseaux 2-D de NFs de cuivre

La fabrication d'électrodes transparentes (**ET**) à partir de NFs de cuivre est abordée dans ce chapitre. Un état de l'art des différentes stratégies étudiées dans la littérature pour la fabrication de ces électrodes est d'abord exposé, suivi de nos résultats sur la fabrication de réseaux 2D de NFs de cuivre sur substrat transparent. Enfin, la passivation de ces réseaux par un sulfure de cuivre est décrite.

3.1 Etat de l'art

Les électrodes transparentes sont des composants indispensables à la production de cellules photovoltaïques ou d'écrans tactiles par exemple. Nous traitons ici des différents matériaux utilisés ou envisagés pour leur fabrication : les oxydes transparents conducteurs tels que l'oxyde d'indium-étain (**ITO**), matériau majoritairement étudié et utilisé aujourd'hui, mais aussi les matériaux carbonés, les polymères conducteurs et les métaux.

3.1.1 Applications des électrodes transparentes

A) les cellules photovoltaïques

Les panneaux photovoltaïques ont fait leur apparition en 1958, pour équiper les satellites américains pendant la course à l'espace. Ils sont, à l'époque, exclusivement réservés à l'aérospatial. Il faudra attendre le milieu des années 70 pour les voir disponibles au grand public, à des prix peu abordables.

Une cellule photovoltaïque (**PV**) est un dispositif qui convertit la lumière du Soleil en électricité à l'aide de matériaux semi-conducteurs. Les photons sont transportés à travers l'électrode transparente jusqu'à la couche active. La couche active est composée d'un semi-conducteur dopé p, donneur d'électrons, et d'un semi-conducteur dopé n, receveur d'électrons. Un photon, d'énergie suffisante, crée une paire électron-trou qui a naturellement tendance à se recombiner. Le principe du photovoltaïque est de contrer cette recombinaison en envoyant l'électron et le trou de part et d'autre de la cellule. Cette différence de potentiel induit une tension dans la cellule et la mise en mouvement des électrons induit un courant électrique (*Fig73*).

La quantité de courant généré est donc proportionnelle à la quantité de photons absorbés efficacement. Il existe aujourd'hui une vingtaine de technologies exploitées par l'industrie,⁸⁵ les enjeux auxquels ces technologies font face sont le coût de production, l'efficacité et la durée de vie.⁸⁶ La recherche se focalise sur la fabrication de nouveaux matériaux qui pourraient permettre de dépasser ces limitations.

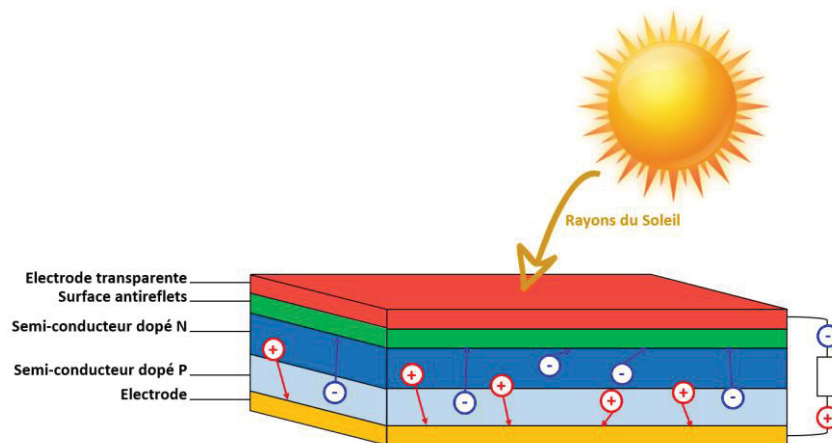


Figure 73 : Schéma montrant l'ordre d'empilement des couches de matériaux pour une cellule solaire Si (adapté de la figure 1 de l'article de Husain et al⁸⁷).

Les performances d'une ET sont évaluées selon trois critères :

- La résistance carrée (Ω/\square), ou résistance surfacique, qui désigne l'inverse de la conductivité électrique d'une surface, est mesurée par les méthodes 2 ou 4 pointes décrites plus loin dans ce chapitre (Protocole n°3 et 4)
- La transparence (%), qui mesure la capacité de l'ET à laisser passer les photons.
- Le Haze (%) : désigne le « flou » induit par l'ET. Les photons incidents peuvent être déviés lorsqu'ils traversent l'ET.

Le silicium (Si) est le premier matériau développé pour la couche semi-conductrice des PV.⁸⁸ Mais des alternatives telles que TiO_2 ,⁸⁹ ZnO ,^{90,91} ou encore SnO_2 sont étudiées.^{92,93}

B) Les écrans tactiles : principe et cahier des charges

Depuis la sortie de l'iPhone d'Apple en 2007, le smartphone à écran tactile est devenu la norme en matière d'interface homme / machine. Le rapport à l'écran ne cesse d'évoluer et le temps passé devant un écran qu'il soit de télévision, d'ordinateur ou de téléphone ne cesse de croître. C'est pourquoi le développement d'ETs est devenu l'un des axes principaux de la recherche de nouveaux matériaux. De plus, l'apparition de PV non plans et d'écran flexibles nécessite le développement d'ETs transparentes et déformables, ce qui n'est possible qu'avec certains matériaux conducteurs. Un écran tactile n'est ni plus ni moins qu'un sandwich de deux électrodes transparentes séparées par une couche mince semi-conductrice ou diélectrique. La surface est généralement protégée par une membrane polymère pour éviter d'endommager les électrodes (**Fig74**).

La pression du doigt ou du stylet sur la surface écrase la première ET sur la seconde, ce qui crée une tension localisée, interprétée par l'appareil. Les standards recherchés ici sont une résistance inférieure à $100 \Omega/\square$ pour plus de 90% de transparence.

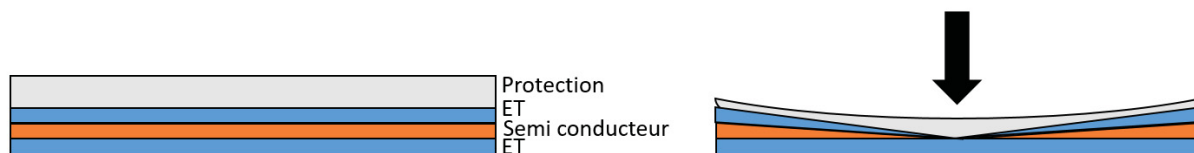


Figure 74 : Schéma illustrant la géométrie et le principe de fonctionnement d'un écran tactile à technologie résistive analogique.

3.1.2 Les différents matériaux conducteurs utilisables pour les électrodes transparentes

A) Les oxydes métalliques

La plupart des oxydes métalliques transparents ne sont pas conducteurs en raison de leur large bande interdite, mais leur dopage par un métal permet d'améliorer la mobilité des électrons et donc la conductivité du matériau. Avec plus de 90% de part de marché, les ETs à base d'ITO dominant très largement le marché. L'ITO a été choisi par la très grande majorité des industriels pour ses excellentes performances ($R_{\square} < 20 \Omega/\square$ pour 90 % de transparence et 2% de Haze) et sa stabilité chimique de plusieurs années.^{94,95}

L'ITO n'est cependant pas le matériau miracle, en effet, le prix de l'indium ne cesse de fluctuer à cause de sa raréfaction, de plus, son recyclage est difficile. En outre, la méthode standard de fabrication de l'ITO est le dépôt physique en phase vapeur (**PVD**), un procédé coûteux qui nécessite de travailler sous vide à haute température. De plus, l'ITO est un matériau cassant, incompatible avec les substrats flexibles.

Ces limitations ont conduit à développer des stratégies alternatives à l'ITO. D'autres oxydes conducteurs ont été envisagés, tels que l'oxyde de fluor-étain (**FTO**) ou l'oxyde d'aluminium-étain (**ATO**). Cependant, les performances de ces deux matériaux sont en dessous de celles de l'ITO alors qu'ils présentent les mêmes inconvénients de coût de fabrication et de fragilité.⁹⁶⁻⁹⁸

Les principaux matériaux alternatifs aux oxydes transparents conducteurs sont les matériaux carbonés (nanotubes, graphène), les polymères conducteurs (**PICs**), les grilles métalliques et les réseaux de nanoparticules métalliques anisotropes (NFs de Cu, Ag, Ni,...). Les nanomatériaux qui peuvent être mis en œuvre à partir de solutions ou de dispersions permettent l'utilisation de procédés de dépôt moins coûteux tels que le docteur Blade, le spray coating, le spin coating, ou encore la barre de Meyer.

B) Les matériaux carbonés (graphène et nanotubes)

1) Graphène

Les matériaux carbonés sont envisagés pour recouvrir et stabiliser les NFs de cuivre.⁹⁹ Les ETs à base de graphène sont développées depuis plus de 10 ans pour leur excellente transparence¹⁰⁰ (>90%) et leur conductivité électrique correcte¹⁰¹ (>30 Ω/\square). Le graphène peut être synthétisé en solution sous forme de flocons composés de plusieurs feuillets, mais les techniques courantes pour la fabrication de films sur de grandes surfaces sont la CVD et la CVD assistée par plasma (**PECVD**)¹⁰². Ces méthodes permettent de déposer un ou plusieurs feuillets de graphène à la surface d'un substrat, à 1000°C pour la CVD¹⁰³ et autour de 600°C pour la PECVD.¹⁰⁴

Les ETs à base de graphène sont majoritairement utilisées dans le domaine des CPs pour leur transparence et leur flexibilité. Cependant, la nature hydrophobe du graphène peut être un problème pour le dépôt en solution des autres couches, et donc pour leur intégration dans certains dispositifs. Un traitement au plasma pour rendre les surfaces hydrophiles pourrait endommager la couche très fine de graphène et donc nuire à sa conductivité.

2) Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (C NTs) sont généralement divisés en deux groupes : les monofeuillets, composés d'un seul feuillet de graphène qui se replie sur lui-même et les multifeuillets qui constituent autant de couches de graphène enroulé. Il existe trois méthodes principales pour produire des C NTs : la décharge-arc plasma, l'ablation par laser pulsé et la CVD. Ces techniques sont onéreuses et difficilement adaptables aux grands volumes.

Des ETs à base de nanotubes de carbone ($R_{\square} = 30 \Omega/\square$ et 90 % de transparence) ont été fabriquées par Wu et ses collaborateurs par des méthodes de filtration.¹⁰⁵ La couche de NTs est alors d'environ 50 nm. Ces techniques ne sont cependant pas compatibles avec les grandes surfaces et donc avec un développement industriel. C'est pourquoi nous ne développerons pas ce procédé dans cette étude. Il semble néanmoins possible d'améliorer la conductivité des C NTs par des traitements acides.¹⁰⁶

La très bonne transparence et la flexibilité des ETs à base de matériaux carbonés sont les avantages de ce matériau. Mais sa conductivité électrique plus basse que l'ITO, le coût de fabrication élevé et l'incompatibilité du procédé avec les grands volumes le rendent inutilisable pour l'industrie.

C) Les polymères conducteurs

Les PICs sont des polymères qui transportent les électrons le long de leur chaînes grâce à l'alternance de groupes donneurs et accepteurs (polymères conjugués).^{105,107} Il est possible de modifier la valeur de leur bande interdite par modification chimique ou par dopage, un avantage certain dans le domaine des ETs.¹⁰⁸

Les polythiophènes oxydés sont parmi les premiers PICs développés pour la fabrication d'ETs, notamment le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (**PEDOT**) qui a été largement étudié pour sa conductivité^{109,110} ($R_{\square} > 40 \Omega/\square$) et sa transparence ($>80\%$).¹¹¹ Le PEDOT ne souffre pas d'instabilité chimique, contrairement au polyacétylène. De récentes études tendent à montrer qu'il est possible d'améliorer la conductivité du PEDOT par dopage ou par des post-traitements acides. Cependant le PEDOT ne peut pas être dispersé dans l'eau, mais il peut le devenir en le combinant avec un autre polymère, chargé négativement tel que le poly(styrènesulfonate de sodium) (**PSS**).

Les PICs sont donc intéressants pour leur flexibilité, leur transparence et leur conductivité électrique. Ils sont compatibles avec les procédés de synthèse et de dépôt en solution, et sont donc tout à fait envisageables dans le cadre de la production industrielle. Mais, leur conductivité électrique reste en dessous de celle de l'ITO, la teinte bleue du PEDOT PSS le rend incompatible avec le domaine des ETs, et sa durée de vie est limitée. En effet, la résistance carrée du PEDOT PSS augmente de 50% en 500 h dans des conditions de vieillissement accélérées.¹¹²

D) Les métaux

1) Approche top-down, les grilles métalliques

Les grilles métalliques sont, comme leur nom l'indique, des réseaux structurés de matériaux très conducteurs. Un motif qui se répète sur l'ensemble du substrat est dessiné par gravure chimique ou lithographie. Ce type de motif, hexagonal ou quadrillé permet de conduire l'électricité en occupant le moins de surface possible pour maximiser la transparence (**Fig75**). Les ETs fabriquées par lithographie montrent d'excellentes performances¹¹³ ($3 \Omega/\square$ pour 83 % de transparence), mais le coût de fabrication est élevé. La forte diffusion de la lumière à travers ces grilles ($>15\%$) les rend incompatibles avec la technologie des ETs. Les performances d'ETs fabriquées par impression sont moins bonnes¹¹⁴ ($5 \Omega/\square$ pour 65 % de transparence), mais le procédé est moins onéreux et est compatible avec les grands volumes.

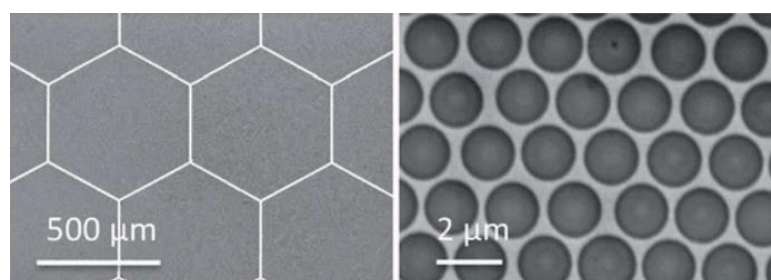


Figure 75 : Exemples de motifs de grilles métalliques par microscopie électronique à balayage (MEB).²¹

2) Approche bottom-up, les réseaux 2D de nanofils métalliques

Pour les réseaux de NFs, le principe qui régit la conductivité de l'ET est la percolation. Dans le cas de NFs métalliques, le seuil de percolation correspond à la densité minimum en objets à partir de laquelle le réseau devient conducteur. Il est donc fortement dépendant de la taille, du facteur de forme des objets, de leur densité, de leur alignement et de la qualité de leur contact. La formation d'un réseau percolant permet donc de ne recouvrir qu'une faible partie de la surface du substrat et donc de conserver sa transparence.

Les ETs à base de NFs métalliques (**MNFETs**) sont au centre de l'attention des industriels depuis une dizaine d'années pour plusieurs raisons : (1) les dispersions de NFs peuvent être fabriquées et déposés en grandes quantités sur de grandes surfaces; (2) elles sont compatibles avec pléthore de techniques de dépôt ; (3) les NFs résistent à la déformation, ils sont donc utilisables pour la fabrication d'ETs flexibles ; (4) les méthodes de synthèse et de dépôt sont peu onéreuses, elles ne nécessitent ni ultravide ni hautes températures ; (5) les réseaux de NFs sont très conducteurs, les performances des MNFETs sont comparables et même parfois supérieures à celles de l'ITO (quelques Ω/\square pour une transparence supérieure à 90%).

Augmenter la densité du réseau améliore sa conductivité, mais détériore sa transparence et augmente son facteur Haze. Le premier défi est donc de trouver l'équilibre entre transparence et conductivité. L'augmentation du facteur de forme des NFs permet d'améliorer la transparence de l'ET sans nuire à sa conductivité. En effet, la quantité de matière nécessaire à la percolation est moins importante, il y a donc moins de contacts entre NFs, et donc moins de diffusion de la lumière. La pureté du lot de NFs est primordiale et la présence de sous-produits, tels que des nanoparticules isotropes, nuit principalement à la transparence. Différents types de réseaux de NFs ont été étudiés : par exemple les NFs d'argent (**Ag NFs**), d'or (**Au NFs**) ou de cuivre (**Cu NFs**).^{12,33,39,115-117}

Les Ag NFs ont été largement étudiés dans la littérature en raison de leur excellente conductivité électrique. De plus les procédés de synthèse sont connus et adaptables aux grands volumes. Les Au NFs ont eux aussi été largement étudiés, mais le coût de l'or est élevé, un frein à son utilisation à grande échelle. Le cuivre est aussi conducteur que l'argent, il est abondant et donc peu onéreux. La synthèse des Cu NFs est connue et adaptable, elle aussi, aux grands volumes, mais le cuivre est instable chimiquement. A l'échelle nanométrique, déposé sur un substrat, il s'oxyde rapidement (en quelques heures), ce qui détériore sa conductivité et sa transparence dans une ET. Des méthodes de passivation des Cu NFs ont été abordées dans le chapitre 2 et étudiées dans la suite de ce chapitre.

Généralement, les réseaux de NFs peuvent être divisés en trois parties : (1) la partie du réseau où les NFs sont en contact les uns avec les autres, en jaune sur la [Fig76](#),²² responsables de la conductivité de l'ET ; (2) les NFs en partie connectés au réseau, en bleu, à considérer comme des « culs de sac » pour les électrons et (3) les NFs isolés, qui ne participent pas à la percolation du réseau et nuisent à la transparence de l'ET.²²

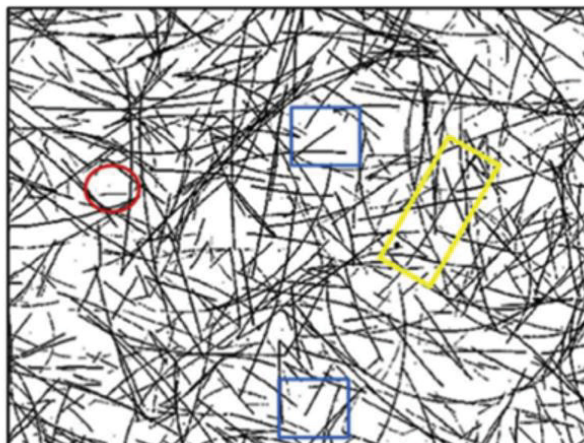
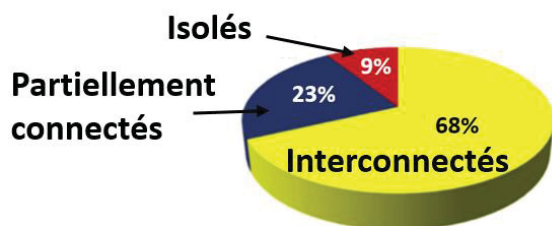


Figure 76 : Représentation schématique de réseaux de NFs sur substrat ; pourcentages de NFs interconnectés, partiellement connectés ou isolés (statistiques réalisées à partir de clichés TEM).²²

Les réseaux de fils métalliques semblent être la meilleure alternative à l'ITO pour toutes les raisons exposées ci-dessus. Cependant, les réseaux de NFs présentent certains défauts qu'il est important de contrer pour une utilisation à échelle industrielle :

(1) la résistance de contact qui peut être élevée si les NFs ne sont pas efficacement purifiés. La présence de molécules organiques à la surface des NFs peut en effet nuire au bon contact entre les NFs et donc à la conductivité du réseau. Le traitement thermique est la méthode la plus utilisée pour éliminer les molécules organiques (environ 1 h à 200°C selon les protocoles).

(2) les réseaux de NFs sont plus rugueux que les films d'ITO. Cette rugosité peut entraîner des courts-circuits dans les cellules solaires. Cette rugosité peut être diminuée par pressage ou en enrobant le réseau dans une matrice polymère ;

(3) l'adhésion au substrat est un point à considérer pour la fabrication d'ETs flexibles, si les NFs se décrochent du substrat, la conductivité de l'ET est perdue. Un traitement thermique, un pressage ou l'encapsulation du réseau dans un polymère permet d'améliorer leur adhésion ;

(4) la dégradation et la corrosion des NFs est le point faible de ce système. C'est pourquoi des méthodes de passivation sont développées afin d'améliorer la stabilité thermique et chimique des NFs. L'argent s'oxyde moins rapidement que le cuivre, mais est loin d'être aussi stable que les matériaux carbonés ou les oxydes métalliques présentés dans cet état de l'art, s'il n'est pas protégé.

E) Comparaison/conclusion

Le cahier des charges varie en fonction de l'application visée. Pour leur intégration dans des cellules photovoltaïques, la conductivité doit être élevée ($<20 \Omega/\square$ pour une transparence supérieure

à 80 %). La transparence de l'ET et la diffusion ne sont pas aussi primordiales que dans le domaine des écrans tactiles. C'est pourquoi différents systèmes alternatifs à l'ITO ont pu être développés ces dernières années. Les meilleures performances rapportées dans la littérature, ainsi que les principaux avantages et inconvénients des différents systèmes sont présentés dans le [Tableau 10](#). Nous avons constaté que, quel que soit le matériau utilisé, la transparence du substrat est perdue au bénéfice de la conductivité de l'ET.

Tableau 10 : Récapitulatif des meilleures performances, des principaux avantages et inconvénients des différents matériaux utilisés pour la fabrication d'ETs dans la littérature.

Matériaux	Performances			Avantages	Inconvénients
	R \square	Haze	Transparence		
Oxydes conducteurs (ITO, FTO, ATO ...)	< 10 Ω/\square	2%	90%	<ul style="list-style-type: none"> . Stabilité chimique . Transparence . Haze faible . Conductivité électrique 	<ul style="list-style-type: none"> . Coût . Méthode de fabrication . Flexibilité . Recyclage
Matériaux carbonés (graphène, nanotubes de carbone ...)	30 Ω/\square	-	> 90 %	<ul style="list-style-type: none"> . Stabilité chimique . Transparence . Conductivité thermique . Flexibilité 	<ul style="list-style-type: none"> . Coût . Méthode de fabrication . Incompatible aux grands volumes . Faible conductivité
Polymères (PEDOT PSS)	50 Ω/\square	-	90%	<ul style="list-style-type: none"> . Transparence . Conductivité électrique . Flexibilité . Coût . Procédé en solution compatible grands volumes 	<ul style="list-style-type: none"> . Durée de vie limitée . Teinte bleue . Faible conductivité
Grilles métalliques (Au, Ag ...)	3 Ω/\square	15%	80%	<ul style="list-style-type: none"> . Transparence . Conductivité électrique . Flexibilité 	<ul style="list-style-type: none"> . Coût . Haze élevé
Réseaux de NFs métalliques (Ag, Au, Cu ...)	5 - 10 Ω/\square	5%	> 90 %	<ul style="list-style-type: none"> . Transparence . Haze faible . Conductivité électrique . Coût . Procédés en solution compatibles grands volumes . Flexibilité 	<ul style="list-style-type: none"> . Stabilité chimique . Teinte rose pour les Cu NFs . Rugosité . Adhésion au substrat

Ainsi, les réseaux de NFs métalliques semblent être la meilleure alternative à l'ITO pour la fabrication d'électrodes transparentes. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier la fabrication de réseaux 2D de Cu NFs.

3.1.3 Les réseaux 2D de nanofils

A) Synthèse des nanofils

La synthèse des NFs métalliques, et plus particulièrement, des Cu NFs étant déjà abordée dans le chapitre 1, nous ne parlerons dans cette partie que des procédés de dépôt et des performances des différents réseaux de NFs.

B) Techniques de fabrication des réseaux

Les méthodes de fabrication d'ETs par dépôt de dispersion de NFs sont préférées par l'industrie pour leur faible coût et leur adaptabilité aux grands volumes. Les techniques étant nombreuses, nous proposons ici une liste non exhaustive des méthodes les plus couramment employées.

1) *Spin Coating ou tournette*

La tournette est une méthode simple qui consiste à déposer une goutte de suspension de NFs sur un substrat tournant. La méthode est efficace pour obtenir des films fins sur de petites surfaces. La force centrifuge est utilisée pour étaler la goutte sur le substrat. Pour un dépôt homogène, le liquide de dispersion des NFs doit avoir une bonne mouillabilité avec le substrat. La majorité de la suspension est néanmoins perdue lors du processus. Un traitement thermique est habituellement nécessaire pour forcer l'évaporation du liquide et améliorer les jonctions entre NFs.

2) *Spray coating ou nébulisation*

Un aérosol contenant des gouttes de suspension de NFs combinées à un gaz de transport est utilisé. Un traitement thermique est employé conjointement pour évaporer rapidement le liquide et déposer les NFs sur le substrat. Ce procédé permet de couvrir de grandes surfaces avec très peu de perte de suspension de NFs.

3) *Dip Coating ou trempage retrait*

Le trempage est une technique simple qui consiste à plonger directement un substrat dans une suspension de NFs métalliques. Les fils sont alors déposés de part et d'autre du substrat. Sans nettoyage d'une des faces, ou sans masque, la transparence du substrat est impactée. Le défaut majeur de cette méthode est l'alignement des fils sur le substrat, ce qui nuit à la conductivité du réseau. Ce phénomène peut cependant être contré en multipliant les cycles de dépôt et en changeant l'angle du substrat, pour créer un maillage de NFs.

4) Barre de Meyer

Il s'agit de la méthode d'impression par enduction la plus utilisée par l'industrie. Cette méthode consiste à déposer une goutte concentrée de suspension de NFs sur un substrat transparent (verre, PET ...), puis à l'étaler sur l'ensemble de la surface du substrat à l'aide d'une barre métallique profilée, appelée « barre de Meyer ». (Fig77) Le liquide de dispersion s'évapore et les fils restent à la surface du substrat. Pour atteindre le seuil de percolation des NFs, il faut cependant multiplier les dépôts de gouttes.

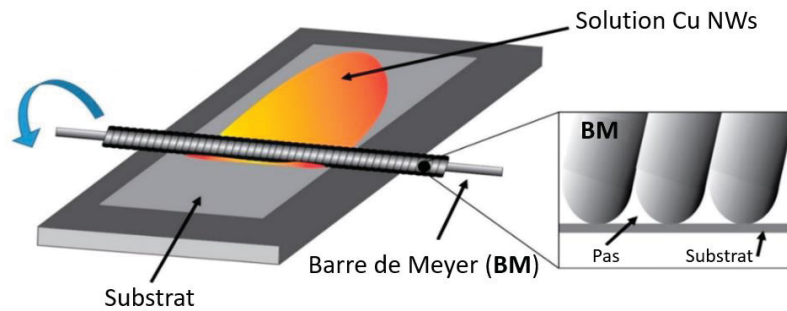


Figure 77 : Schéma illustrant la méthode de la barre de Meyer pour la fabrication d'ETs.

3.2 Résultats

Comme expliqué dans la partie « Etat de l'art », les méthodes de fabrication de réseaux 2D de NFs métalliques sont variées. Parmi elles, deux techniques ont été retenues pour leur simplicité de mise en œuvre et leur disponibilité au laboratoire : la barre de Meyer et le trempage. Les résultats de ces méthodes ainsi que les améliorations possibles des différents protocoles sont successivement abordés. Une fois la fabrication de réseaux 2D à partir de Cu NFs maîtrisée, la passivation de ces réseaux par formation d'une fine couche de sulfure de cuivre a été étudiée. Le contrôle de l'épaisseur de la couche de passivation et son homogénéité sont les points clés pour assurer la stabilité et la conductivité des réseaux de fils.

3.2.1 Fabrication d'électrodes transparentes par la méthode de la barre de Meyer

Pour rappel, la « qualité » d'une ET est déterminée par trois critères : la transparence, le Haze et la résistance carrée. Ces trois valeurs sont impactées par de nombreux paramètres du protocole de fabrication des ETs. Dans notre étude, notre but n'est pas de produire les meilleures électrodes de la littérature, mais d'obtenir des réseaux 2D de NFs de cuivre robustes et stables chimiquement.

Un certain nombre d'expériences préliminaires nous ont permis de prédéfinir les conditions expérimentales. Elles ont fait apparaître l'importance des paramètres suivants :

Etat de propreté du substrat : l'homogénéité du réseau 2D de NFs dépend avant tout de l'état de surface du substrat. La présence de défauts et/ou poussières entraîne la formation de zones plus concentrées en fils et donc une hétérogénéité de l'ET.

Choix du liquide de la dispersion de NFs : la nature du liquide dans lequel les fils sont dispersés, la concentration en fils ainsi que leur état de surface ont un impact important sur la résistance carrée et la transparence de l'ET. Pour un dépôt homogène des Cu NFs à la surface du substrat, le liquide choisi doit permettre la bonne dispersion des fils et doit s'évaporer rapidement (en quelques secondes). C'est pourquoi l'éthanol, puis l'isopropanol ont été sélectionnés. Si les fils sont dispersés dans l'eau, liquide dans lequel ils sont stables, des îlots concentrés en NFs apparaissent lors de l'évaporation de l'eau. Le dépôt n'est alors pas homogène. Nous avons vu précédemment que les Cu NFs sont redispersés dans l'eau en fin de synthèse (**Chapitre 2 – Protocole n°1**). Après plusieurs cycles de centrifugation, les NFs de cuivre sont redispersés dans l'éthanol ou l'isopropanol en présence de PVP comme expliqué dans le **Chapitre 2 – Protocole n°4**. Nos observations préliminaires semblent confirmer que lorsque l'éthanol ou l'isopropanol sont utilisés à la place de l'eau, le dépôt de NFs est plus homogène à l'œil nu.

Conditions expérimentales liées à la technique : l'efficacité de la méthode de barre de Meyer est très dépendante de la pression exercée sur le substrat et de la vitesse de passage de la barre de Meyer. Un passage trop rapide ne permet pas un bon étalement de la goutte alors qu'un passage trop lent entraîne une forte concentration en fils en fin de course. Trop appuyer sur le substrat en verre peut également l'endommager ou même le briser.

Concentration en NFs : la quantité de NFs à la surface du substrat doit être suffisante pour permettre la percolation du réseau et donc sa bonne conductivité électronique. Si la solution est trop concentrée en Cu NFs, des agrégats sont formés dans la dispersion en raison du manque de stabilité colloïdale à haute concentration, et le dépôt n'est donc pas homogène. Certes le réseau de fils percole, et est donc conducteur, mais la transparence du substrat est faible. Il faut donc utiliser une dispersion faiblement concentrée quitte à multiplier les dépôts successifs pour atteindre le seuil de percolation.

Nous avons ainsi été en mesure d'établir un protocole de référence décrit ci-dessous et établi avec le lot de Cu NFs qui présentent les caractéristiques suivantes : $\varnothing = 180 \pm 20 \text{ nm}$; $L > 100 \mu\text{m}$.

Protocole n°13 :

Le substrat en verre borosilicaté (24x32x0.16 mm) est nettoyé, par des bains successifs, dans l'acétone, l'éthanol absolu et l'eau milli-Q sous ultrasons pendant une minute, puis séché sous une cloche en verre sous laquelle l'air peut circuler. La barre de Meyer est nettoyée à l'éthanol. La concentration massique des NFs de cuivre lavés par plusieurs cycles de centrifugation (3 – 4), déterminée par la méthode des extraits secs, est ajustée à $[C_{NF}] = 0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. 20 μL de cette dispersion sont déposés dans un angle du substrat, puis répartis à l'aide de la pipette le long d'une arête. Cette goutte est ensuite étalée sur l'ensemble de la surface du substrat à l'aide de la barre de Meyer à vitesse constante. Après évaporation de la goutte, déterminé par la disparition de l'aspect iridescent de la surface du substrat, la lame de verre est tournée à 90°, et l'opération est renouvelée N fois (N_{cycles}).

Protocole n°14 :

La transparence (exprimée en %) est mesurée à l'aide d'un mesureur de teinte « Window Tint Meter – WTM-1100 ». La lame de verre est placée entre la source lumineuse (LED) et le capteur. La différence entre la quantité de lumière émise et transmise est alors mesurée par l'appareil (Fig78A). Un

blanc doit d'abord être fait à l'aide d'un substrat vierge (substrat de verre sans dépôt). Une différence de transmittance $\Delta_{\text{Transmittance}}$ peut alors être mesurée. Il est important de nettoyer l'appareil entre chaque utilisation, la source LED et le capteur étant en contact avec le substrat, des fils de Cu peuvent rester à la surface de l'appareil.

Protocole n°15 :

La résistance carrée peut être mesurée, en Ω/\square à l'aide d'un voltmètre, en deux points (Fig78B-C). Deux méthodes permettent d'obtenir des valeurs de résistance. La première consiste à mesurer la résistance du réseau en plusieurs endroits afin d'attester ou non de son homogénéité (Fig78B) Une moyenne sur un minimum de 10 mesures est alors représentative de la résistance globale du réseau et leur écart-type de son homogénéité. La seconde méthode consiste à mettre de la pâte d'argent, conductrice, de part et d'autre du réseau (Fig78C). Une valeur de résistance globale du réseau peut alors directement être mesurée en plaçant les deux pointes sur la pâte d'argent de chaque côté du réseau.

Protocole n°16 :

La résistance carrée peut aussi être mesurée, en Ω/\square , à l'aide d'un dispositif de mesure 4 pointes (Fig78D). Le substrat est placé sur un support, et la tête 4 pointes est lentement et délicatement posée sur le substrat. La valeur de résistance carrée du réseau est mesurée en plusieurs endroits afin d'attester ou non de son homogénéité, à l'image de la méthode 2 points. Une moyenne des valeurs est alors calculée pour donner une valeur de résistance électrique globale du réseau.

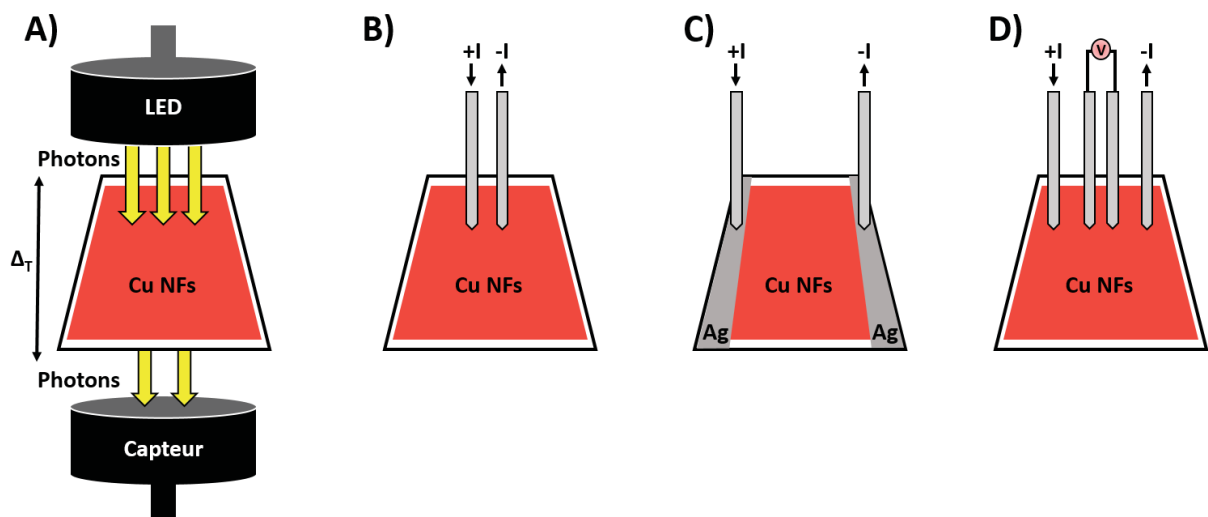


Figure 78 : Représentations schématiques des dispositifs de mesure de transparence de réseau 2D de fils de Cu par transmission de la lumière (A) de mesure de résistance carrée 2 pointes sans (B) ou avec pâte d'argent (C) et de mesure de résistance 4 pointes (D).

Protocole n°17 :

Les lames de verre ne sont pas recoupées pour les analyses en MEB (MEB JEOL 6700F). Les réseaux sont métallisés à l'or puis une « fenêtre » d'observation est fabriquée au scotch carbone au centre du réseau. Les substrats sont ensuite directement fixés sur un support dédié au microscope.

La première étape de développement de réseaux 2D de Cu NFs a été de déterminer le nombre de cycles de dépôt nécessaires à la percolation du réseau de fils fabriqué à partir du protocole n°1. Comme évoqué précédemment, la conductivité électrique augmente au détriment de la transparence. Une mesure de transparence (Protocole n°2) et plusieurs mesures de conductivité par méthode 2 pointes (Protocole n°3 – sans Ag) ont donc été réalisées après chaque cycle (Fig79). La valeur de 10000 Ω sur la courbe rouge correspond à la valeur limite de l'appareil de mesure, cette valeur pourrait être remplacée par n'importe quelle valeur supérieure à 10000, elle signifie simplement que le réseau n'est pas encore percolant.

Une première série de réseaux de Cu NFs a donc été fabriquée, le meilleur compromis de performances correspond, dans ces conditions, à une résistance carrée moyenne de 1200 Ω pour une transparence de 86 % en 12 cycles de dépôt. Cette valeur de résistance électrique est élevée comparée à ce que l'on peut trouver dans la littérature.

La multiplication des cycles de dépôt entraîne l'apparition de zones de haute concentration en fils sur les bords de l'ET. Ce « défaut » est dû à deux phénomènes : la formation d'agrégats de NFs en solution, et leur accumulation sur le bord de la barre de Meyer. La densité moyenne en fils, mesurée par le logiciel ImageJ, à partir de clichés MEB (Fig80) des réseaux de NFs, est de 28%. A plus fort grossissement, on constate que certains fils semblent englués dans une matrice à la fois transparente et isolante, c'est-à-dire de nature organique. Il s'agit de l'excès de PVP qui nous permet d'assurer la stabilité à la fois chimique et colloïdale de la dispersion de Cu NFs dans l'éthanol (Chapitre 2).

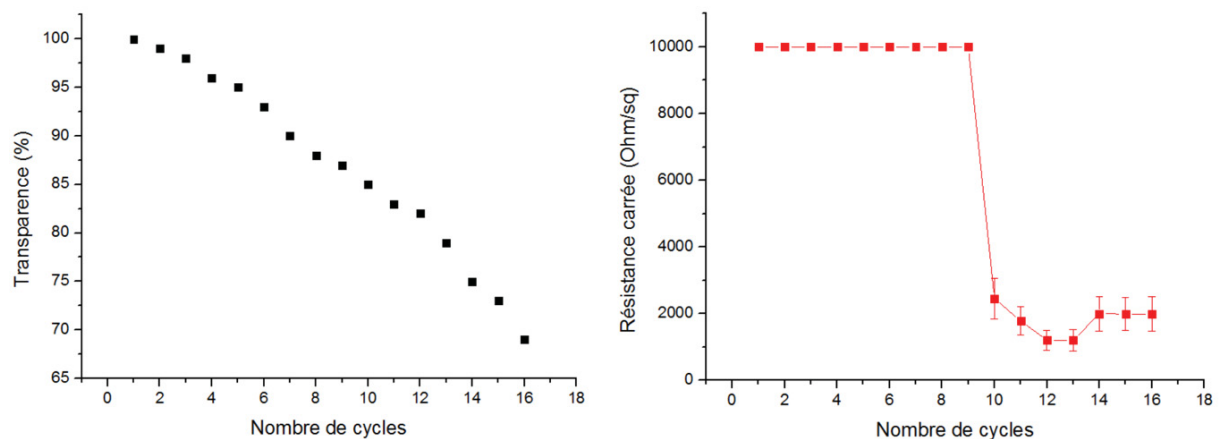


Figure 79 : Evolution des propriétés d'un réseau 2D de Cu NFs en fonction du nombre de cycles de dépôt : à gauche, évolution de la transparence ; à droite, évolution de la résistance carrée moyenne mesurée par la méthode 2 pointes.

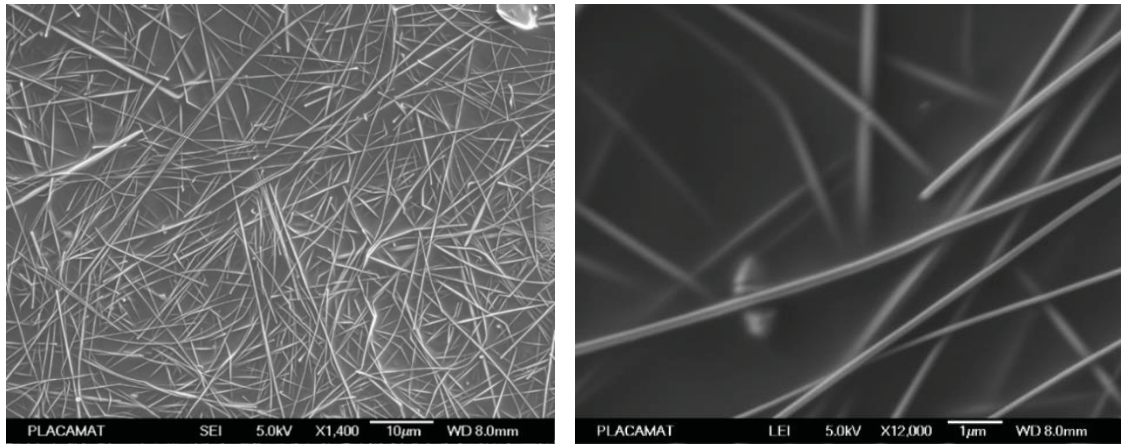


Figure 80 : Clichés MEB d'un réseau de Cu NFs fabriqué selon le protocole n°13.

La suite de notre étude a donc consisté à trouver une solution technique pour éliminer cet excès de PVP et ainsi améliorer la conductivité des réseaux.

A) Amélioration de la résistance du réseau de fils par traitement thermique

Plusieurs stratégies peuvent être adoptées pour diminuer la résistance carrée du réseau de fils. La première consiste à faire subir un traitement thermique au réseau afin d'améliorer les jonctions entre fils.

Protocole n°18 :

Le substrat porteur du réseau de fils est déposé sur une plaque chauffante à température ambiante afin d'éviter tout choc thermique. Un flux d'argon est initié sous une cloche de verre, un entonnoir dans notre cas, placé au-dessus du substrat. La plaque chauffante est ensuite réglée à une température T . Le temps de chauffe $t_{chauffe}$ débute quand la plaque a atteint la température désirée. Une fois le traitement thermique terminé, le substrat refroidit sous le flux d'argon jusqu'à température ambiante.

Une série de réseaux de fils a subi différents traitements thermiques à 120, 150, 170, 200, 220 et 240 °C pendant 15 min. (Fig81)

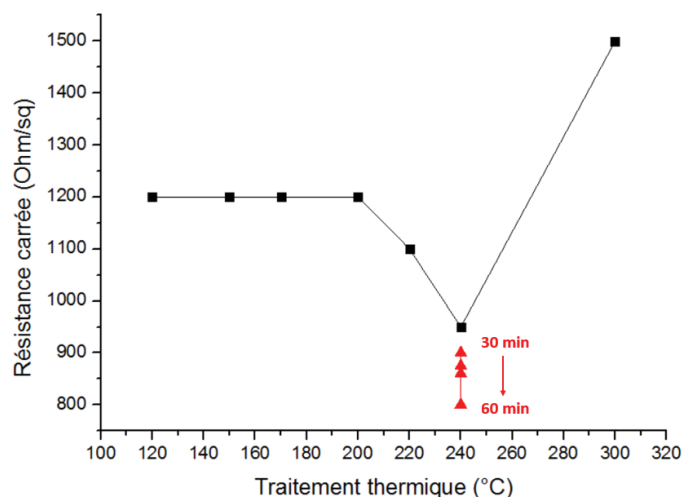


Figure 81 : Evolution de la résistance carrée en fonction de la température du traitement thermique appliqué sur différents réseaux de NFs de Cu pendant 15 min (en noir), ou un temps supérieur à 15 min (en rouge).

Les quatre premiers traitements à 120, 150, 170 et 200 °C n'ont entraîné aucune amélioration de la résistance carrée. Entre 200 °C et 240 °C, une légère amélioration, de 1200 à 950 $\Omega\Box$ est observée, mais les températures des traitements thermiques ne sont pas suffisamment longues, ou la durée du traitement thermique n'est pas suffisamment élevée. Au-delà de 240 °C, la résistance carrée remonte en raison de l'oxydation des Cu NFs et de la modification de leur morphologie. A 300 °C par exemple, la forme anisotrope n'est pas conservée, une partie des fils deviennent des sphères pour réduire leur énergie de surface, les autres fils sont recouverts d'une couche d'oxyde de cuivre (Fig82). Des fils sont cependant toujours visibles.

Entre 20 et 50 min de traitement thermique à 240 °C, la résistance carrée ne baisse que de 50 $\Omega\Box$. Finalement, une limite d'amélioration de la résistance carrée est atteinte pour un traitement thermique à 240 °C pendant 1 heure sous atmosphère inerte (point rouge sur la Figure 81). La résistance carrée est réduite de 1200 à 800 $\Omega\Box$. Prolonger le traitement thermique au-delà de 1h n'entraîne aucune diminution supplémentaire de la résistance. Le traitement thermique n'a aucun impact sur la transparence des réseaux de fils, tant que ces derniers ne sont pas oxydés au-delà de 240 °C.

Deux étapes de dégradation du PVP ont été observées entre 25 et 600 °C, 17 % de perte de masse entre 80 et 190 °C qui représente l'évaporation des solvants résiduels et la destruction des oligomères de faible masse moléculaire. 79 % de perte de masse entre 400 et 460 °C qui correspond à la décomposition du PVP.¹¹⁸ Nos traitements thermiques ne sont donc pas assez poussés pour dégrader complètement le PVP. Ce qui explique cette limite de résistance atteinte à 800 $\Omega\Box$.

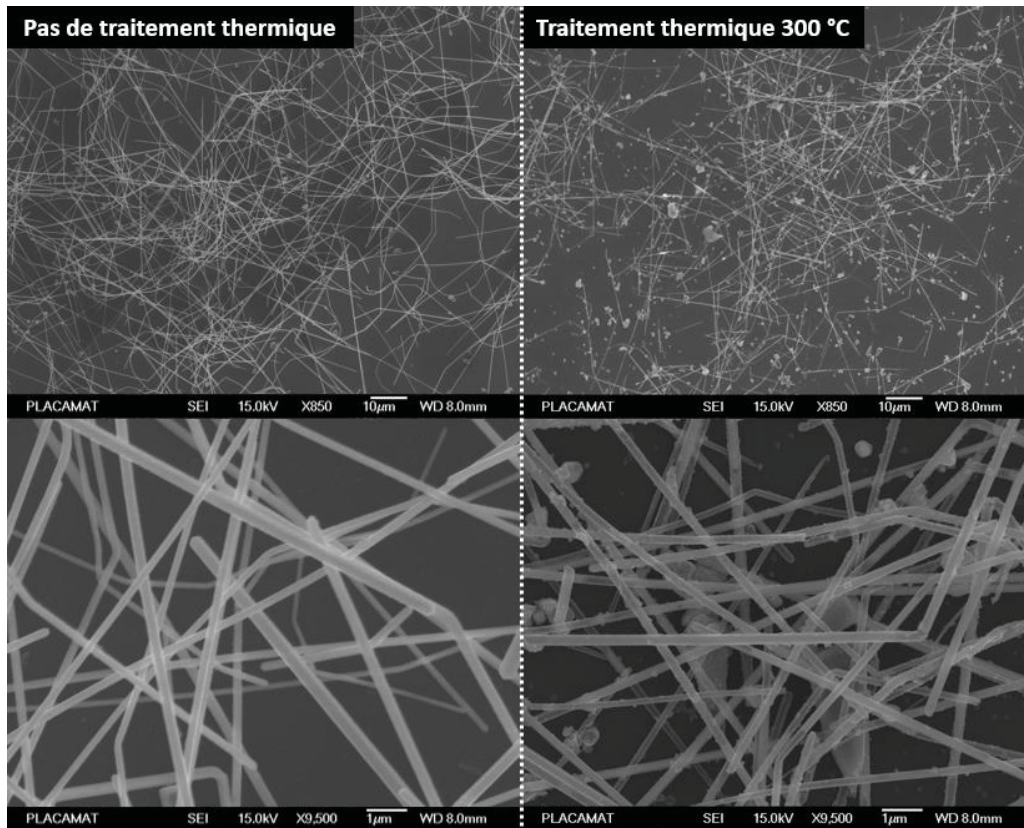


Figure 82 : Clichés MEB de réseaux de NFs de cuivre fabriqués par trempage (Protocole n°8, à gauche) et même réseau après traitement thermique à 300 °C pendant 1h (à droite)

B) Impact du liquide de dispersion sur les performances des électrodes transparentes

Une autre stratégie visant à réduire les valeurs de résistances carrées de nos réseaux serait de trouver un solvant susceptible de s'évaporer rapidement à l'air. L'isopropanol (**i-PrOH**) est un solvant dans lequel les Cu NFs enrobés d'HDA sont stables chimiquement. Les fils ne sont donc pas recouverts de PVP ici. L'i-PrOH ne s'évapore pas aussi rapidement que l'éthanol, mais suffisamment rapidement pour que le phénomène d'îlots concentrés ne se produisent pas (comme dans l'eau par exemple).

La stabilité colloïdale des NFs est meilleure dans l'i-PrOH que dans l'éthanol. En effet, dans l'éthanol, pour $[C_{NF}] = 0,5 \text{ mg/mL}$, la dispersion se déstabilise en moins de 30 min. Alors que dans l'i-PrOH, pour $[C_{NF}] = 1,5 \text{ mg/mL}$, la dispersion est stable plus d'une heure. Le dépôt de fils est donc plus homogène à la surface du substrat en verre (Fig83). Des fils bien dispersés en solution ne forment pas d'agrégats, et ne s'accumulent pas sur la barre de Meyer. Dans la suite de cette étude, les Cu NFs seront donc conservés et appliqués sur substrat dans l'i-PrOH.

Après synthèse et lavage dans l'eau, une fine couche d'HDA protège les Cu NFs de l'oxydation, en solution. Lors de leur transfert dans l'i-PrOH, l'HDA reste en surface des fils. Les Cu NFs sont moins stables dans l'i-PrOH (quelques jours) que dans l'eau (plusieurs semaines), mais bien plus stables que dans l'éthanol (quelques minutes/heures en fonction du diamètre des fils). La bonne stabilité colloïdale

des fils dans l'i-PrOH permet de concentrer la solution à 1,5 mg/mL (contre 0,5 mg/mL dans l'éthanol). Ce qui nous a permis d'envisager la réduction du nombre de cycles de dépôt de 14 à 8 pour atteindre une résistance comparable de $800 \Omega \square$ pour une transparence de l'ordre de 70%.

Protocole n°19 :

Protocole identique au Protocole n°1 où l'éthanol est remplacé par l'isopropanol et avec $[C_{NF}] = 1,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, et où les Cu NFs sont recouverts d'HDA. Un traitement thermique identique à celui exposé dans le protocole n°6, à 240°C pendant 1h est ensuite appliqué au réseau de NFs.

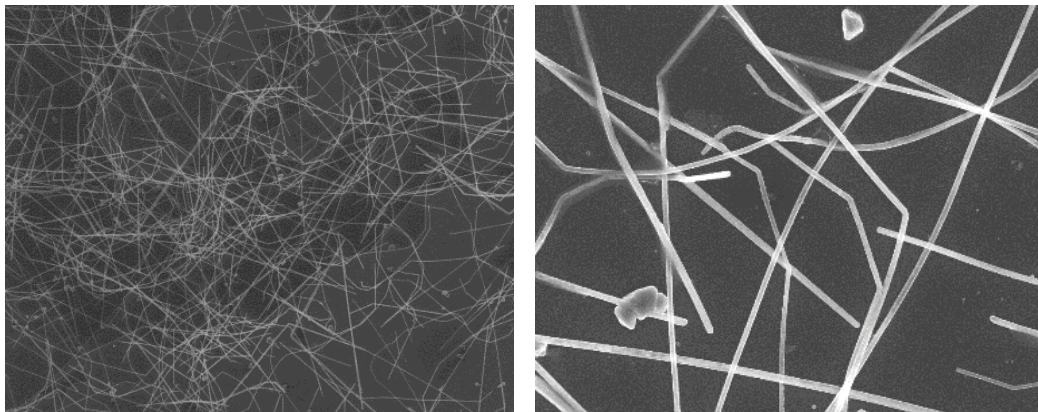


Figure 83 : Clichés MEB d'un réseau de Cu NFs fabriqué selon le protocole n°7

Quand l'i-PrOH est utilisé à la place de l'éthanol, aucun stabilisant n'est ajouté, aucune surcouche organique ne se forme à la surface du substrat. Les jonctions entre fils sont améliorées. La résistance carrée moyenne mesurée est de $150 \Omega \square$ pour une transparence de 90 %. La densité moyenne en fils, mesurée par le logiciel ImageJ, à partir de clichés MEB des réseaux de NFs, est de 27%.

Une limite de résistance carrée ($150 \Omega \square$) a donc été atteinte par la technique de la barre de Meyer. Cependant, il existe d'autres méthodes pour fabriquer des ETs à partir d'une solution colloïdale. Nous nous sommes inspirés de la technique du « dip-coating » pour mettre au point notre propre méthode.

3.2.2 Fabrication d'électrodes transparentes par trempage retrait

Dans le but d'obtenir un dépôt de fils de cuivre dense et homogène à la surface d'une lame de verre, une méthode manuelle qui s'inspire de la technique *du trempage retrait* a été mise au point.

Protocole n°20 :

Les substrats de verre sont nettoyés selon une méthode identique à celle exposée dans le protocole n°1.

La lame de verre (24x32x0.16 mm) est plongée à l'aide d'une pince, à la main, dans un bécher contenant une dispersion de Cu NFs (1,5 mg / mL) dans l'i-PrOH puis est lentement retirée (en une

dizaine de secondes). Elle est ensuite séchée à l'aide d'un flux d'air. Ces trois étapes comptent pour 1 cycle. Ce procédé est répété N fois (N_{cycle}).

L'ET subit ensuite un traitement thermique sur plaque : 240 °C – 1h et est refroidie à l'air.

Par rapport aux électrodes fabriquées par la barre de Meyer en 8 cycles, la teinte rosée est plus soutenue et homogène à la surface du substrat à l'œil nu. La résistance carrée moyenne mesurée est de 50 Ω/\square pour une transparence de 75 % (Fig85), ce qui laisse supposer que le réseau de NFs est dense sur l'ensemble du substrat. Pour une mesure exacte de la transparence, une des faces de la lame de verre doit être lavée ou masquée au préalable, en effet cette technique dépose des NFs de part et d'autre de la lame de verre. L'analyse des images MEB (Fig84) par le logiciel *ImageJ* atteste de la densité du réseau de fils qui est de 55 % en moyenne (6 clichés ont été analysés).

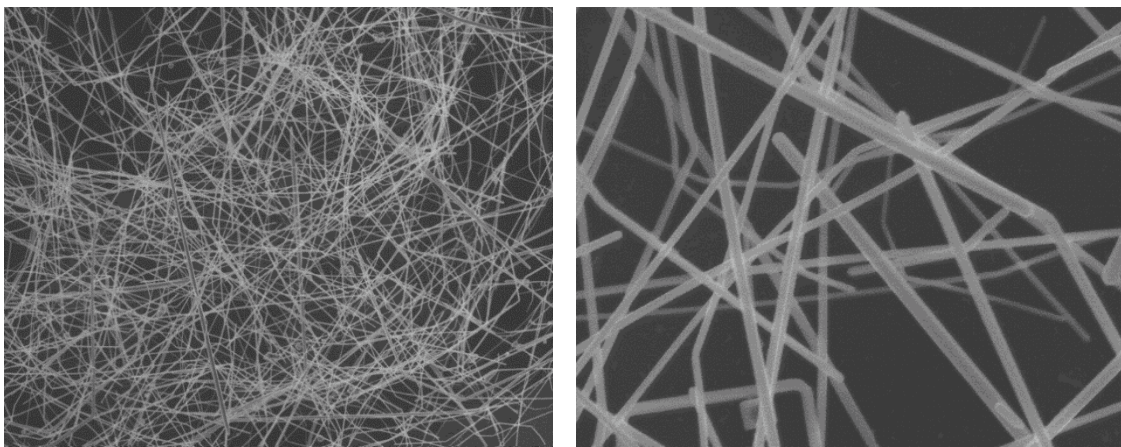


Figure 84 : Clichés MEB d'un réseau de Cu NFs fabriqué selon le protocole n°20.

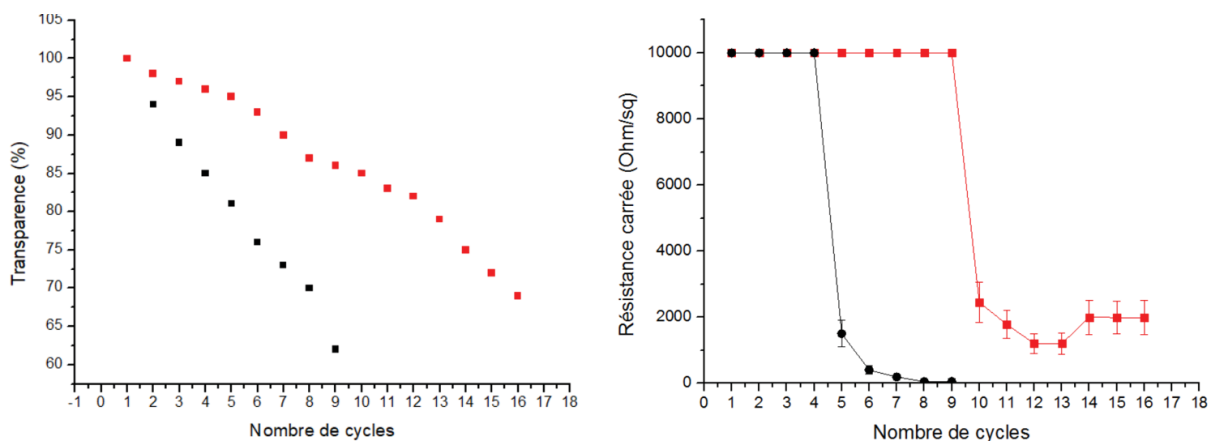


Figure 85 : Evolution de la transparence de réseaux 2D de Cu NFs en fonction du nombre de cycles de dépôt (à gauche), et de la résistance carrée moyenne, mesurée par la méthode 2 pointes, des mêmes réseaux de Cu NFs en fonction du nombre de cycles de dépôt (à droite). En noir, réseaux préparés par dip coating (protocole n°8) et en rouge, réseaux préparés par barre de Meyer (protocole n°1).

La figure 85 montre qu'une valeur minimale de résistivité de 50 Ω/\square est atteinte en 8 cycles de dépôt pour la méthode de trempage alors qu'une valeur de 1200 Ω/\square est atteinte en 12 cycles par la méthode de la barre de Meyer. Les phénomènes de perte de transparence et de seuil de percolation

à atteindre sont observés dans les deux cas. Cependant, ces phénomènes ont lieu en presque deux fois moins de cycles dans le cas de la méthode de trempage, ce qui laisse supposer que la quantité de fils déposés par cycle est double avec cette technique. Ce qui est confirmé par l'analyse des clichés MEB (**Fig83 et 84**), avec une densité en fils mesurée de 55% pour les réseaux fabriqués par trempage au bout de 9 cycles et de 27 % pour les réseaux fabriqués par la barre de Meyer après 16 cycles.

Les ETs obtenues à partir du protocole n°8 sont les plus performantes que nous avons pu fabriquer, leurs performances s'approchent des standards de la littérature sans être concurrentielles (résistances carrées de quelques $\Omega \square$ pour des transparences de 90 %). Cependant notre but, dans cette étude, n'est pas de fabriquer les meilleures ETs mais de développer une méthode de passivation efficace des réseaux de Cu NFs directement sur le substrat afin de maintenir leurs performances au cours du temps.

3.2.3 Passivation d'électrodes transparentes par sulfuration contrôlée

Déposer des NFs déjà passivés sur un substrat ne permet pas d'obtenir des réseaux conducteurs. Plusieurs protocoles de passivation des Cu NFs sur substrat ont donc été développés à partir de notre méthode de passivation en solution. Le but est de sulfurer en surface les NFs pour les protéger de l'oxydation, sans pour autant détériorer les contacts entre les fils. La couche de sulfure doit donc être fine, et homogène sur l'ensemble du réseau.

A) Passivation de réseaux de fils par imprégnation

La première stratégie consiste à déposer une goutte concentrée de HCl, puis de Na_2S pour ensuite l'étaler à la surface du réseau de fil. La passivation est activée par HCl lorsque les NFs sont dispersés dans une solution Na_2S , c'est pourquoi nous avons dans un premier temps appliqué HCl puis Na_2S . La surface du réseau serait alors partiellement oxydée et la sulfuration pourrait être effective. Ces tests ont été menés sur des réseaux fabriqués selon le protocole n°7.

Protocole n°21 :

Une goutte de solution d'HCl (30 μL) 5 mM (Solution HCl 12M dans l'eau diluée dans l'éthanol) est déposée dans un angle du réseau de fils et est ensuite étalée à l'aide d'une barre de Meyer. Dans un second temps, après évaporation de HCl, une goutte de solution de Na_2S (30 μL) 0,5 mM dans l'éthanol, est déposée puis étalée selon le même procédé. Le substrat est séché à l'air, à température ambiante.

L'ET perd progressivement sa teinte rosée après application de la goutte de solution de Na_2S . Une teinte noire avec des reflets légèrement jaunes apparaît. Cette teinte noire semble attester de la formation de sulfures à la surface des ETs. L'étude des clichés MEB permet d'observer si la passivation est efficace (**Fig86**) ; elle n'a pas permis de détecter la présence de cristaux de NaCl.

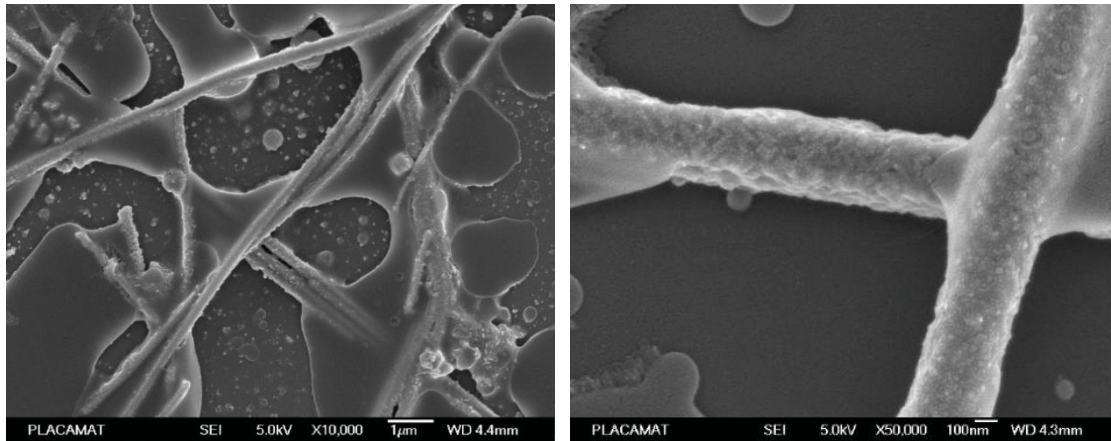


Figure 86 : Images MEB d'une ET passivée selon le protocole n°21.

Les images MEB montrent que la surface des fils est modifiée par le traitement. La passivation semble avoir été efficace sur l'ensemble de l'ET. Des cristallites d'une dizaine de nanomètres sont formées à la surface des Cu NFs. Cependant la conductivité du réseau n'est pas conservée. La passivation des NFs semble trop efficace, les fils ayant été totalement convertis en sulfures de cuivre, non conducteurs.

Plusieurs autres tests ont été menés à partir du protocole n°9, dans lesquels les concentrations en HCl et Na₂S ont été modifiées (Tab11).

Tableau 11 : Série de passivation dérivées du protocole n°9 où l'impact de [HCl] et [Na₂S] sur les réseaux de Cu NFs (Cu NFs : Ø=180 mn – L > 100 μm – Réseau 2D : R_□ = 150 Ω_□ et T = 90 %) a été étudié.

[HCl]	[Na ₂ S]	Transparence	R carrée
mM	mM	%	Ω _□
5	0,5	68	∞
2	0,5	70	∞
1	0,5	70	∞
0,5	0,5	72	∞
0,5	0,2	72	∞
0,5	0,1	73	∞
0,5	0,05	75	∞

Quelles que soient les concentrations en HCl et Na₂S, la passivation convertit les Cu NFs en nanotubes Cu_xS, il n'y a plus de contact électrique entre les fils et le réseau n'est plus conducteur. La transparence du substrat tombe de 85 – 90 % à 70 – 75 %. Des conditions plus douces, ou une nouvelle méthode de passivation doivent donc être trouvées.

Une nouvelle série d'expériences dérivées du protocole n°9 a donc été menée. La méthode est exactement la même, exception faite que nous n'utilisons plus HCl pour activer le réseau.

Dans notre protocole de passivation des Cu NFs en solution (**Chapitre 2**), HCl est utilisé pour « activer » la passivation par Na₂S. En effet, lorsque les Cu NFs sont plongés dans une solution Na₂S, aucun virage de couleur n'est observé, les fils ne réagissent pas. Ils ne réagissent pas, car leur surface doit être partiellement oxydée pour que la passivation puisse être effective. En solution, les NFs sont recouverts d'une fine couche organique (HDA ou PVP), ils sont protégés de l'oxydation.

Une fois déposées sur un substrat en verre, après séchage et traitement thermique à 240 °C, les molécules organiques qui « protégeaient » les Cu NFs contre l'oxydation sont détruites. C'est pourquoi les réseaux de Cu NFs ne sont pas stables au cours du temps, ils s'oxydent rapidement lorsqu'ils ne sont pas protégés.

Ne pas utiliser HCl, mais profiter de cette oxydation « naturelle » pour initier la passivation par Na₂S doit donc être possible. Un protocole très simple peut donc être proposé.

Protocole n°22 :

Une goutte de Na₂S, (30 µL) 0,1 - 50 mM dans l'éthanol, est déposée dans un angle de l'ET et est ensuite étalée à l'aide d'une barre de Meyer. La goutte s'évapore à l'air en quelques secondes sans rinçage de l'ET.

A faible concentration en Na₂S (0,1 – 1 mM), aucun changement de couleur n'est observé, l'ET garde sa teinte rosée. La quantité d'ion S²⁻ n'est pas suffisante pour initier la formation de cristallites Cu_xS, le réseau de fil n'est pas passivé et reste conducteur.

A concentrations en Na₂S plus élevées (1 – 50 mM), l'ET perd sa teinte rosée en quelques secondes après dépôt de la goutte concentrée. Entre 1 et 5 mM en Na₂S, une teinte légèrement noire avec des reflets jaunes apparaît en environ 15 secondes après étalement de la goutte. Ce qui semble attester de la formation de Cu_xS à la surface du réseau de fils. Pour Na₂S 50 mM, le virage de couleur au noir profond est immédiat, comme observés dans les expériences où HCl était utilisé.

Pour tout traitement où [Na₂S] est supérieur à 1 mM, le réseau de fils n'est plus conducteur. Les images MEB ont montré que la passivation n'est pas homogène à la surface des ETs (**Fig87**). Certaines zones sont passivées, et d'autres non. Les zones passivées « cassent » le réseau de fils et détruisent la percolation.

Pour [Na₂S] = 1 ou 5 mM, des cristallites de tailles variables sont formées à la surface des Cu NFs (5 – 15 nm) et le réseau n'est que partiellement passivé. Pour [Na₂S] = 50 mM le réseau de fils est passivé sur l'ensemble de l'ET, mais pas de façon homogène. Une partie du réseau est recouvert de

petites cristallites (5 nm), le reste du réseau est recouvert par deux populations de cristallites : de petite taille (5-10 nm) et de grande taille (50-100 nm).

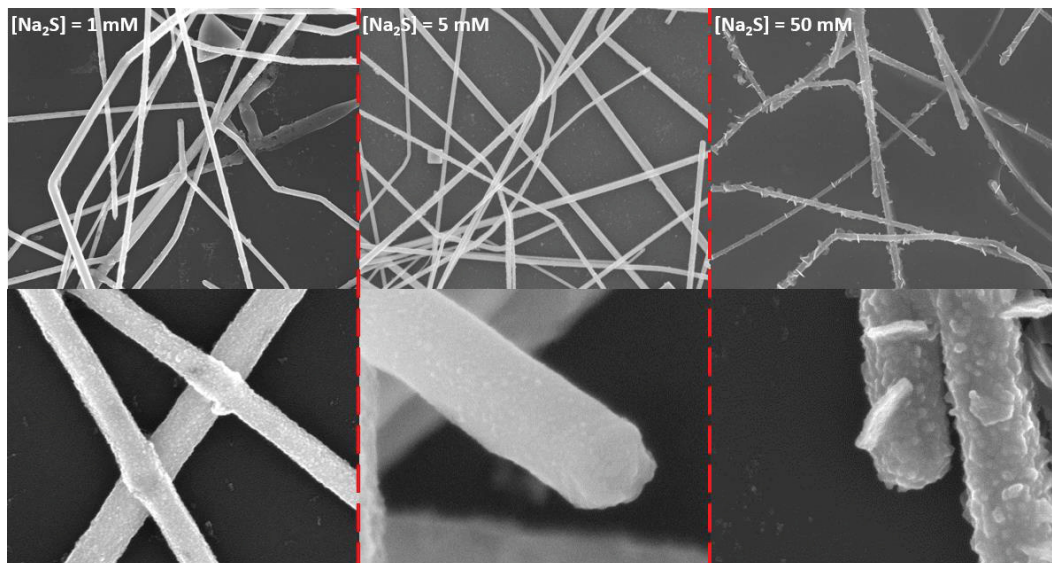


Figure 86 : Images MEB d'ET passivées par du Na₂S à différentes concentrations (protocole n°22).

Cette méthode d'imprégnation permet de passiver les réseaux de Cu NFs. Le virage de couleur du rose au noir atteste, dans un premier temps, de la formation de sulfures de cuivre Cu_xS et non d'oxydes de cuivre. La formation d'oxydes Cu₂O à la surface du réseau se traduit par un virage de couleur du rose au orange. Cependant, la passivation n'est pas homogène à la surface de l'ET, certaines zones ne sont pas passivées alors que d'autres le sont trop efficacement. Ce manque d'homogénéité est dû à la technique elle-même, le film de liquide ne s'évapore pas à la même vitesse en tout point de l'ET, car il n'est pas de la même épaisseur partout.

Une série de tests où plusieurs gouttes peu concentrées (0,1 – 1 mM) sont déposées successivement sur des ETs fabriquées à partir du Protocole n°7 reste à réaliser. Nous attendons un virage de couleur progressif de l'ET du rose au noir, et une passivation plus homogène à la surface de l'ET en multipliant les cycles de dépôt goutte.

B) Passivation de réseaux de fils par immersion

Cette méthode de passivation des réseaux de NFs a été développée en même temps que nos expériences d'amélioration des performances des réseaux de Cu NFs. Des ETs fabriquées à partir des protocoles 13, 19 et 20 ont donc été utilisées.

Une première série d'expériences a été menée à partir de réseaux issus du protocole n°1. Le substrat est plongé dans des bains HCl et Na₂S, à l'image de ce qui a été fait par l'équipe de Nien.⁷³ Une couche Cu₂S d'une centaine de nanomètres a été formée à la surface d'une plaque de cuivre massif.

Protocole n°23 :

Un réseau 2D de Cu NFs issu du protocole n°13 est plongé dans un bain HCl 5 mM (HCl 12M dans l'eau dilué dans l'éthanol) pendant 5 min puis est séché à l'air. Après environ 1 min, il est plongé dans un bain Na₂S 0,5 mM dans l'éthanol pendant 5 min puis séché à l'air sans autre traitement thermique.

Cette méthode a montré que les Cu NFs souffrent d'un problème d'adhésion au substrat lorsque l'ET est plongée dans les bains HCl et Na₂S. En effet, des plaques de Cu NFs se décollent de la lame de verre pendant l'immersion. Cependant, les Cu NFs encore présents sur l'ET en fin d'expérience ont une teinte noire, ce qui semble attester de leur passivation.

Les Cu NFs ne se décollent pas instantanément du substrat, nous avons donc essayé de réduire le temps d'immersion du substrat en augmentant la concentration des bains en HCl et Na₂S, les résultats obtenus sont résumés dans le [tableau 12](#). Les temps d'immersion indiqués dans le tableau 12 correspondent au temps d'immersion dans chaque bain, par exemple pour [HCl] = 5 mM et [Na₂S] = 0,5 mM, le temps d'immersion est de 5 min dans HCl et de 5 min dans Na₂S.

Tableau 12 : Résumé d'expériences de passivation d'ETs par immersion dans des bains concentrés en HCl et Na₂S.

[HCl]	[Na ₂ S]	Temps d'immersion	Observations
mM	mM	min	
5	0,5	5	Des Cu NFs se décollent du substrat (70%) La couleur des Cu NFs encore présents sur le substrat vire du rose au noir
10	1	2,5	Des Cu NFs se décollent du substrat (60%)
20	2	1	Des Cu NFs se décollent du substrat (50%) Virage du rose au noir
50	5	0,5	Des Cu NFs sont dissous par le bain HCl (30%) Des Cu NFs se décollent du substrat (10%) Virage du rose au noir
100	10	0,25	Des Cu NFs sont dissous par le bain HCl (70%) Virage du rose au noir

Cette première étude d'immersion des réseaux a permis de constater deux problèmes : les fils se décollent du substrat dans les bains HCl et Na₂S, et une concentration en HCl trop élevée entraîne la dissolution d'une partie du réseau de fils (à partir de [HCl] > 20 mM). Dans les deux cas, le réseau de Cu NFs est endommagé et sa conductivité électrique est perdue.

Nous devons donc, d'une part, améliorer l'adhésion des Cu NFs au substrat de verre et/ou raccourcir le temps d'immersion du substrat. L'ajout d'un traitement thermique après dépôt des Cu NFs a permis d'améliorer la conductivité du réseau en éliminant une partie des molécules organiques, mais aussi d'améliorer l'adhésion des Cu NFs au substrat. Mais ce traitement thermique n'est pas suffisant, car les fils se décollent du substrat et/ou sont en partie dissous par HCl.

A l'image de ce que nous avons proposé dans le protocole n°10, nous avons mené une série d'expériences sans HCl. Les ETs issues des protocoles 19 et 20 subissent un traitement thermique, sans protection organique elles s'oxydent rapidement (quelques heures). L'idée était donc de profiter de l'oxydation du réseau pour initier le processus de passivation par Na₂S.

Protocole n°24

Environ 30 min après traitement thermique du substrat, celui-ci est plongé une seconde dans un bain Na₂S (0,1 – 0,5 mM) puis est séché sous flux d'air, à température ambiante. Ce procédé est reproduit X fois.

Un temps d'immersion court, une seconde ici, permet aux Cu NFs de rester accrochés au substrat. Dans le but d'obtenir la couche de passivation la plus fine possible, nous avons décidé de travailler à très faible concentration en Na₂S. Cependant, un traitement d'une seconde avec [Na₂S] = 0,5 mM ne permet pas de passiver le réseau de fils. C'est pourquoi le procédé est répété trois fois. L'ET perd lentement sa teinte rosée et noircit, tout en restant transparente. Ce qui semble attester de la formation de sulfures de cuivre à la surface des Cu NFs. Les principaux résultats de cette série d'expériences sont présentés **figure 88**.

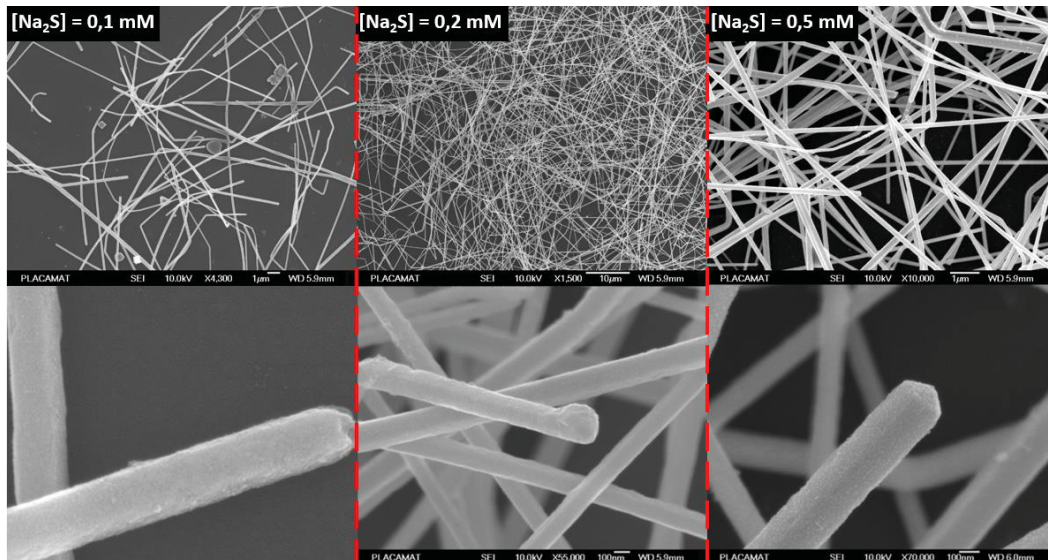


Figure 88 : Images MEB d'ET passivées, selon le procédé du protocole n°7, avec plusieurs concentrations en Na_2S .

Pour $[\text{Na}_2\text{S}] = 0,1$ ou $0,2$ mM, le traitement n'est pas assez drastique pour permettre la passivation du réseau de Cu NFs. Cependant, les ET perdent légèrement leur teinte rosée, ce qui laisse entendre qu'avec un plus grand nombre de cycles, il devrait être possible de passiver le réseau de NFs. Les clichés MEB montrent qu'aucune cristallite Cu_xS n'est formée à la surface des Cu NFs. La rugosité observée à la surface des fils est due à leur légère oxydation. Après ces traitements où $[\text{Na}_2\text{S}] = 0,1$ ou $0,2$ mM, le réseau de Cu NFs est toujours conducteur.

Le cas le plus intéressant de cette série d'expériences est celui où l'ET a été plongée dans un bain Na_2S $0,5$ mM, trois fois, pendant une seconde. L'ET prend une teinte noire légère et le réseau reste conducteur, une augmentation de résistance carrée est toutefois observée ($150 \Omega \square$ avant traitement et $1\text{M}\Omega \square$ après traitement). L'analyse des clichés MEB montre que de nombreuses cristallites sont formées à la surface des Cu NFs (Fig89). La teinte noire de l'ET indique que ces cristallites sont des sulfures de cuivre. Avec une épaisseur d'environ 10 nm, cette couche Cu_xS est la plus fine que nous ayons obtenue par sulfuration des Cu NFs directement sur le substrat.

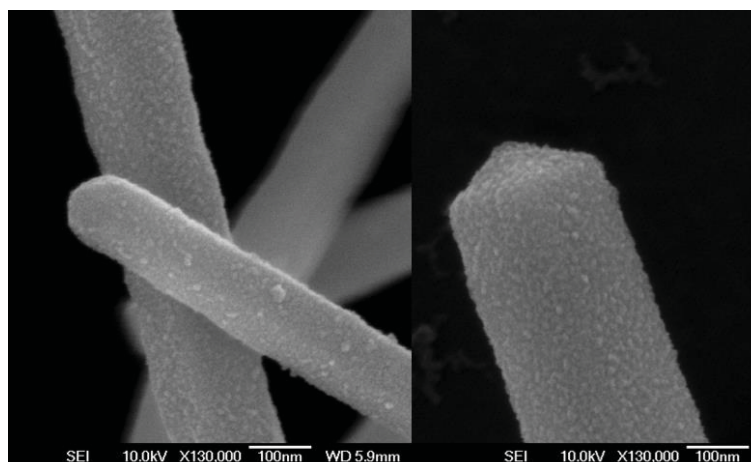


Figure 89 : Clichés MEB de Cu NFs passivés sur substrat par le protocole n°7 – $[\text{Na}_2\text{S}] = 0,5$ mM.

La couche de passivation est fine, mais le réseau de Cu NFs n'est plus aussi conducteur. La principale raison de cette baisse de conductivité est le mauvais contact entre les Cu NFs après passivation. Le traitement thermique appliqué aux ETs permet d'améliorer le contact entre les NFs en éliminant les molécules organiques, et en améliorant les jonctions entre fils par fusion partielle. Des cristallites Cu_2S peuvent alors être formées entre les fils, sans contact métal-métal, le réseau perd en conductivité. Améliorer le traitement thermique semble donc être la solution pour produire des ETs passivée conductrices. Le principal problème reste l'oxydation rapide des Cu NFs à haute température. En effet au-delà de 240 °C (température du traitement thermique appliqué aux ETs des protocoles 2 et 3) il devrait être possible de souder les NFs, mais les fils s'oxydent en quelques minutes. Une chauffe courte (1 – 5 min) à haute température (300°C) sous atmosphère inerte devrait permettre d'améliorer les jonctions entre Cu NFs.

C) Passivation de réseaux de fils en phase gazeuse

Nous avons émis l'hypothèse qu'une atmosphère riche en H_2S pourrait permettre la conversion partielle de nos fils de cuivre en sulfure de cuivre directement sur le substrat. Une série de passivations sur substrat a été menée à partir de réseaux de NFs fabriqués selon le protocole n°8, sans traitement thermique.

Protocole n°25 :

Un réseau de NFs de cuivre sur substrat verre est placé dans une chambre hermétique dans laquelle un flux soutenu de H_2S est induit pendant un temps t . La chambre est ensuite purgée à l'argon. Les réseaux sont ensuite conservés à l'abri de la poussière, sous argon.

Quatre expériences ont été menées sur des réseaux présentant une résistance carrée de 150 Ω/\square en moyenne (mesures 2 pointes d'un bord à l'autre du réseau sur bandes de laque d'argent). Quatre temps d'exposition ont été testés : 1, 2, 4 et 10 min. A l'œil nu, les réseaux, au préalable d'une teinte rosée, prennent une teinte bleue / grise au bout d'une minute d'exposition. Couleur de plus en plus soutenue avec la prolongation du temps d'exposition.

Après exposition à H_2S la résistance carrée du réseau de fils augmente (de 150 Ω/\square à 4 - 6 $\text{M}\Omega/\square$) quelle que soit la durée d'exposition ([Fig90](#)). Les images MEB montrent la formation de cristallites à la surface des fils ([Fig91](#)). La taille des cristallites augmente avec la durée d'exposition. Le traitement est donc efficace sur nos réseaux de NFs. Une seconde série d'expériences sur des réseaux ayant subi un traitement thermique à 240 °C pendant 1 heure avant exposition au H_2S devrait nous permettre d'obtenir des résistances carrée plus basses que dans cette première série de tests. Le temps d'exposition peut aussi être réduit à 30 secondes, et ce, même si aucun virage de couleur n'est observé à l'œil nu. Une très fine couche de sulfure peut être formée.

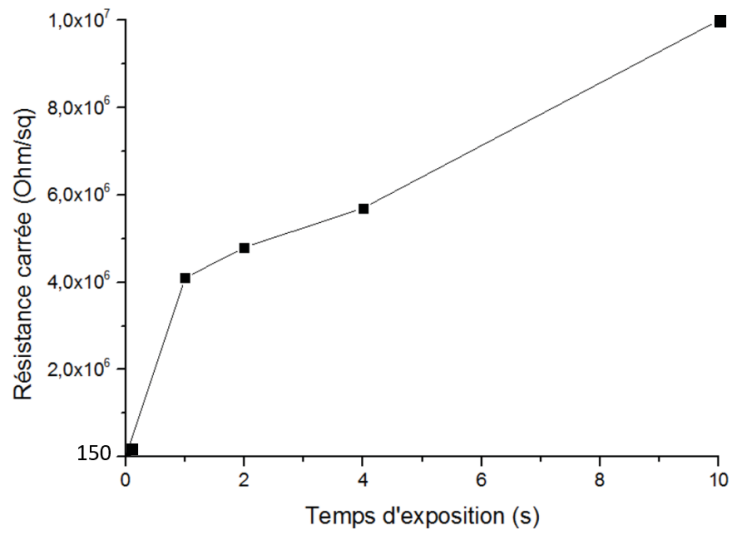
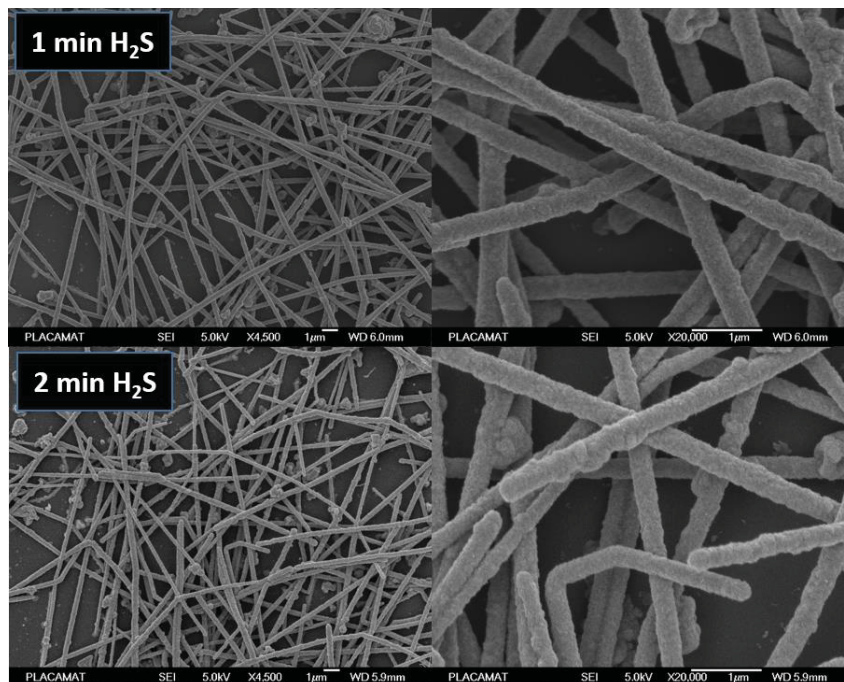


Figure 90 : Evolution de la résistance carrée de réseaux de NFs de cuivre en fonction du temps d'exposition à H_2S .

Pour 10 min d'exposition à H_2S , le réseau de fils n'est plus conducteur, la valeur de 1.10^7 représente ici la limite de mesure de l'appareil. Pour 4, 2 et 1 min d'exposition, la résistance carrée explose, mais reste mesurable, la formation de cristallites à la surface des fils nuit à la conductivité du réseau.



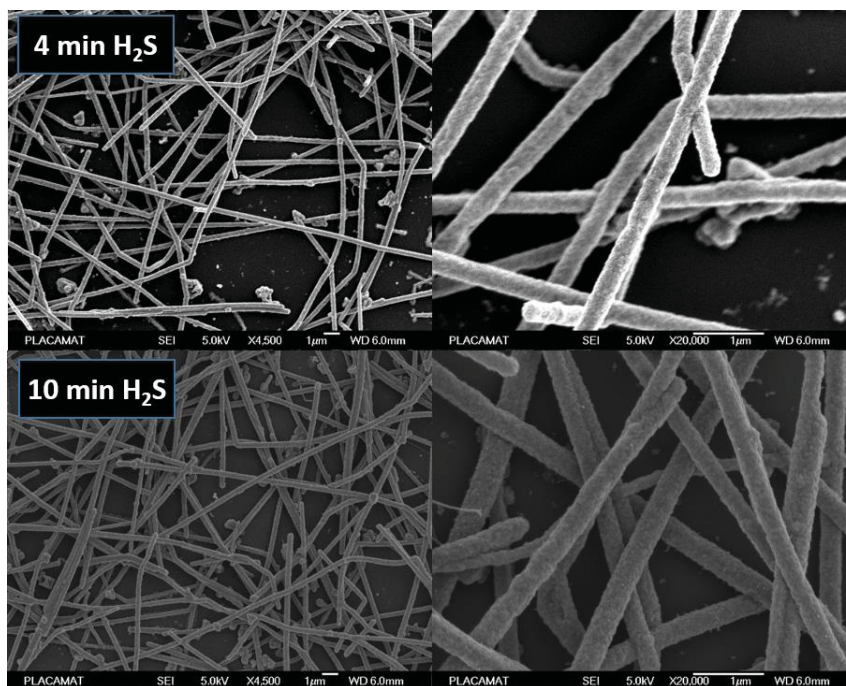


Figure 91 : Clichés MEB de réseaux de NFs de cuivre exposés à H₂S 1, 2, 4 ou 10 min.

Quel que soit le temps d'exposition à H₂S, des cristallites sont formées sur l'ensemble des fils du réseau. L'augmentation de la résistance carrée est directement liée à l'épaisseur de la couche de sulfures de cuivre formée, plus importante en fonction du temps d'exposition.

3.3 Conclusion

Des réseaux 2D de Cu NFs ont été fabriqués par trempage retrait et barre de Meyer puis ont été passivés par un sulfure de cuivre. Nos réseaux présentent de bonnes performances (50 Ω□ pour 75% de transparence), sans entrer dans les standards de l'industrie (quelques Ω□ pour 90% de transparence). Le but de cette étude n'était pas de fabriquer les meilleures électrodes à base de Cu NFs, mais de développer un protocole reproductible pour la fabrication de réseaux 2D de Cu NFs puis de les passiver par un sulfure de cuivre. Ainsi les réseaux les plus performants de notre étude ont été produits à partir d'une suspension de Cu NFs dispersés dans l'i-PrOH par trempage.

Deux méthodes de passivation ont été développées, à température ambiante, à l'air. La première, qui consiste à déposer une goutte concentrée de Na₂S directement sur l'ET, permet de convertir les Cu NFs en nanotubes Cu_xS. Le traitement reste trop drastique, et ce malgré des ajustements de concentration en Na₂S et le retrait de HCl. Le réseau de fils n'est plus conducteur après le traitement. D'autre part, le traitement, tel qu'il est présenté dans les protocoles n° 4 et 5, ne permet pas une passivation homogène du réseau de Cu NFs. Il est cependant possible d'améliorer cette méthode en utilisant une solution peu concentrée en Na₂S (5 < [Na₂S] < 50 mM), et en multipliant les

cycles d'imprégnation. La multiplication de cycles de dépôt de gouttes peu concentrées permettrait alors d'homogénéiser la passivation à la surface des réseaux 2D.

La seconde stratégie de passivation consiste à plonger les ETs dans des bains peu concentrés en HCl et Na₂S. Le problème d'adhésion des fils sur le substrat a pu être réglé en ajoutant un traitement thermique aux ETs et en réduisant considérablement le temps d'immersion des ETs. Ainsi, par trois immersions de 1 seconde dans un bain Na₂S 0,5 mM dans l'éthanol, une fine couche Cu_xS a pu être formée à la surface des Cu NFs. Les fils sont passivés sur l'ensemble du substrat et le réseau reste conducteur. Des améliorations des jonctions entre Cu NFs permettraient d'obtenir des résistances carrée basses et ce malgré la passivation. Dans ce but, le traitement thermique des réseaux doit être ajusté (temps plus court que 30 min et température plus élevée que 240 °C).

Il a donc été possible de transposer notre méthode de passivation des Cu NFs en solution directement sur substrat. Des résultats encourageants ont été obtenus, et ce quelle que soit la méthode de passivation. Des améliorations sont cependant nécessaires pour nos deux stratégies. A terme, des ETs passivées, stables et conductrices pourront être produites grâce à nos méthodes.

Chapitre 4 : Seconde stratégie – Synthèse de NFs bimétalliques CuM

4.1 Etat de l'art sur la synthèse de nanofils bimétalliques à base de cuivre

L'autre stratégie adoptée pour améliorer la stabilité des NFs de cuivre réside dans la formation d'alliages bimétalliques. En effet, l'élaboration de ce type de matériaux permettrait de stabiliser le cuivre tout en améliorant ses propriétés optoélectroniques, voire d'accéder à des propriétés inédites en raison d'effets synergétiques. C'est sur ce point que nous allons nous attarder dans ce chapitre.

4.1.1 Quelques généralités sur les nanostructures bimétalliques

D'une manière générale, les nanoparticules bimétalliques sont classées selon la distribution spatiale des atomes métalliques, ce qui conduit à différentes architectures :

- **les solutions solides (miscibilité totale) avec un arrangement atomique ordonné ou aléatoire (Fig92 A)** sont classées en fonction de l'ordre atomique des espèces A et B.
- **les structures où deux sous-unités A et B sont séparées** par une interface comportant plus ou moins de liaison A-B (Fig92 B). On observe alors une totale ségrégation entre les phases A et B sous forme de deux blocs distincts ou de nodules du métal B autour du métal A. Ce type de structure est le moins décrit dans la littérature.
- **les structures cœur@coquille (Fig92 C)** où un métal A est enrobé par un métal B. Ce type d'organisation est observé pour de nombreux systèmes à base de cuivre et a été très largement étudié dans la littérature.
- **les structures multi-coquilles** présentent des structures qui rappellent les célèbres matriochkas russes. Des alternances A-B-A ou A-B-A-B plus ou moins stables sont observables en fonction des métaux utilisés. Ces systèmes sont relativement peu décrits dans la littérature.

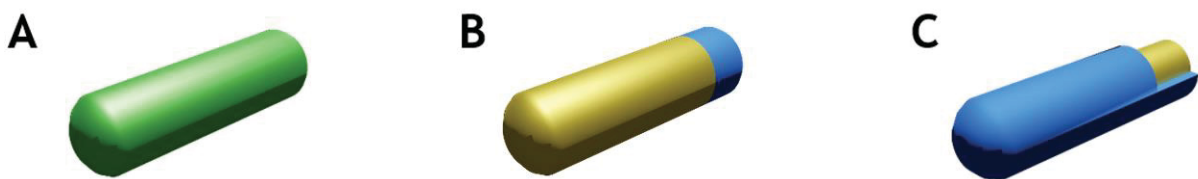


Figure 92 : Différentes architectures de nanostructures bimétalliques décrites dans la littérature : A) nanoalliages ordonnés ou désordonnés ; B) nanoalliages ségrégés ; C) cœur@coquille.

Plusieurs facteurs peuvent impacter le degré de ségrégation entre deux métaux A et B :

- **l'énergie de dissociation des liaisons métalliques.** Si les liaisons A-B sont plus fortes que les liaisons A-A ou B-B, la miscibilité est favorisée. Sinon, la ségrégation est plus favorable et des structures cœur@coquille sont formées.
- **l'énergie de surface des métaux A et B.** L'élément ayant l'énergie de surface la plus faible forme une coquille autour du noyau de plus haute énergie.

- **la taille relative des atomes.** Les atomes plus petits ont tendance à former le cœur des nanoparticules.
- **les transferts de charges.** Les électrons sont naturellement transférés du métal le moins électronégatif au plus électronégatif. Ce phénomène favorise le mélange entre les deux métaux.
- **la structure cristalline.** Les mailles cristallines de forme et dimension proches ont tendance à former plus facilement des nanoalliages plus ou moins ordonnés.

La littérature montre de nombreux exemples de NFs bimétalliques dans lesquels le cuivre est associé à un autre métal et leurs applications ([Tab13](#)). Les nanostructures ont systématiquement une architecture cœur@coquille. Il n'existe que très peu d'exemples de nanofils dans lesquels les deux métaux sont véritablement alliés.

Tableau 13 : Exemples de systèmes bimétalliques et leurs applications.

Système	Application	Référence
CuAg	Polymère conducteur	119
	Capteur de tension	120
	Capteur du glucose	121
	Capteur au glucose non enzymatique	122
	Réduction électrochimique du CO ₂	123
	Electrode flexible	124 ; 125
CuNi	Thermocouple flexible	126
	Catalyse	127
	Electrode pour cellule pérovskite	128
	Electrode flexible	129 ; 130 ; 131 ; 132 ; 133
	Anode pour cellule solaire	134
CuTi	LED	67
CuZn	Cellule solaire organique	135
CuSn	Stockage lithium ion	136
	Non précisé	137
	Conversion du CO ₂	138
CuAu	Electrode flexible	139
CuPt	Electrocatalyse	140
	Désinfectant	141

4.1.2 Voies de synthèse de nanostructures bimétalliques

Les fils bimétalliques sont généralement formés par co-réduction des précurseurs métalliques en une étape ou par croissance ensemencée (Fig93).

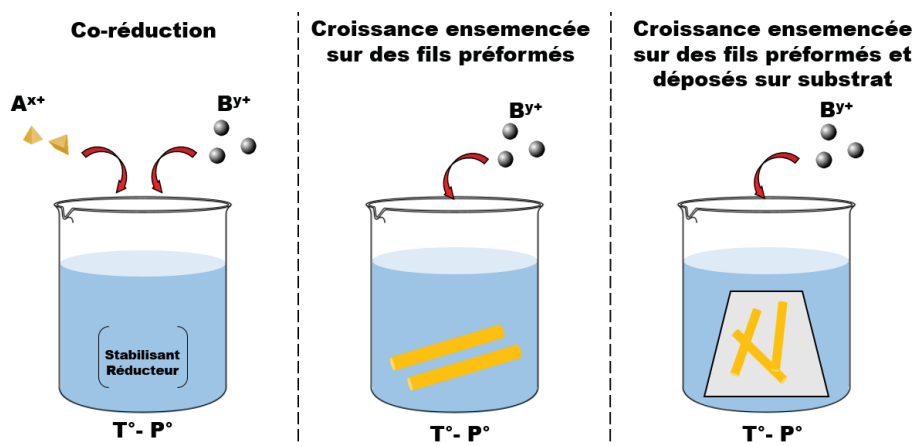


Figure 93 : Schéma illustrant les différentes stratégies décrites dans la littérature pour la fabrication de nanoparticules bimétalliques à haut facteur de forme.

L'obtention de structures cœur@coquille résulte, en général, soit d'un procédé cinétique: la croissance d'un métal A sur la surface du métal B avec une diffusion limitée par les conditions de croissance, soit de l'équilibre thermodynamique dû à la ségrégation superficielle d'un des éléments. Dans ce dernier cas, la tendance à la démixtion favorise la structure cœur@coquille en limitant quasiment le mélange entre les deux espèces.

Nous présentons quelques exemples de travaux recensés dans la littérature portant sur la préparation en solution de NFs bimétalliques à base de cuivre ainsi que leurs propriétés.

Stewart *et al* ont, par exemple, produit des NFs Cu@Ag et Cu@Au par voie aqueuse, à l'aide de AgNO₃ ou de HAuCl₄, en présence d'AA et de PVP, et de fils préformés (Fig94).¹⁴² Une réduction rapide, à 130°C, permet le dépôt d'or ou d'argent à la surface des fils de cuivre, et évite le remplacement galvanique. La formation d'une coquille protectrice permet d'améliorer la stabilité chimique des fils de cuivre, et ce quelle que soit son épaisseur.

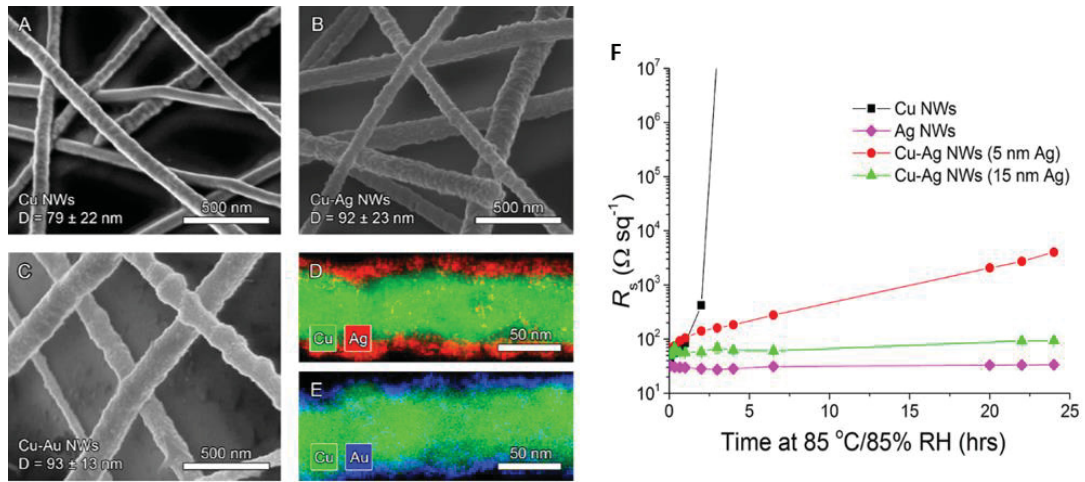


Figure 94 : (A) Clichés MEB de Cu NFs industriels ; (B) de Cu@Ag NFs ; (C) de Cu@Au NFs ; (D) Cartographie EDX de Cu@Ag NFs ; (E) de Cu@Au NFs ; (F) Résistance carrée en fonction du temps, à 85 °C et 85 % d'humidité de NFs de Cu, Ag, Cu@Ag (5 nm Ag) et Cu@Ag (15 nm Ag).¹⁴²

De nombreuses équipes se sont intéressées à l'encapsulation des fils de cuivre par du nickel, car ce dernier est peu sensible à l'oxydation ainsi que l'alliage cuivre-nickel. Le nickel peut être déposé par des approches différentes : (i) la réduction d'un sel de nickel par de l'hydrazine en présence de fils de cuivre (ii) la synthèse solvothermale (iii) la synthèse à l'aide de CTAB (iv) l'électrodéposition. Zhang *et al* ont fabriqué des NFs cœur@coquille Cu@Ni par cette dernière approche.¹³² Le procédé réalisé conduit à la formation de fils de 35 nm de diamètre recouverts d'environ 3 nm de nickel (Fig95). Ces NFs sont plus stables chimiquement que les NFs monométalliques comme le montrent les tests de l'évolution des propriétés électroniques de réseaux de fils au cours du temps (Fig95-f).

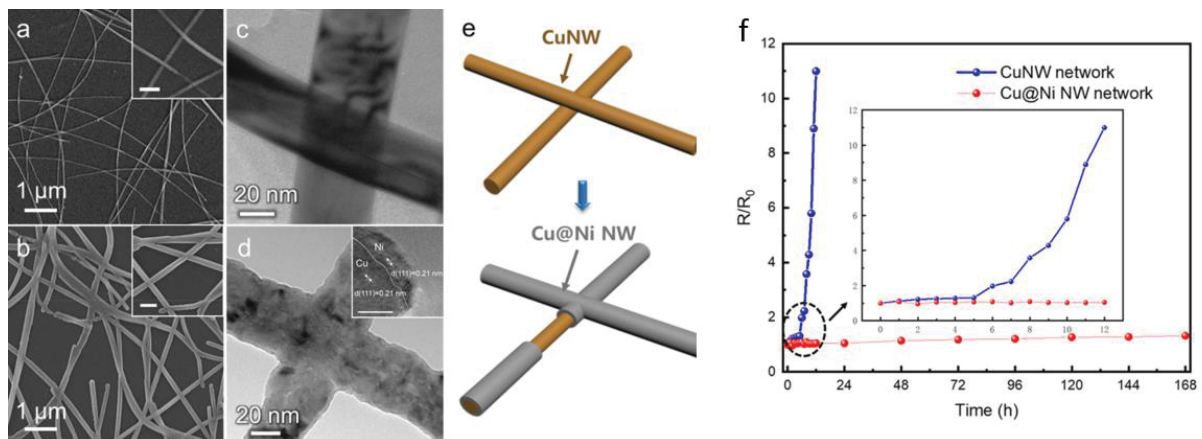


Figure 95 : Cliché MEB de (a) Cu NFs et (b) CuNi NFs ; Clichés MET de (c) Cu NFs et (d) CuNi NFs ; (e) Modélisation des Cu NFs et des CuNi NFs (f) Evolution des propriétés électroniques de réseaux de Cu NFs et de CuNi NFs en fonction du temps, à l'air et à température ambiante.¹³²

L'étain peut également être déposé à la surface de fils de cuivre en solution. Wang *et al* ont, par exemple, produit des CuSn NFs de 17 nm de diamètre à partir de chlorure de cuivre, d'acétate d'étain, de glucose et d'oleylamine dans l'eau¹³⁸. Après traitement aux ultrasons, la solution est placée en autoclave à 120 °C, pendant 12h. La synthèse conduit à la formation de NFs cœur@coquille Cu@Sn

recouverts de 3 nm de Sn. Une fois fabriqués, les fils sont déposés sur une surface de carbone et un recuit est effectué à 300°C à l'air (*Fig96-a ; en bleu*) sous H₂ (*Fig96-a ; en rouge*) ou sous N₂ (*Fig96-a ; en noir*). Différentes morphologies sont obtenues : des nanostructures cœur@coquilles Cu@Sn sous N₂, ou Cu@Sn recouvertes de nodules de cuivre sous H₂, ou des NFs alliés CuSn sous air. Les auteurs ont ainsi montré que la composition de l'atmosphère a un impact sur la nanostructuration des CuSn NFs pendant le traitement thermique.

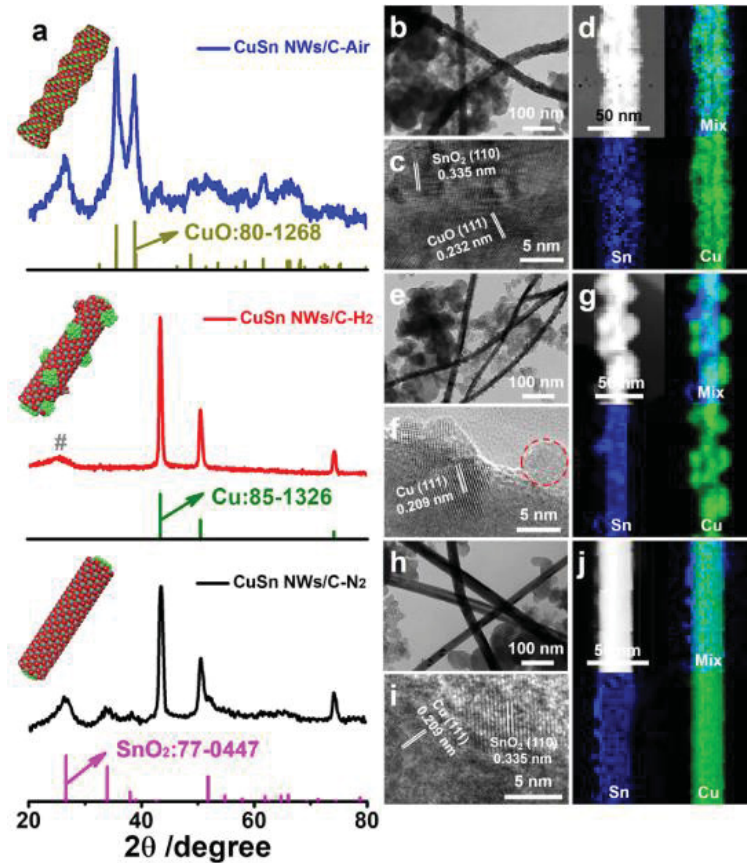


Figure 96 : (a) Diffractogrammes de RX de CuSn NFs ayant subi différents traitements thermiques (sous air, H₂ ou N₂) ; clichés MET et cartographies X de ces fils (b-j).¹³⁸

Duong *et al.* ont synthétisé des CuZn et CuZnO NFs à partir de Cu NFs, plongés dans une solution de ZnSO₄ et NaOH, en présence d'une poudre de zinc (*Fig96*).¹⁴³ Le zinc est déposé à la surface des fils par électrodéposition (*Fig96*). La formation de la couche de zinc entraîne une baisse de la transmittance des substrats formés par les réseaux de NFs, mais pas de leur conductivité électrique (*Fig97*). Un post-traitement thermique permet de former une phase mixte, ZnO et Cu, à la surface des fils, ce qui entraîne une augmentation de la transmittance.

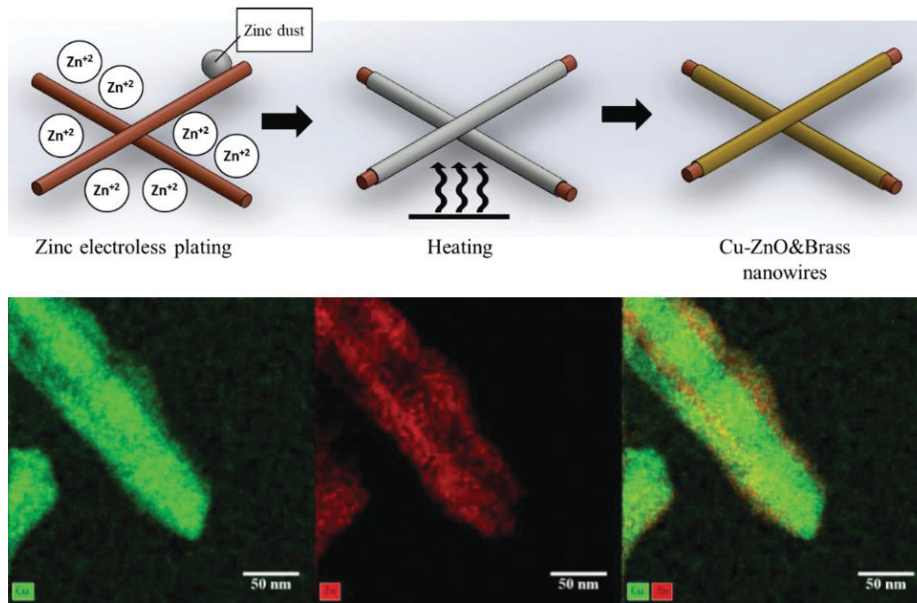


Figure 97 : Formation de nanostructures ségréguées obtenues par électro-dépôt – Cartographies EDX du zinc et du cuivre au sein des fils.¹⁴³

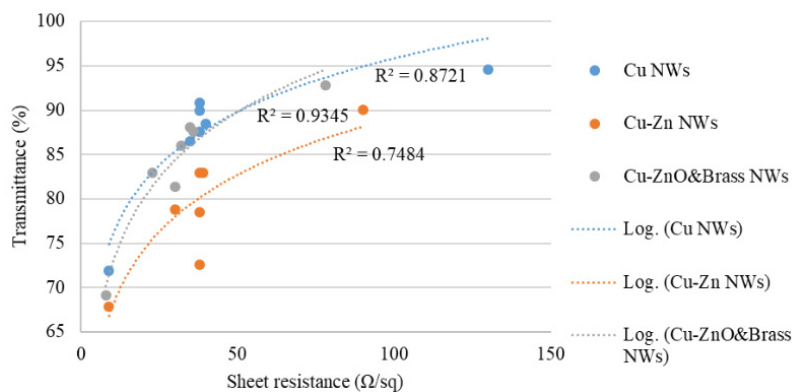


Figure 98 : Comparaison des propriétés opto-électroniques de systèmes mono et bimétalliques.¹⁴³

Chen *et al.* ont produit des NFs CuZn par électrodéposition en présence d'une solution de $ZnCl_2$.¹⁴⁴ Les Cu NFs sont totalement recouverts d'une couche de zinc (Fig99). Une augmentation de la transmittance est observée. La stabilité thermique des réseaux de NFs est nettement améliorée par cette approche comme observée lors de tests de vieillissement accéléré. En effet, les fils résistent à l'oxydation malgré un traitement thermique à l'air, à 160 °C ou 85 °C, pendant 25 h (Fig100).

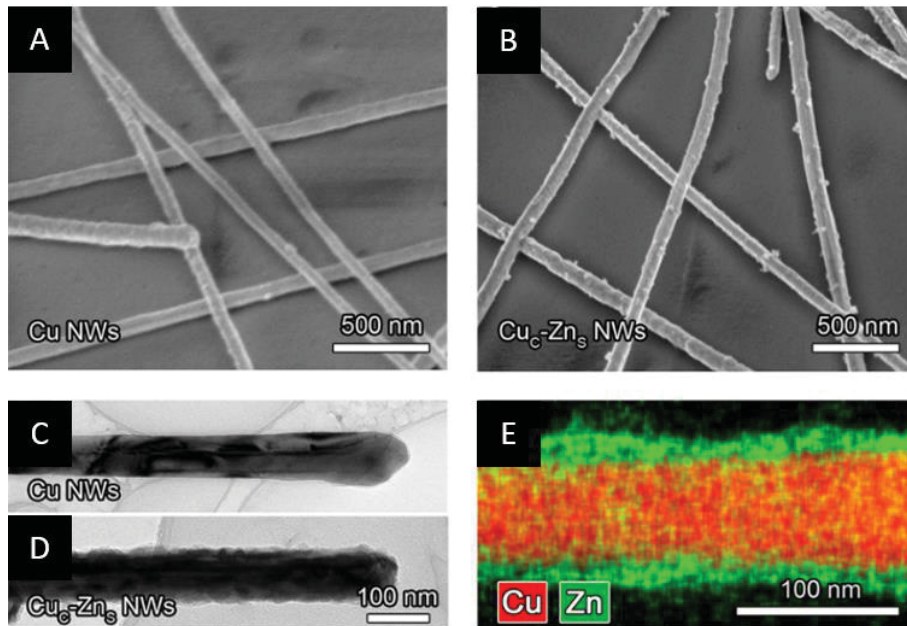


Figure 99 : A) Cliché MEB de Cu NFs et B) de CuZn NFs ; C) Photo MET de Cu NFs et D) de CuZn NFs ; E) Cartographie de CuZn NFs.¹⁴⁴

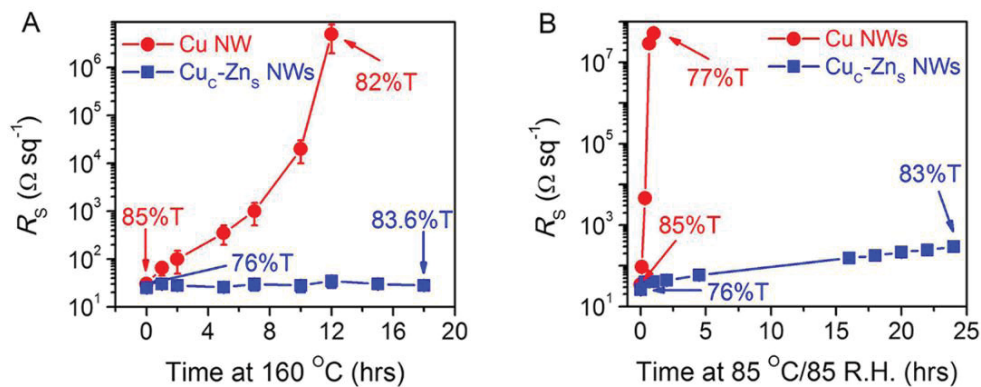


Figure 100 : Résistance carrée de Cu NFs et CuZn NFs en fonction du temps sous traitement thermique à l'air, à (A) 160 °C ou (B) 85 °C.¹⁴⁴

4.1.3 Conclusion et stratégies retenues

Cette analyse bibliographique démontre que la préparation de NFs dans lesquels les deux métaux sont véritablement alliés s'avère délicate. La synthèse d'alliages bimétalliques est plus complexe que la synthèse de nanoparticules de structure cœur@coquille, car il s'agit de trouver les conditions expérimentales permettant d'assurer la réduction simultanée des deux éléments de l'alliage, d'éviter la précipitation d'un métal avant l'autre tout en favorisant une croissance anisotrope. Leur préparation correspond toujours à un réel défi. C'est l'objectif de ce dernier chapitre.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au développement de voies d'élaboration de NFs bimétalliques à base de Cu et d'Ag ou de Zn. Associer le cuivre à l'argent devrait permet de limiter fortement l'oxydation et conserver les propriétés optiques et électriques exceptionnelles du cuivre et de l'argent. Les nanoparticules CuZn font l'objet de moins d'études. Notre objectif est d'avoir un pourcentage de zinc suffisant dans l'alliage pour prévenir l'oxydation et garder les propriétés physiques du cuivre.

Le cuivre et l'argent sont deux métaux qui ont la même structure cristalline (cfc), une valeur similaire, des rayons atomiques proches. La formation d'alliages à partir de ces métaux est donc favorable. Mais, de nombreux facteurs rentrent en jeu lors de la croissance des nanocristaux bimétalliques tels que la valeur des tensions interfaciales, des énergies de cohésion ou encore du flux de diffusion des monomères vers la surface des objets et de leur vitesse d'incorporation dans le solide. Le tableau ci-dessous regroupe un ensemble de données physico-chimiques relatives au cuivre, à l'argent, l'étain ou au zinc ([Tab14](#)).

Tableau 14 : Quelques propriétés physico-chimiques des métaux d'intérêt pour la fabrication de particules bimétalliques.

	Rayon atomique	Electronégativité	Réseau cristallin	Paramètre de maille	Potentiel redox	Point de fusion	Energie de liaison
	(pm)	Pauling		(pm)	(V)	(°C)	(kJ/mol)
Cu	128	1,9	Cubique faces centrées	362	0,34	1084	201
Ag	144	1,93	Cubique faces centrées	407	0,79	961	163
Zn	142	1,65	Hexagonal compact	266 - 494	-0,76	419	-
Sn	145	1,96	Quadratique	583 - 318	-0,13	231	-

Sur la base de calculs théoriques, Zhang et al. ont répertorié les différents alliages bimétalliques susceptibles de se former parmi les 813 systèmes binaires de métaux de transition et de lanthanides. D'après leurs calculs, tous les alliages ne peuvent pas être réalisés avec le cuivre. Par exemple, si les alliages CuZn sont possibles, ce n'est théoriquement pas possible pas le cas pour CuAg.

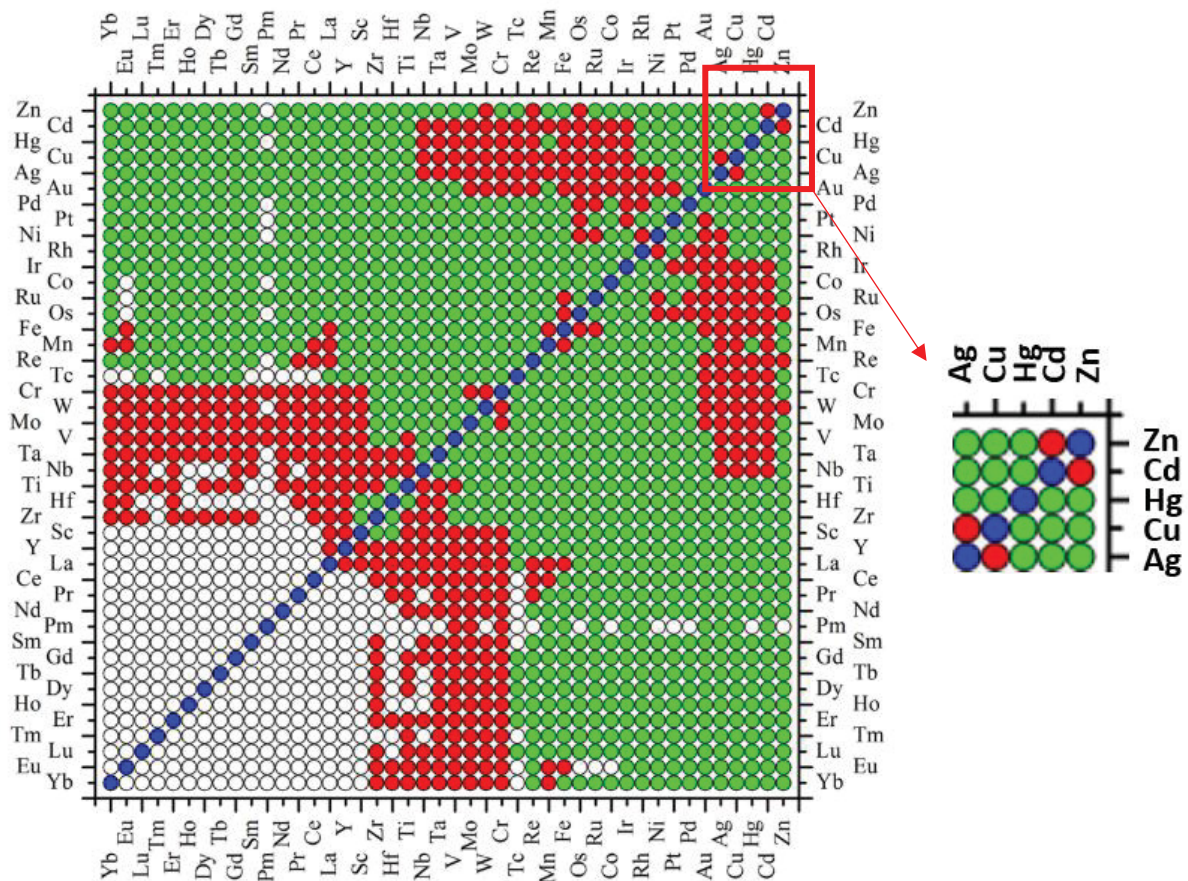


Figure 101 : Carte de miscibilité d'alliages binaires. en vert : les métaux miscibles entre eux, en rouge : les métaux non miscibles entre eux, en blanc, un système pour lequel il n'y a pas de données expérimentales.¹⁴⁵

L'argent et le cuivre sont peu miscibles à l'état massif. Toutefois, ils peuvent former des solutions solides à l'échelle nanométrique. Des nanoparticules bimétalliques sphériques CuAg ont été préparées par Singh *et al*,¹⁴⁶ Li *et al*,¹⁴⁷ Wang *et al*¹⁴⁸ et Jiang *et al*¹⁴⁹ à l'aide de procédés en solution. Cela confirme que la chimie à l'échelle du nanomètre peut différer considérablement de celle associée à des systèmes massifs. Comme évoqué précédemment, les raisons sont multiples. Pour élaborer des nanostructures anisotropes dans lesquelles les deux métaux sont intimement alliés, il faut parvenir à trouver des conditions expérimentales qui permettent de réduire les précurseurs bimétalliques simultanément pour éviter les réactions de déplacement électrochimique. Il peut donc s'avérer nécessaire de considérer des agents réducteurs puissants qui assureront la réduction simultanée des différents précurseurs métalliques. Il faut également trouver les conditions expérimentales qui permettent de solubiliser les précurseurs dans le même solvant.

4.2 Elaboration de nanofils bimétalliques CuAg, CuZn par chimie colloïdale

Différentes stratégies ont été mises au point pour la synthèse de Cu NFs dans le chapitre 1. Elles ont été adaptées à la synthèse de NFs bimétalliques développés dans ce chapitre. Nous avons décidé de partir du protocole de base de synthèse des NFs de cuivre, en phase aqueuse, et d'y ajouter un précurseur d'argent ou de zinc.

4.2.1 Elaboration de nanofils CuAg

Des nanoparticules CuAg ont été préparées selon le protocole 6. Le protocole de synthèse est similaire à celui des Cu NFs réalisés précédemment.

Protocole n°26 :

Dans un ballon de 100 mL, 204 mg de CuCl_2 , 216 mg de glucose et 868 mg d'HDA et x mg de AgNO_3 sont successivement ajoutés dans 80 mL d'eau déionisée ($[\text{CuCl}_2] / [\text{Glucose}] / [\text{HDA}] / [\text{AgNO}_3] = 1 / 1 / 3 / x$). Après 7 h d'agitation, la solution, initialement bleue et transparente, devient bleu ciel et opaque. La solution est transférée dans un flacon en verre de 100 mL fermés et mis à l'étuve à 110°C pendant 16 h. La solution vire alors au marron, un dépôt rose/rouge est formé et se dépose au fond des flacons. Les particules sont purifiées par 3 cycles de centrifugation à l'eau (6000 rpm / 15 min), puis sont redispersées dans l'eau

La synthèse de nanoalliages a été considérée, selon le protocole présenté ci-dessus, en partant d'un mélange de précurseurs d'argent et de cuivre dans la phase aqueuse. La co-réduction des deux précurseurs, sous agitation, conduit à la formation de nanoparticules de type 'Janus', de morphologie sphérique, dans lesquels les deux métaux Ag et Cu sont ségrégués (**Fig102**). Quelques particules à haut facteur de forme sont formées. Mais, leur proportion est faible (10%).

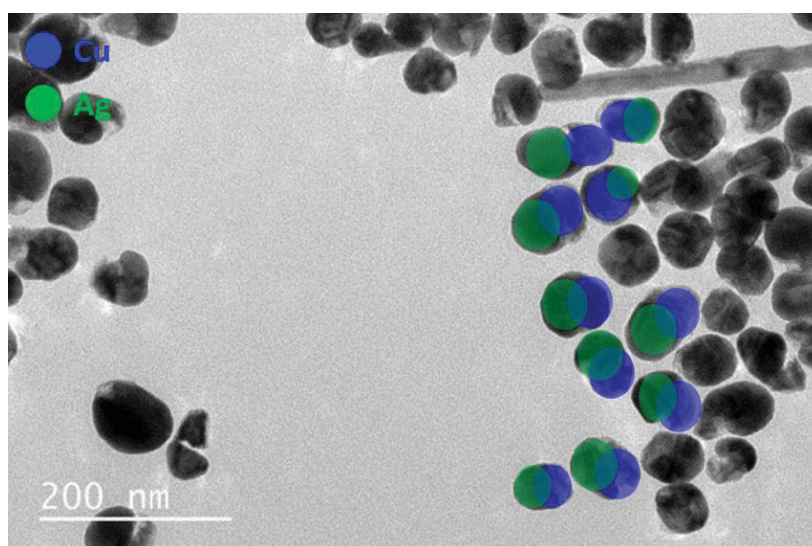


Figure 102 : Cliché MET de particules CuAg formées par voie hydrothermale (Protocole n°26).

Nous avons cherché à réduire la vitesse de réduction des précurseurs métalliques en introduisant dans le milieu réactionnel du PVP, NaCl ou en modulant la température. Mais, il n'a pas été possible par cette méthode chimique et en partant des conditions expérimentales d'obtenir des NFs de cuivre, de contrôler la composition et la forme des nanostructures bimétalliques.

4.2.2 Synthèse de nanofils CuZn

Une étude a également été menée sur le système CuZn. Contrairement aux tests précédents avec l'argent, nous avons commencé par introduire une quantité de précurseur de zinc variable dans le milieu de croissance des fils de cuivre.

A) Impact de l'ajout d'un précurseur de zinc sur la formation des nanofils

Un protocole a d'abord été mis au point à partir du protocole de synthèse des Cu NFs et en introduisant du zinc dans le milieu réactionnel (**Chapitre 1 – Protocole n°6**) :

Protocole n°27 :

Dans un ballon de 100 mL, 204 mg de CuCl_2 , 216 mg de glucose et 868 mg d'HDA et x mg de ZnCl_2 sont successivement ajoutés dans 80 mL d'eau déionisée ($[\text{CuCl}_2] / [\text{Glucose}] / [\text{HDA}] / [\text{ZnCl}_2] = 1 / 1 / 3 / x$). Après 7 h d'agitation, la solution, initialement bleue et transparente, devient bleu ciel et opaque. La solution est transférée dans un flacon en verre de 100 mL fermés et mis à l'étuve à 110°C pendant 16 h. La solution vire alors au marron, un dépôt rose/rouge est formé et se dépose au fond des flacons. Les particules sont purifiées par 3 cycles de centrifugation à l'eau (6000 rpm / 15 min), puis sont redispersées dans l'eau.

Six expériences ont été réalisées pour différents rapports molaires Cu/Zn : 5/1 ; 5/2 ; 5/3 ; 5/4 ; 5/5 et 5/10. L'impact de l'ajout de zinc sur la taille des fils est observé sur les **Figures 103 & 104**. Le diamètre moyen des fils diminue (de 150 nm à 50 nm), leur longueur augmente (de 100 μm à plusieurs centaines de μm), pour une quantité de précurseur de zinc accrue. Pour rappel, le diamètre moyen des NFs est de 180 nm en absence de zinc. La proportion de Cu NFs formés diminue drastiquement avec l'augmentation de la quantité de zinc. Des « plaquettes » de plusieurs dizaines de microns font progressivement leur apparition, plus la quantité de zinc introduit dans le milieu réactionnel est importante. La composition des fils et de ces plaquettes a été étudiée par diffraction des rayons X. La **Figure 105** est une version plus détaillée de la **Figure 104**. Elle présente les diffractogrammes X de la série complète des rapports molaires Cu/Zn ; alors que la **Figure 104** compare les diffractogrammes de 2 échantillons à ceux du cuivre, d'un alliage et d'un complexe HDA/Zn/Cl.

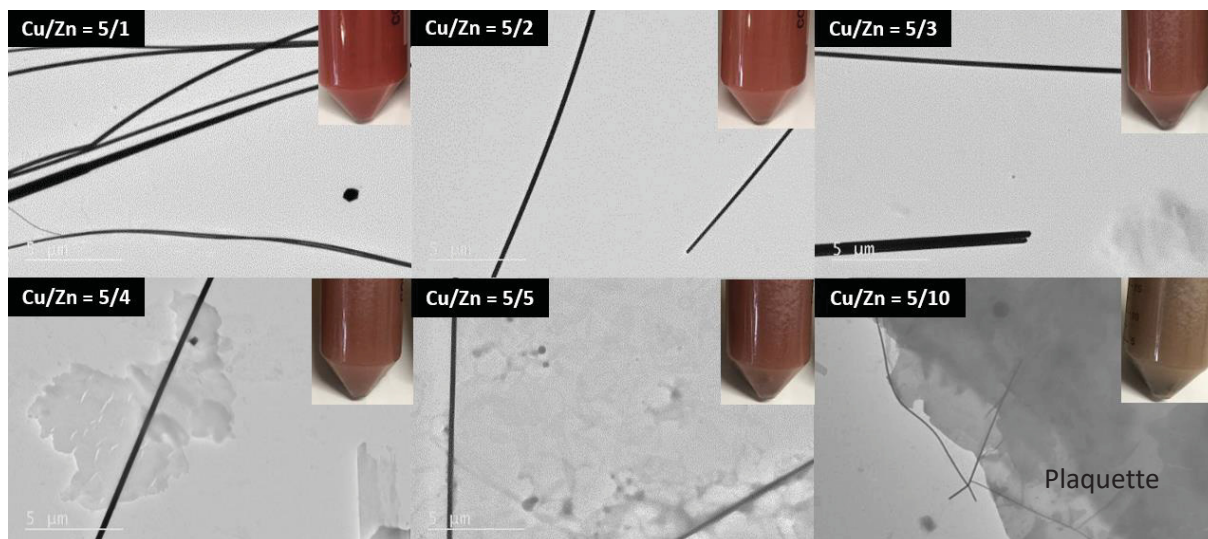


Figure 103 : Evolution de la morphologie des objets formés dans les conditions expérimentales du protocole 27.

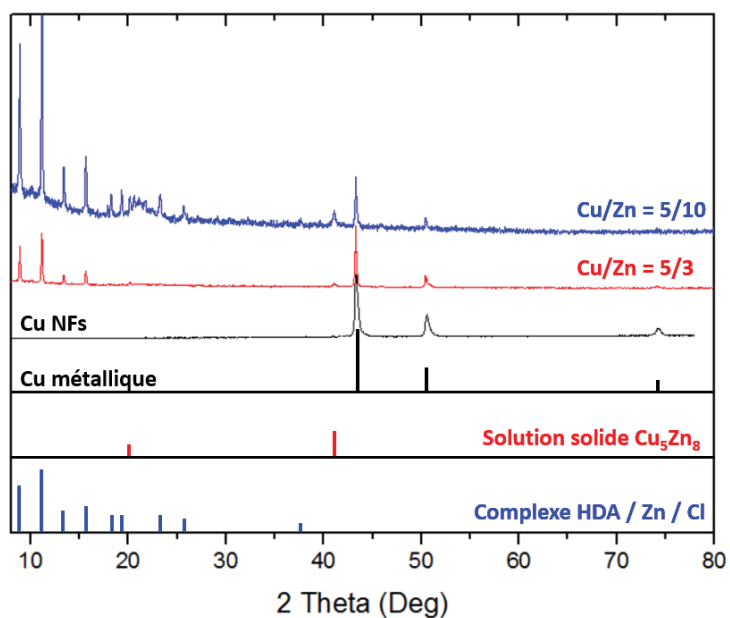


Figure 104 : Diffractogrammes de RX des échantillons Cu/Zn préparés à l'aide du protocole 27.

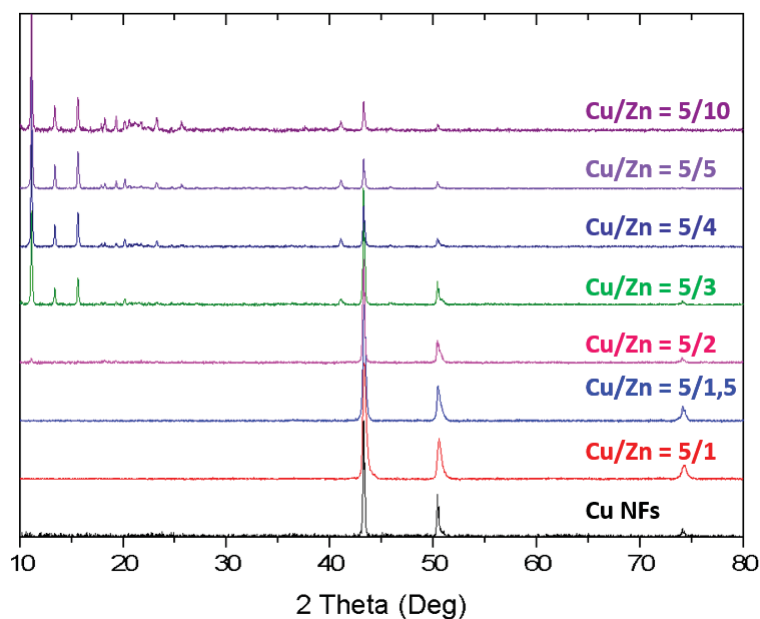


Figure 105 : Diffractogrammes X des différents échantillons en fonction du taux de Zn pour Cu/Zn entre 5/1 et 5/10.

En l'absence de zinc dans le milieu réactionnel, les pics DRX associés au cuivre métallique sont observés. En présence d'un faible taux de zinc (Cu/Zn = 5/3), des pics associés à un complexe HDA/Zn/Cl sont visibles aux petits angles. Leur intensité augmente avec le taux de zinc.

Dans les conditions expérimentales adoptées, il semble donc difficile d'insérer du zinc au sein des NFs de cuivre. Le précurseur de zinc serait partiellement réduit. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de substituer une partie du précurseur de cuivre par du zinc dans le milieu réactionnel.

4.2.3 Impact de la substitution partielle du précurseur de cuivre par du zinc sur la formation des nanofils

Un protocole a été mis au point à partir du Protocole n°6 (**Chapitre 1**), où une partie du cuivre est substituée par du zinc. La concentration en précurseurs métalliques est donc fixe, quel que soit le rapport Cu/Zn. Dans ces conditions expérimentales, la quantité de glucose devrait être suffisante pour réduire les deux métaux.

Protocole n°28 :

Dans un ballon de 100 mL, x mg de CuCl_2 , 216 mg de glucose et 868 mg d'HDA et y mg de ZnCl_2 sont successivement ajoutés dans 80 mL d'eau déionisée ($[\text{CuCl}_2] + [\text{ZnCl}_2] / [\text{Glucose}] / [\text{HDA}] = 1 / 1 / 3$). Après 7 h d'agitation, la solution, initialement bleue et transparente, devient bleu ciel et opaque. La solution est transférée dans un flacon en verre de 100 mL fermé et mis à l'étuve à 110°C pendant 16 h. La solution vire alors au marron, un dépôt rose/rouge est formé et se dépose au fond des flacons. Les particules sont purifiées par 3 cycles de centrifugation à l'eau (6000 rpm / 15 min), puis sont redispersées dans l'eau.

Parmi les expériences réalisées, deux rapports molaires Cu/Zn ont donné des résultats particulièrement intéressants. Pour un rapport Cu/Zn de 7/3, des NFs ultralongs, de plusieurs centaines de microns sont formés en grande quantité. Les fils sont particulièrement homogènes en taille et en forme. Ils ont un diamètre moyen de 55 nm. Leur facteur de forme est supérieur à 2500. Le rendement en fils est élevé (99 %) et très peu de coproduits (nanoparticules sphériques) sont formés (> 1%) (**Fig106 A-B**). Ce résultat est remarquable, car sans Zn, le diamètre des fils est de 180 nm et le rendement en fils est plus faible (> 85%).

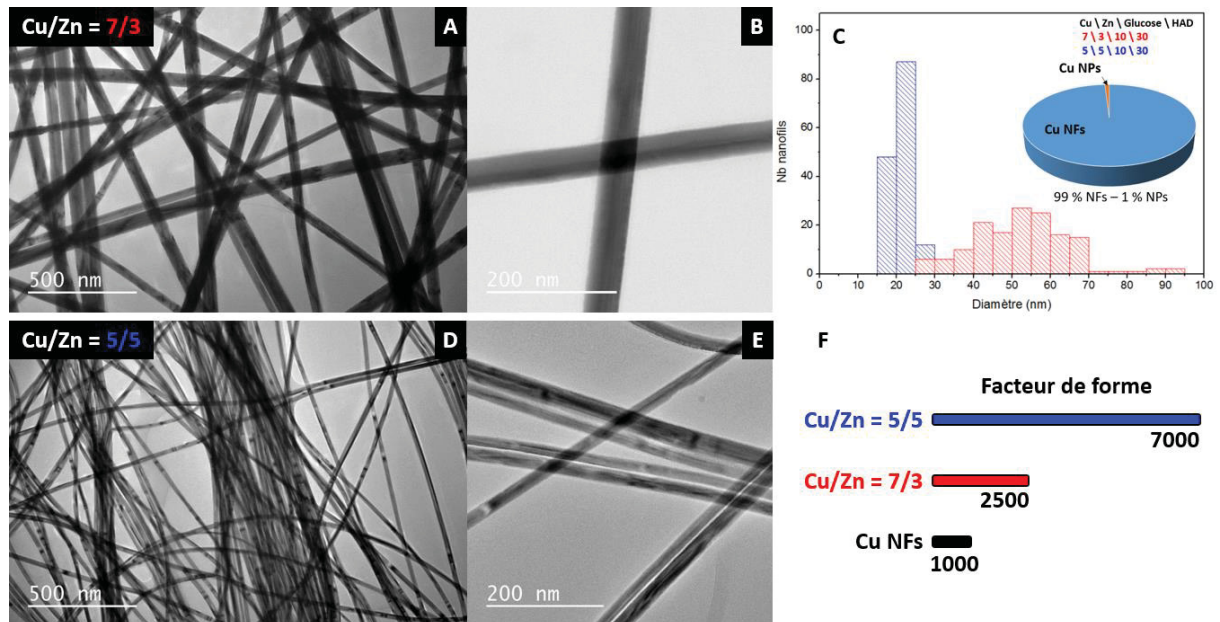


Figure 106 : A - B) Clichés MET de Cu NFs (Protocole n°28 – Cu/Zn = 7/3) C) ; Distribution en taille des Cu NFs et rendement morphologique pour ces deux rapports; D – E) Clichés MET de Cu NFs (Protocole n°28 – Cu/Zn = 5/5) ; F) Comparaison des facteurs de forme des NFs Cu et CuZn pour les rapports Cu/Zn = 5/5 et 7/3.

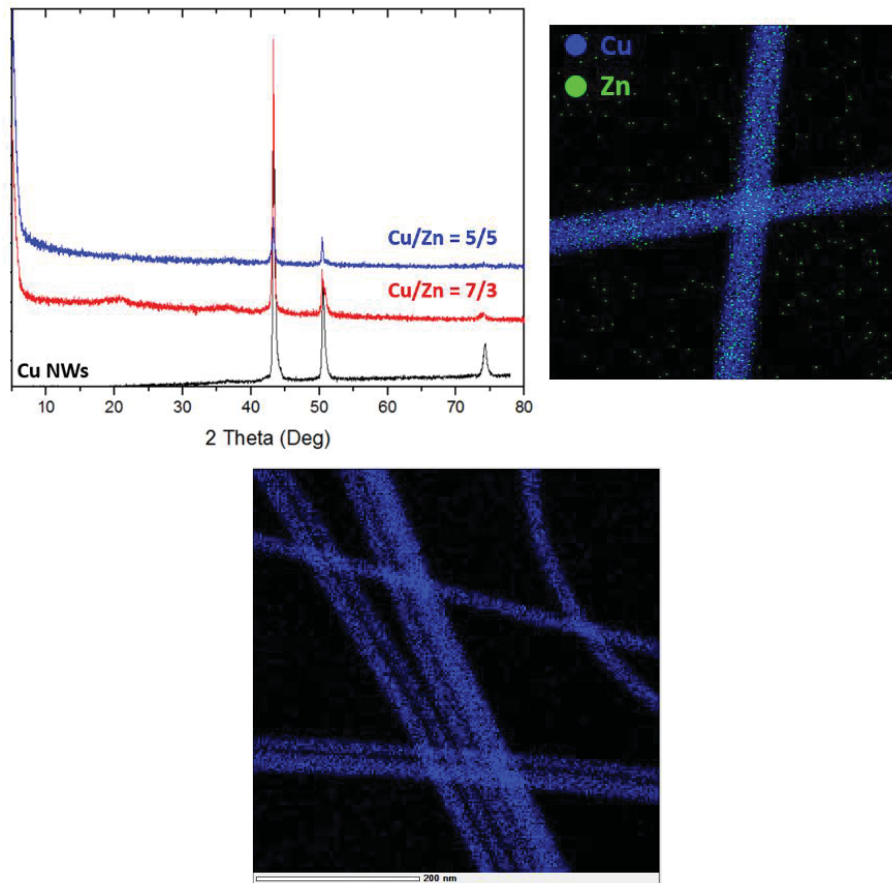


Figure 107 : Diffractogrammes X des Cu NFs (Protocole n°28 – Cu/Zn = 7/3, en rouge ; 5/5, en bleu) ; Cartographie EDX des mêmes CuZn NFs Cu/Zn = 5/5.

La cartographie élémentaire par EDX réalisée sur grille or, de cet échantillon suggère que du zinc est incorporé au sein des Cu NFs (**Fig106 C**). Comme les énergies liées au cuivre et au zinc sont très proches, il est difficile de distinguer l'un de l'autre.

Pour un rapport molaire Cu/Zn = 5/5, des NFs encore plus fins ($\varnothing = 22$ nm) sont formés. Ils sont extrêmement longs (**Fig106 D-E**). Le facteur de forme des fils est supérieur à 7000. Ce résultat confirme que l'introduction du zinc dans le milieu réactionnel a un impact sur le processus de formation des fils.

La diffraction des rayons X montre que les fils cristallisent dans une structure cubique mode F de paramètre de maille égal à 3,6 Å quelle que soit la quantité de zinc introduit lors de la synthèse. Cette structure est celle du cuivre métallique. Aucun pic lié au zinc n'est visible (**Fig107**). Deux 'bosses' de diffusion, à 20 et 35°, apparaissent pour un rapport de 7/3, et pourraient être liées à une phase CuZn semi-cristallisée.

Une première analyse ICP a montré que la majeure partie du zinc était présente dans le surnageant de l'échantillon Cu/Zn = 7/3. D'autres analyses ICP sont en cours pour vérifier ces données.

Des analyses XPS ont également été menées à partir de Cu NFs, de CuZn NFs (Cu/Zn = 7/3 et 5/5) (**Fig108**). Les échantillons ont été comparés à trois références : Zn, ZnO, ZnCl₂. Les analyses XPS

montrent qu'une très faible quantité de zinc pourrait être incorporée dans les Cu NFs. Compte-tenu de la faible intensité des signaux, il est difficile de le déterminer et d'obtenir le degré d'oxydation.

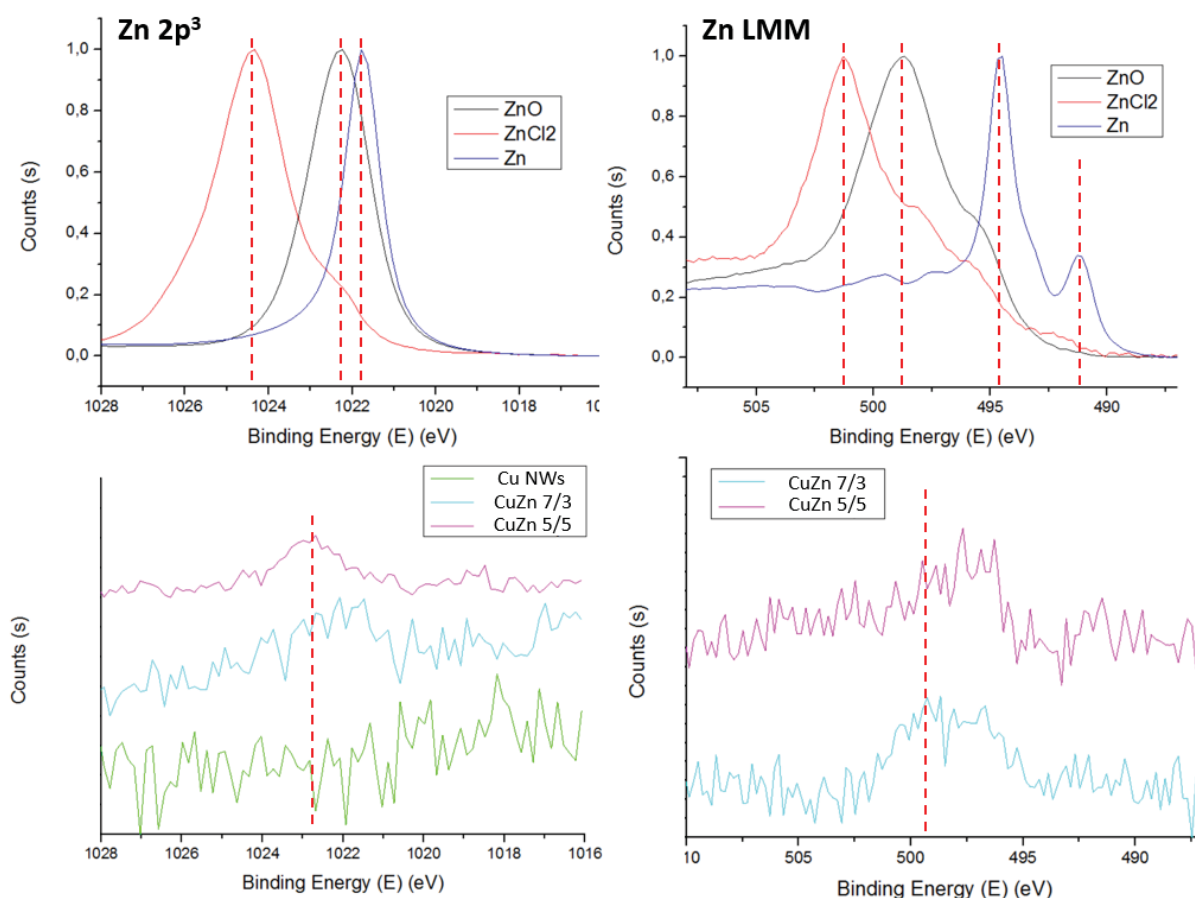


Figure 108 : Spectres XPS des bandes $2p^3$ et LMM du zinc pour des Cu NFs, CuZn NFs (Cu/Zn = 7/3 et 5/5), du zinc métallique, du ZnO et du $ZnCl_2$.

Par ailleurs, il semble que le zinc joue un rôle important dans les processus de nucléation et croissance des fils de Cu. Le facteur de forme des NFs est, en effet, nettement plus élevé que celui des fils de cuivre formés sans zinc. En effet, les Cu NFs de référence ont un facteur de forme de l'ordre de 1000, alors que les Cu NFs produits à partir du protocole n°27 ont des facteurs de forme de 2500 et 7000 pour des rapports molaires Cu/Zn respectivement de 7/3 et 5/5. Ces observations suggèrent que le zinc jouerait le rôle d'agent nucléant et/ou de catalyseur.

Deux expériences ont été réalisées pour mieux comprendre le rôle du précurseur de zinc ($ZnCl_2$). Comme les chlorures ont une affinité pour la surface du cuivre, une première expérience a été réalisée dans laquelle $ZnCl_2$ a été remplacée par NaCl.

Protocole 29 :

Dans un ballon de 100 mL, 102 mg de $CuCl_2$, 216 mg de glucose et 868 mg d'HDA et 34,7 mg de NaCl sont successivement ajoutés dans 80 mL d'eau déionisée ($[CuCl_2] + [NaCl] / [Glucose] / [HDA] / = 1 / 1 / 3$). Après 7 h d'agitation, la solution, initialement bleue et transparente, devient bleu ciel et

opaque. La solution est transférée dans un flacon en verre de 100 mL fermés et mis à l'étuve à 110°C pendant 16 h. La solution vire alors au marron.

Ce test n'a pas mené à la formation de NFs. Seul le complexe organométallique à base de cuivre, de couleur marron, est formé. Les chlorures, seuls, à une concentration de 6 mM, ne permettent donc pas la formation et la croissance des NFs de cuivre.

Une seconde expérience a été réalisée dans laquelle le chlorure de zinc a été remplacé par du nitrate de zinc.

Protocole n°30 :

Dans un ballon de 100 mL, x mg de CuCl₂, 216 mg de glucose et 868 mg d'HDA et y mg de Zn(NO₃)₂ sont successivement ajoutés dans 80 mL d'eau déionisée ([CuCl₂] + [Zn(NO₃)₂] / [Glucose] / [HDA] / = x / y / 1 / 3). Après 7 h d'agitation, la solution, initialement bleue et transparente, devient bleu ciel et opaque. La solution est transférée dans un flacon en verre de 100 mL fermé et mis à l'étuve à 110°C pendant 16 h. La solution vire alors au marron, un dépôt rose/rouge est formé au fond des flacons. Les particules sont purifiées par 3 cycles de centrifugation à l'eau (6000 rpm / 15 min), puis redispersées dans l'eau

Le rapport Cu/Zn est de 7/3, ce protocole mène à la formation de NFs de cuivre, d'environ 50 nm de diamètre, pour une centaine de microns de long. Le rendement en fils est beaucoup plus faible que pour le protocole n°27 ([Fig109](#)). Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où le milieu est plus oxydant en raison de la présence de nitrate dans le milieu réactionnel.

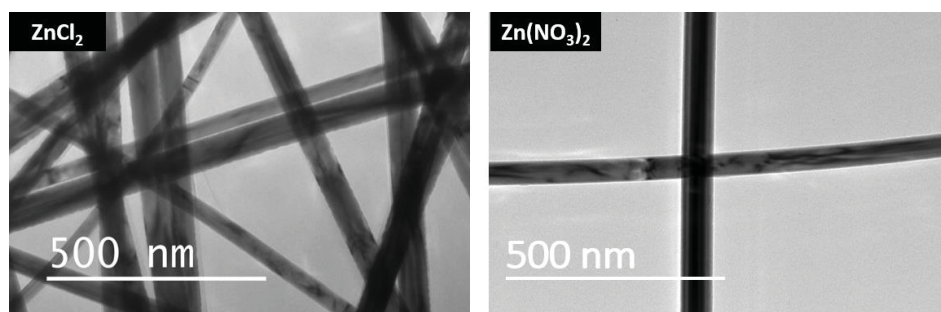


Figure 109 : Clichés MET de Cu NFs fabriqués à partir des protocoles n°28 et 30 avec Cu/Zn = 7/3.

Ces tests confirment que le zinc a un impact positif sur la formation des fils de cuivre. Le zinc joue probablement le rôle de catalyseur. Associé aux chlorures, il favorise la formation de fils ultra-longs.

De façon surprenante, nous avons observé que les fils fins formés en présence de zinc étaient beaucoup plus stables que les fils formés sans zinc. Des études de stabilité ont été menées pendant deux mois. Les études montrent que les fils, préparés en présence de zinc, ne sont pas oxydés en solution ou lorsqu'ils sont déposés sur un substrat malgré leur faible diamètre de 50 nm ([Fig110](#)). Pour rappel, les NFs fins obtenus au Chapitre 1 (55 nm de diamètre), n'étaient stables que quelques jours

en solution ou déposés sur un substrat à l'air ambiant. Il serait intéressant de caractériser plus finement la surface des fils pour connaître leur composition et leur structuration en surface.

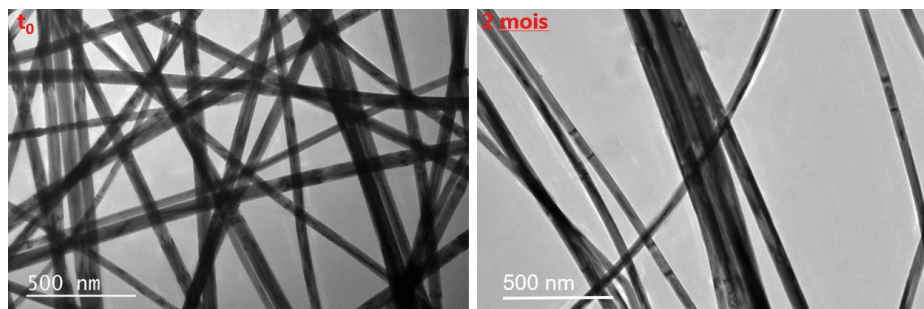


Figure 110 : Clichés TEM de NFs de cuivre formés en présence de zinc (protocole n°28).

4.2.4 Impact de la nature du solvant sur la formation des nanofils de CuZn

Parallèlement à ces travaux, nous avons réalisé quelques tests de formation de fils en milieu organique à plus haute température (200°C) afin de favoriser la co-réduction des deux métaux. Une première série d'expériences a été réalisée à partir d'oleylamine, de Zn(acac)₂, et CuCl₂ ou de Cu NFs (Tab15).

Protocole n°31 :

Dans un autoclave de 100 mL, les précurseurs de zinc et de cuivre et l'oleylamine sont successivement introduits. Après homogénéisation, l'autoclave est fermé et chauffé au four pour une durée et une température donnée (Tab15).

Tableau 15 : Récapitulatif des synthèses réalisées dans l'oleylamine

	Précurseur Zn	Source de Cu	Solvant	Conditions expérimentales
EXP1	Zn(acac) ₂	CuCl ₂	OLA	150°C 15h puis 210°C 2h
EXP2	Zn(acac) ₂	CuCl ₂	OLA	195°C 15h puis 150°C 1h puis 200°C 2h
EXP3	Zn(acac) ₂	CuCl ₂	OLA	195°C 16h puis second ajout de Zn(acac) ₂ puis 200°C 4h
EXP4	Zn(acac) ₂	CuCl ₂	OLA	155°C 16h puis second ajout de Zn(acac) ₂ puis 195°C 4h
EXP5	Zn(acac) ₂	Cu NFs	OLA	195°C 16h

La diffraction des rayons X montre que les conditions ne sont pas suffisamment drastiques pour réduire le précurseur de zinc simultanément au précurseur de cuivre. Le dédoublement des pics du cuivre observé sur le diffractogramme est lié aux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du diffractomètre. Les pics qui apparaissent entre 30 et 40° dans l'EXP3 sont associés à la phase ZnO (Fig111).

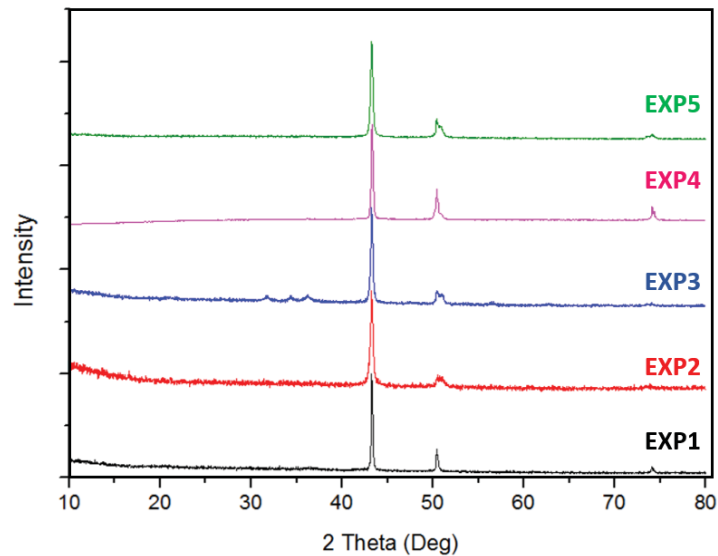


Figure 111 : Diffractogrammes RX des fils fabriqués dans l'OLA (Tab13 – Protocole n°30).

Les clichés MET montrent que les fils issus de l'EXP3 ne sont pas recouverts de ZnO. Ils sont en fait entourés de très nombreuses petites particules de ZnO (Fig112). Les fils issus de l'EXP1 sont des NFs de cuivre de 80 nm de diamètre, pour quelques dizaines de microns de long. Les fils des EXP2, 3 et 5 sont attaqués en surface, mais pas oxydés, si on se réfère aux diffractogrammes X. L'EXP4 conduit à la formation de bâtonnets micrométriques.

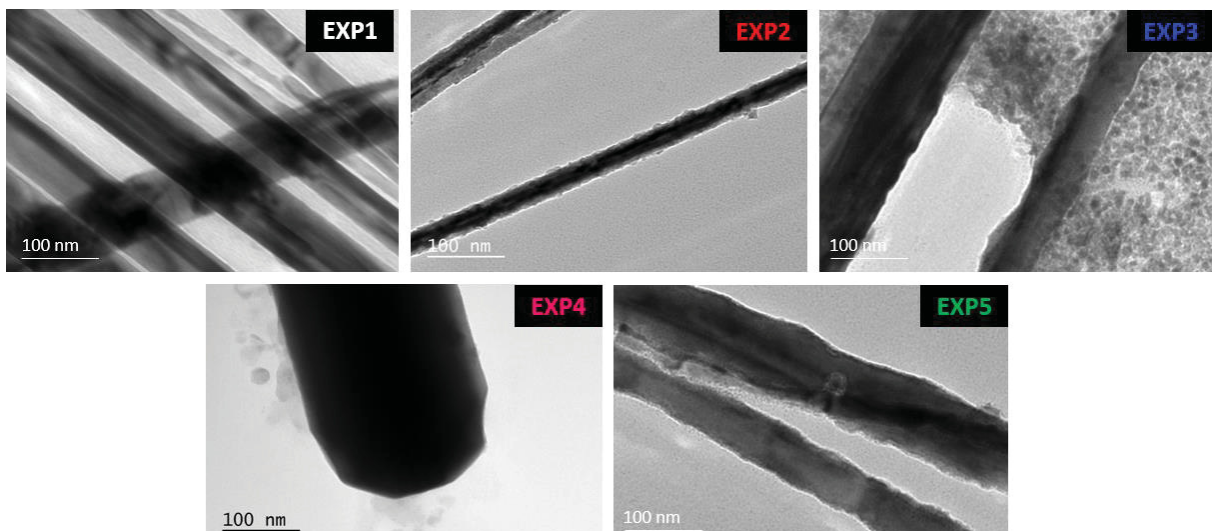


Figure 112 : Cliché TEM des fils fabriqués dans l'OLA (Tab15).

A l'heure actuelle, nous ne sommes donc pas parvenus à synthétiser des nanofils bimétalliques CuZn dans l'oleylamine. La grande différence de potentiel de réduction des précurseurs induit une

forte variation des cinétiques de réduction. La synthèse de nanostructures anisotropes dérivées de Cu et de Zn constitue donc encore un défi.

4.3 Conclusion et perspectives

L'élaboration de NFs bimétalliques constitue une approche intéressante pour améliorer la stabilité du cuivre et moduler sa réactivité. L'association du cuivre à un autre métal présente des avantages tant dans la diversité des structures qui peuvent être obtenues à l'échelle nanométrique que par les propriétés spécifiques qui en découlent. En partant des conditions de synthèse 'douces' des NFs de cuivre développés dans le Chapitre 1, nous avons montré qu'il était difficile de former des fils bimétalliques AgCu et AgZn de compositions variées. Le choix des précurseurs adoptés n'a pas permis d'accorder les potentiels de réduction et donc les taux de réduction.

Néanmoins, nous avons mis en évidence que le précurseur de zinc, $ZnCl_2$, jouait un rôle important dans la synthèse hydrothermale des fils de cuivre en présence d'HDA et de chlorure. Lors de l'introduction de zinc dans le milieu réactionnel, des fils ultralongs ont été obtenus. Leur facteur de forme est nettement supérieur à celui des fils formés en absence de zinc passant de 1000 à 7000 (**Fig113**).

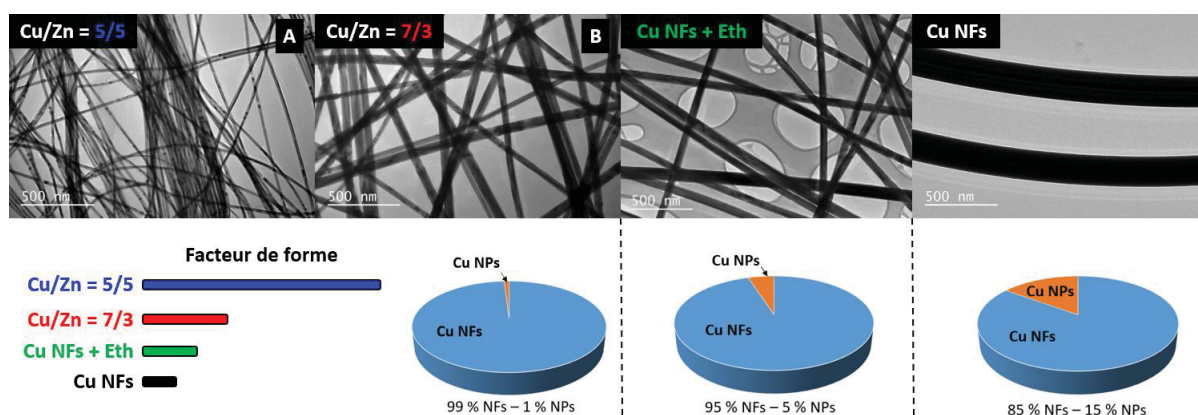


Figure 113 : Clichés MET et comparatif des facteurs de forme et rendement morphologique de NFs de cuivre : de référence (en noir), avec de l'éthanol (en vert), avec du zinc où $Cu/Zn = 7/3$ (en rouge) et $Cu/Zn = 5/5$ (en bleu).

Ces fils semblent très stables, en solution, ou une fois déposés sur un support. Ceci pourrait être un atout pour former des électrodes transparentes plus performantes.

A l'avenir, il serait intéressant de développer des approches de synthèse dans des conditions plus drastiques ou en présence de réducteurs plus puissants comme par exemple l'hydrazine ou $NaBH_4$. L'autre alternative serait de fabriquer des nanostructures coeur@coquille $Cu@Zn$, et de leur faire subir un traitement thermique, entre 300 et 350 °C, pour favoriser la diffusion des deux espèces, à l'image de ce qui a été fait pour des nanoalliages $CuSn$ dans la littérature.¹⁵⁰

Des résultats préliminaires sur des tests en milieu organique ont été obtenus et sont très encourageants. En utilisant l'oleylamine et un bon agent complexant du précurseur d'argent, le TOP, des NFs bimétalliques CuAg ont été formés. Dans cette synthèse, l'oleylamine joue à la fois le rôle de solvant, d'agent passivant et de réducteur. Ce procédé, à plus haute température (typiquement 150°-200°C), permet d'obtenir des fils dans lesquels les deux métaux sont réduits simultanément et semblent intimement alliés. Les caractérisations structurales de ces objets anisotropes sont en cours pour confirmer la formation de solutions solides.

Conclusion générale

Cette étude avait pour but de développer des nanoparticules à base de cuivre à haut facteur de forme, stables et résistantes à l'oxydation.

En ce qui concerne l'élaboration de nanofils de cuivre, deux approches ont été testées. La première, développée au laboratoire, récemment, est basée sur la réduction d'un précurseur de cuivre dans l'éthylène glycol en présence de PVP. Cette synthèse n'a pas permis l'obtention d'objets métalliques anisotropes. Elle conduit, néanmoins, à la formation de microparticules d'oxyde de cuivre Cu_2O , isotropes, monodisperses, creuses. La taille des sphères peut être réduite en remplaçant un chauffage convectif par un chauffage assisté par micro-onde en présence de 1,2-propanediol. La synthèse a, par conséquent, été modifiée pour tenter de ralentir la réduction du précurseur de cuivre et favoriser la croissance anisotrope des nanoparticules. Elle est basée sur la réaction de CuCl_2 en présence d'HDA, dans l'eau sous pression dans un autoclave. La synthèse, en présence de glucose, a permis de former des fils avec une faible dispersion de diamètre. Les fils ont un facteur de forme élevé de plus de 1000 pour un diamètre de 180 nm. Le diamètre des fils peut être diminué, et le facteur de forme augmenté, en introduisant de l'éthanol (entre 2,5 et 7,5 % en volume) dans le milieu réactionnel. Les fils fins sont très fragiles et s'oxydent rapidement, à l'air, lorsqu'ils sont déposés sur un substrat. Leur durée de vie est de quelques jours. Les fils de 180 nm sont plus résistants à l'oxydation. Ils sont stables plusieurs semaines en suspension dans l'eau ou déposés sur un substrat. En revanche, leur stabilité thermique est limitée. Dès 350°C, les fils sont convertis en nanosphères Cu_2O .

Dans l'optique d'améliorer la stabilité chimique et thermique des fils, la passivation des fils de cuivre par des sulfures a été entreprise. La synthèse de tels objets, surtout sur des structures à haut facteur de forme, n'a été que très peu rapportée dans la littérature. Les conditions de synthèse permettant d'obtenir des structures cœur@coquille ont été étudiées, notamment en essayant d'ajuster les concentrations des réactifs passivant : Na_2S et HCl . Ainsi la passivation réalisée, sous atmosphère inerte, dans l'éthanol, a permis l'obtention de nanofils de cuivre passivés de façon homogène à température ambiante. En fonction des concentrations en précurseur, du solvant et de l'atmosphère, l'épaisseur de la couche de sulfure Cu_xS peut être modulée, de quelques nanomètres à la surface des fils, à une conversion totale des fils en nanotubes Cu_xS . La couche de sulfures de cuivre est constituée d'un ensemble de cristallites de 1-5 nm, de compositions variées (Cu_xS où x est compris entre 1,7 et 2) et permet d'améliorer considérablement la stabilité chimique des NFs de cuivre. Les NFs passivés sont stables plusieurs mois en suspension ou déposés sur substrat. La stabilité thermique des fils cœur@coquille a également été examinée. Après passivation, les fils sont bien plus stables sous argon. Leur structure et leur morphologie demeurent inchangées jusqu'à 500°C.

Des réseaux percolant de NFs de cuivre ont été fabriqués à partir des fils de 180 nm de diamètre. Diverses stratégies ont été envisagées, deux ont été retenues pour leur efficacité et leur simplicité de mise en œuvre : le trempage retrait et la barre de Meyer. Le trempage retrait s'est avéré être plus efficace et nous a permis de fabriquer des réseaux 2D transparents et conducteurs avec des performances optoélectroniques honorables ($50 \Omega \square$ pour 75% de transparence) à partir de NFs de cuivre dispersés dans l'isopropanol. La méthode de passivation développée en solution a été étendue aux réseaux 2D de nanofils déposés sur un substrat transparent. Les traitements de sulfuration post-

dépôt permettent de passiver les fils, mais ils diminuent la conductivité électrique des électrodes. En travaillant sous atmosphère H_2S , des résultats intéressants ont été obtenus. Ils permettent de conserver les propriétés de conduction des réseaux (quelques $M\Omega$) sans changer la transparence. Mais, des expériences d'optimisation restent à réaliser pour améliorer leurs performances.

La seconde stratégie développée pour améliorer la stabilité des fils a consisté à associer le cuivre à un métal résistant à la corrosion. L'objectif est de réaliser des systèmes dans lesquels les deux métaux sont intimement liés comme dans un alliage. Les propriétés des deux métaux peuvent alors être combinées, et de nouvelles propriétés peuvent apparaître par synergie. L'argent a été choisi en raison de ses propriétés plasmoniques et électroniques exceptionnelles ; le zinc pour sa bonne miscibilité au cuivre. Ce problème difficile a été abordé en utilisant des approches de co-précipitation. En partant des conditions expérimentales d'obtention des nanofils monométalliques, Cu_n ou Ag_n , nous ne sommes pas parvenus à former des nanostructures bimétalliques à haut facteur de forme.

Dans le cas du système CuAg, la co-réduction des deux précurseurs, en milieu polyol ou en milieu aqueux, conduit à la formation de nanoparticules de type Janus. Toutefois, de premiers tests réalisés en utilisant l'oleylamine et un bon agent complexant de l'argent, le TOP, permettent de réduire les précurseurs en une étape et former des nanostructures très allongées ([Fig114](#)). Des analyses sont en cours pour déterminer leur composition.

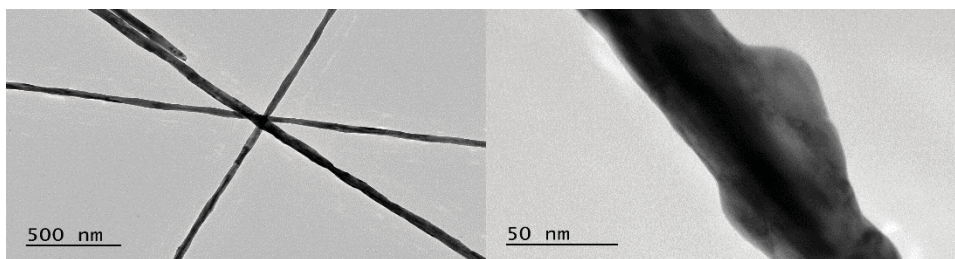


Figure 114 : Clichés TEM de nanofils bimétalliques CuAg formés dans l'oleylamine, en présence de PVP et de TOP, à $140^\circ C$.

Dans le cas du système CuZn, il n'a pas été possible de produire des NFs CuZn dans les conditions de formation des nanofils de cuivre. Les deux métaux ayant des potentiels redox très différents, il s'est avéré difficile de les réduire simultanément. Cependant, nous avons découvert que les NFs de cuivre formés, en présence de chlorure de zinc, étaient extrêmement longs et fins. Ils ont un facteur de forme compris entre 5000 et 7000 et le rendement en morphologie est proche de 100%. Des modifications importantes de leur stabilité ont été mises en évidence. Des études systématiques restent cependant à réaliser pour mieux comprendre leur origine. Il serait également intéressant d'évaluer les performances optoélectroniques de dispositifs formés à partir de ces nanostructures particulièrement stables.

Nos deux stratégies de passivation des NFs de cuivre sont novatrices et conduisent à l'amélioration de leur stabilité chimique de nanofils monométalliques. Ces travaux ouvrent de nombreuses perspectives pour l'élaboration de nanomatériaux composites anisotropes et devraient donner lieu à de futurs développements.

En ce qui concerne la stabilité des électrodes, il serait intéressant de réaliser des essais de stabilité dans des conditions de stress environnementales. Il faudrait également tester la stabilité des

électrodes en fonctionnement dans des dispositifs pour connaître la tenue dans le temps dans des conditions réelles.

Références

1. Gao, T., Meng, G., Wang, Y., Sun, S. & Zhang, L. Electrochemical synthesis of copper nanowires. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 355–363 (2001).
2. Hsu, P. C. *et al.* Electrolessly deposited electrospun metal nanowire transparent electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10593–10596 (2014).
3. Kumar, N., Kumar, R., Kumar, S. & Chakarvarti, S. K. Structural and electrical studies of template synthesized copper nanowires. *Curr. Appl. Phys.* **14**, 1547–1552 (2014).
4. Zhao, Y., Zhang, Y., Li, Y. & Yan, Z. Soft synthesis of single-crystal copper nanowires of various scales. *New J. Chem.* **36**, 130–138 (2012).
5. Chan, T.-C. *et al.* Growth of large-scale nanotwinned Cu nanowire arrays from anodic aluminum oxide membrane by electrochemical deposition process: controllable nanotwin density and growth orientation with enhanced electrical endurance performance. *Nanoscale* **6**, 7332–7338 (2014).
6. Chang, Y., Lye, M. L. & Zeng, H. C. Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires. *Langmuir* **21**, 3746–3748 (2005).
7. Rathmell, A. R. & Wiley, B. J. The Synthesis and Coating of Long, Thin Copper Nanowires to Make Flexible, Transparent Conducting Films on Plastic Substrates. *Adv. Mater.* 4798–4803 (2011). doi:10.1002/adma.201102284
8. Zhang, D. *et al.* Synthesis of Ultralong Copper Nanowires for High-Performance Transparent Electrodes. *JACS* **134**, 14283–14286 (2012).
9. Guo, H. *et al.* Copper Nanowires as Fully Transparent Conductive Electrodes. *Sci. Rep.* (2013). doi:10.1038/srep02323
10. Huo, D. *et al.* One-Dimensional Metal Nanostructures: From Colloidal Syntheses to Applications. *Chem. Rev.* **119**, 8972–9073 (2019).
11. Kumar, D. V. R., Kim, I., Zhong, Z., Kim, K. & Lee, D. Synthesis of Cu nanowires: exploring the dual role of alkyl amines. *Phys. Chem* 22107–22115 (2014). doi:10.1039/c4cp03880k
12. Ding, S. & Tian, Y. Recent progress of solution-processed Cu nanowires transparent electrodes and their applications. *RSC Adv.* **9**, 26961–26980 (2019).
13. Shi, Y., Li, H., Chen, L. & Huang, X. Obtaining ultra-long copper nanowires via a hydrothermal

- process. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**, 761–765 (2005).
14. Mohl, M. *et al.* Low-temperature large-scale synthesis and electrical testing of ultralong copper nanowires. *Langmuir* **26**, 16496–16502 (2010).
 15. Aziz, A. *et al.* 1D copper nanowires for flexible printable electronics and high ampacity wires. *Nanoscale* **9**, 13104–13111 (2017).
 16. Kim, M. J., Alvarez, S., Chen, Z., Fichthorn, K. A. & Wiley, B. J. Single-Crystal Electrochemistry Reveals Why Metal Nanowires Grow. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 14740–14746 (2018).
 17. Jin, M. *et al.* Shape-controlled synthesis of copper nanocrystals in an aqueous solution with glucose as a reducing agent and hexadecylamine as a capping agent. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 10560–10564 (2011).
 18. He, Z., Yang, Y., Liang, H. W., Liu, J. W. & Yu, S. H. Nanowire Genome: A Magic Toolbox for 1D Nanostructures. *Adv. Mater.* **31**, 1–30 (2019).
 19. Sun, Y., Mayers, B., Herricks, T. & Xia, Y. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence. *Nano Lett.* **3**, 955–960 (2003).
 20. Fievet, F., Fievet-Vincent, F., Lagler, J. P., Dumont, B. & Figlarz, M. Controlled nucleation and growth of micrometre-size copper particles prepared by the polyol process. *J. Mater. Chem.* **3**, 627–632 (1993).
 21. Sun, Y., Gates, B., Mayers, B. & Xia, Y. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing. *Nano Lett.* **2**, 165–168 (2002).
 22. Liu, J., Jia, D., Gardner, J. M., Johansson, E. M. J. & Zhang, X. Metal nanowire networks: Recent advances and challenges for new generation photovoltaics. *Mater. Today Energy* **13**, 152–185 (2019).
 23. Wang, H., Wang, Y. & Chen, X. Synthesis of uniform silver nanowires from AgCl seeds for transparent conductive films via spin-coating at variable spin-speed. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **565**, 154–161 (2019).
 24. Park, B. K. *et al.* Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *J. Colloid Interface Sci.* **311**, 417–424 (2007).
 25. Ye, S., Rathmell, A. R., Ha, Y., Wilson, A. R. & Wiley, B. J. The Role of Cuprous Oxide Seeds in the One-Pot and Seeded Syntheses of Copper Nanowires. *Small* **10**, 1771–1778 (2014).
 26. Ye, S. *et al.* How Copper Nanowires Grow and How To Control Their Properties. *Am. Chem. Soc.* **49**, 442–451 (2016).

27. Rathmell, B. A. R., Bergin, S. M., Hua, Y., Li, Z. & Wiley, B. J. The Growth Mechanism of Copper Nanowires and Their Properties in Flexible , Transparent Conducting Films. *Adv. Mater.* **100190**, 3558–3563 (2010).
28. Ye, S. *et al.* A rapid synthesis of high aspect ratio copper nanowires for high-performance transparent conducting films. *Chem. Commun.* **50**, 2562–2564 (2014).
29. Zhang, D. *et al.* Synthesis of ultralong copper nanowires for high-performance transparent electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14283–14286 (2012).
30. Sun, Y., Zhang, F., Xu, L., Yin, Z. & Song, X. Roughness-controlled copper nanowires and Cu nanowires–Ag heterostructures: synthesis and their enhanced catalysis. *J. Mater. Chem.* **2**, 18583–18592 (2014).
31. Zhan, Y., Lu, Y., Peng, C. & Lou, J. Solvothermal synthesis and mechanical characterization of single crystalline copper nanorings. *J. Cryst. Growth* **325**, 76–80 (2011).
32. Yin, Z., Lee, C., Cho, S., Yoo, J. & Piao, Y. Facile Synthesis of Oxidation-Resistant Copper Nanowires toward Solution-Processable , Flexible , Foldable , and Free-Standing Electrodes. *Small* **10**, 5047–5052 (2014).
33. Yin, Z. *et al.* Novel Synthesis, Coating, and Networking of Curved Copper Nanowires for Flexible Transparent Conductive Electrodes. *Small* **11**, 4576–4583 (2015).
34. Periasamy, A. P., Liu, J., Lin, H. M. & Chang, H. T. Synthesis of copper nanowire decorated reduced graphene oxide for electro-oxidation of methanol. *J. Mater. Chem. A* **1**, 5973–5981 (2013).
35. Ye, E., Zhang, S., Liu, S. & Han, M. Disproportionation for Growing Copper Nanowires and their Controlled. *Chem. Eur- J* 3074–3077 (2011). doi:10.1002/chem.201002987
36. Han, M. *et al.* Synthesis of octopus-tentacle-like Cu nanowire-Ag nanocrystals heterostructures and their enhanced electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 6654–6660 (2012).
37. Yang, H. J., He, S. Y. & Tuan, H. Y. Self-seeded growth of five-fold twinned copper nanowires: Mechanistic study, characterization, and SERS applications. *Langmuir* **30**, 602–610 (2014).
38. Guo, H., Chen, Y., Ping, H., Jin, J. & Peng, D. L. Facile synthesis of Cu and Cu@Cu-Ni nanocubes and nanowires in hydrophobic solution in the presence of nickel and chloride ions. *Nanoscale* **5**, 2394–2402 (2013).
39. Cui, F. *et al.* Synthesis of Ultrathin Copper Nanowires Using Tris(trimethylsilyl)silane for High-

- Performance and Low-Haze Transparent Conductors. *Nano Lett.* **15**, 7610–7615 (2015).
40. Huang, Yu Chen, Chin-Yi Chiu, Hua Zhang, Yuxi Xu, X. D. and Y. H. A versatile strategy to the selective synthesis of Cu nanocrystals and the in situ conversion to CuRu. *Nanoscale* 6284–6290 (2013). doi:10.1039/c3nr01290e
 41. Cui, F. *et al.* Benzoin Radicals as Reducing Agent for Synthesizing Ultrathin Copper Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3027–3032 (2017).
 42. Kim, H. *et al.* Seed-mediated synthesis of ultra-long copper nanowires and their application as transparent conducting electrodes. *Appl. Surf. Sci.* **422**, 731–737 (2017).
 43. Madeira, A., Plissonneau, M., Servant, L., Goldthorpe, I. A. & Tréguer-Delapierre, M. Increasing silver nanowire network stability through small molecule passivation. *Nanomaterials* **9**, 13–16 (2019).
 44. Ghosh Chaudhuri, R. & Paria, S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem. Rev.* **112**, 2373–2433 (2012).
 45. Im, H. J. & Jung, E. C. Colloidal nanoparticles produced from Cu metal in water by laser ablation and their agglomeration. *Radiat. Phys. Chem.* **118**, 6–10 (2016).
 46. Kim, M. H., Lim, B., Lee, E. P. & Xia, Y. Polyol synthesis of Cu₂O nanoparticles: use of chloride to promote the formation of a cubic morphology. *J. Mater. Chem.* **18**, 4069 (2008).
 47. Chang, Y., Teo, J. J. & Zeng, H. C. Formation of colloidal CuO nanocrystallites and their spherical aggregation and reductive transformation to hollow Cu₂O nanospheres. *Langmuir* **21**, 1074–1079 (2005).
 48. Cao, S., Han, T., Peng, L., Zhao, C. & Wang, J. Hydrothermal synthesis, characterization and gas sensing properties of novel Cu₂O open hollow nanospheres. *Ceram. Int.* **43**, 4721–4724 (2017).
 49. Cheng, Y. *et al.* Surface plasmon resonance enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in Cu nanoparticles covered Cu₂O microspheres for degrading organic pollutants. *Appl. Surf. Sci.* **366**, 120–128 (2016).
 50. Sui, Y. *et al.* Low-temperature template-free synthesis of Cu₂O hollow spheres. *J. Cryst. Growth* **311**, 2285–2290 (2009).
 51. Wang, S. L., Li, P. G., Zhu, H. W. & Tang, W. H. Controllable synthesis and photocatalytic property of uniform CuO/Cu₂O composite hollow microspheres. *Powder Technol.* **230**, 48–53 (2012).
 52. Xu, L. *et al.* Solution-phase synthesis of single-crystal hollow Cu₂O spheres with nanoholes. *Nanotechnology* (2006). doi:10.1088/0957-4484/17/5/056

53. Madeira, A. *et al.* Rapid synthesis of ultra-long silver nanowires for high performance transparent electrodes. *Nanoscale Adv.* (2020). doi:10.1039/D0NA00392A
54. Wang, Y. & Xia, Y. Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals. *Nano Lett.* **4**, 2047–2050 (2004).
55. Xu, X., Asher, S. A. & Pennsly, V. Synthesis and Utilization of Monodisperse Hollow Polymeric Particles in Photonic Crystals. *JACS* **124**, 7940–7945 (2004).
56. Qian, F. *et al.* Multiphase separation of copper nanowires. *Chem. Commun.* **52**, 11627–11630 (2016).
57. Thoka, S., Madasu, M., Hsia, C. F., Liu, S. Y. & Huang, M. H. Aqueous-Phase Synthesis of Size-Tunable Copper Nanocubes for Efficient Aryl Alkyne Hydroboration. *Chem. - An Asian J.* **12**, 2318–2322 (2017).
58. Hwang, C. *et al.* Controlled aqueous synthesis of ultra-long copper nanowires for stretchable transparent conducting. *J. Mater. Chem. C* **4**, 1441–1447 (2016).
59. Abdulwahid, T., Rsaul, H. A. & Ahmed, H. M. In situ synthesis of CuS nanoparticle with a distinguishable SPR peak in NIR region. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 4163–4171 (2018).
60. Hara, M. *et al.* Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation. *Chem. Commun.* **2**, 357–358 (1998).
61. Jongh, P. E. De, Vanmaekelbergh, D. & Kelly, J. J. Cu₂O : a catalyst for the photochemical decomposition of water ? *Chem. Commun.* 1069–1070 (1999).
62. Ahn, Y., Jeong, Y., Lee, D. & Lee, Y. Copper nanowire-graphene core-shell nanostructure for highly stable transparent conducting electrodes. *ACS Nano* **9**, 3125–3133 (2015).
63. Dou, L. *et al.* Solution-Processed Copper/Reduced-Graphene-Oxide Core/Shell Nanowire Transparent Conductors. *ACS Nano* **10**, 2600–2606 (2016).
64. Lu, H., Yu, L., Yang, B., Si, J. & Du, J. Effective oxidation protection of polymer micelles for copper nanoparticles in water. *RSC Adv.* **4**, 14193 (2014).
65. Niu, Z. *et al.* Ultrathin Epitaxial Cu@Au Core-Shell Nanowires for Stable Transparent Conductors. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 7348–7354 (2017).
66. Rathmell, A. R., Nguyen, M., Chi, M. & Wiley, B. J. Synthesis of oxidation-resistant cupronickel nanowires for transparent conducting nanowire networks. *Nano Lett.* **12**, 3193–3199 (2012).
67. Wang, H. *et al.* One-Pot Synthesis of Superfine Core-Shell Cu@metal Nanowires for Highly

- Tenacious Transparent LED Dimmer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 28709–28717 (2016).
68. Song, J., Li, J., Xu, J. & Zeng, H. Superstable transparent conductive Cu@Cu₄Ni nanowire elastomer composites against oxidation, bending, stretching, and twisting for flexible and stretchable optoelectronics. *Nano Lett.* **14**, 6298–6305 (2014).
 69. Babu, B., Mallikarjuna, K., Reddy, C. V. & Park, J. Facile synthesis of Cu@TiO₂ core shell nanowires for efficient photocatalysis. *Mater. Lett.* **176**, 265–269 (2016).
 70. Zhang, Y., Zhou, N., Zhang, K. & Yan, F. Plasmonic copper nanowire@TiO₂ nanostructures for improving the performance of dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **342**, 292–300 (2017).
 71. Kalidindi, S. B., Sanyal, U. & Jagirdar, B. R. Nanostructured Cu and Cu@Cu₂O core shell catalysts for hydrogen generation from ammonia-borane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5870–5874 (2008).
 72. Lee, Y. I. Selective transformation of Cu nanowires to Cu₂S or CuS nanostructures and the roles of the Kirkendall effect and anion exchange reaction. *Mater. Chem. Phys.* **180**, 104–113 (2016).
 73. Nien, Y. T., Chang, Y. H. & Chen, I. G. Solution growth of Cu₂S nanowalls on Cu substrates and their characterization. *Mater. Lett.* **65**, 1201–1203 (2011).
 74. Wei, Y. *et al.* Synthesis of hollow Cu / Cu₂O / Cu₂S nanotubes for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Appl. Surf. Sci.* **476**, 966–971 (2019).
 75. Zhao, J., Zhang, Y., Wang, Y., Li, H. & Peng, Y. The application of nanostructured transition metal sulfides as anodes for lithium ion batteries. *J. Energy Chem.* **27**, 1536–1554 (2018).
 76. S. Ya. Kuchmii, A. V. Korzhak, A. E. Raevskaya, and A. I. K. Catalysis of the Sodium Sulfide Reduction of. *Theor. Exp. Chem.* **37**, 31–36 (2001).
 77. Cao, Q., Che, R. & Chen, N. Scalable synthesis of Cu₂S double-superlattice nanoparticle systems with enhanced UV/visible-light-driven photocatalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* **162**, 187–195 (2015).
 78. Wang, J., Rahman, M., Ge, C. & Lee, J. Electrodeposition of Cu₂S nanoparticles on fluorine-doped tin oxide for efficient counter electrode of quantum-dot-sensitized solar cells. *J. Ind. Eng. Chem.* **62**, 185–191 (2018).
 79. Poinot, D. Etude de couches minces de CuO pour électrode positive à forte capacité surfacique : Application aux microbatteries au lithium. (2013).
 80. Sagade, A. A. & Sharma, R. Copper sulphide (Cu_xS) as an ammonia gas sensor working at room temperature. *Sensors Actuators, B Chem.* **133**, 135–143 (2008).

81. Nemade, K. R. & Waghuley, S. A. Band gap engineering of CuS nanoparticles for artificial photosynthesis. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **39**, 781–785 (2015).
82. Fang, J., Zhang, P., Chang, H. & Wang, X. Hydrothermal synthesis of nanostructured CuS for broadband efficient optical absorption and high-performance photo-thermal conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **185**, 456–463 (2018).
83. Bryks, W., Wette, M., Velez, N., Hsu, S.-W. & Tao, A. R. Supramolecular Precursors for the Synthesis of Anisotropic Cu₂S Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6175–6178 (2014).
84. Kim, Y. Y. & Walsh, D. Metal sulfide nanoparticles synthesized via enzyme treatment of biopolymer stabilized nanosuspensions. *Nanoscale* **2**, 240–247 (2010).
85. GREEN, M. *et al.* Solar cell efficiency tables. *Prog. PHOTOVOLTAICS Res. Appl.* **20**, 1114–1129 (2012).
86. Rehman, S., Bader, M. A. & Al-Moallem, S. A. Cost of solar energy generated using PV panels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 1843–1857 (2007).
87. Husain, A. A. F., Hasan, W. Z. W., Shafie, S., Hamidon, M. N. & Pandey, S. S. A review of transparent solar photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **94**, 779–791 (2018).
88. Bruton, T. M. General trends about photovoltaics based on crystalline silicon. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **72**, 3–10 (2002).
89. Serpone, N. Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? *J. Phys. Chem. B* **110**, 24287–24293 (2006).
90. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).
91. Zhang, Q. & Cao, G. Hierarchically structured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **21**, 6769–6774 (2011).
92. Tennakone, K., R. R. A. Kumara, G., R. M. Kottegoda, I. & P. S. Perera, V. An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc. *Chem. Commun.* 15–16 (1999). doi:10.1039/A806801A
93. Wang, H. & Rogach, A. L. Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications. *Chem. Mater.* **26**, 123–133 (2014).
94. Burke, D. J. & Lipomi, D. J. Green chemistry for organic solar cells. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2053–2066 (2013).

95. Sheats, J. R. Manufacturing and commercialization issues in organic electronics. *J. Mater. Res.* **19**, 1974–1989 (2004).
96. Elangovan, E. & Ramamurthi, K. Studies on micro-structural and electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films from low-cost precursor. *Thin Solid Films* **476**, 231–236 (2005).
97. Gordon, R. G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. *MRS Bull.* **25**, 52–57 (2000).
98. Minami, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S35–S44 (2005).
99. Kim, H. H., Chung, Y., Lee, E., Lee, S. K. & Cho, K. Water-Free Transfer Method for CVD-Grown Graphene and Its Application to Flexible Air-Stable Graphene Transistors. *Adv. Mater.* **26**, 3213–3217 (2014).
100. Nair, R. R. *et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science (80-. .)*. **320**, 1308–1308 (2008).
101. Baringhaus, J. *et al.* Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature* **506**, 349–354 (2014).
102. Zhang, Y., Ng, S. W., Lu, X. & Zheng, Z. Solution-Processed Transparent Electrodes for Emerging Thin-Film Solar Cells. *Chem. Rev.* **120**, 2049–2122 (2020).
103. Li, X. *et al.* Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science (80-. .)*. **324**, 1312–1314 (2009).
104. Wang, Y. *et al.* Toward High Throughput Interconvertible Graphene-to-Graphene Growth and Patterning. *ACS Nano* **4**, 6146–6152 (2010).
105. Wu, C.-G., Lu, M.-I., Chang, S.-J. & Wei, C.-S. A Solution-Processable High-Coloration-Efficiency Low-Switching-Voltage Electrochromic Polymer Based on Polycyclopentadithiophene. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1063–1070 (2007).
106. Geng, H. Z. *et al.* Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7758–7759 (2007).
107. Cao, Y., Treacy, G. M., Smith, P. & Heeger, A. J. Solution-cast films of polyaniline: Optical-quality transparent electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2711–2713 (1992).
108. Gustafsson-Carlberg, J. C. *et al.* Tuning the bandgap for polymeric smart windows and displays. *Electrochim. Acta* **40**, 2233–2235 (1995).

109. Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Functional Polyacetylenes. *Acc. Chem. Res.* **38**, 745–754 (2005).
110. Masuda, T., Tang, B. Z., Higashimura, T. & Yamaoka, H. Thermal degradation of polyacetylenes carrying substituents. *Macromolecules* **18**, 2369–2373 (1985).
111. Muhsin, B., Roesch, R., Gobsch, G. & Hoppe, H. Flexible ITO-free polymer solar cells based on highly conductive PEDOT:PSS and a printed silver grid. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130**, 551–554 (2014).
112. Cho, A. *et al.* Influence of imidazole-based acidity control of PEDOT:PSS on its electrical properties and environmental stability. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **54**, 1530–1536 (2016).
113. Rosamond, M. C. *et al.* Transparent gold nanowire electrodes. in *2011 11th IEEE International Conference on Nanotechnology* 604–607 (2011). doi:10.1109/NANO.2011.6144578
114. Gao, T., Huang, P.-S., Lee, J.-K. & Leu, P. W. Hierarchical metal nanomesh/microgrid structures for high performance transparent electrodes. *RSC Adv.* **5**, 70713–70717 (2015).
115. Guo, H. *et al.* Copper Nanowires as Fully Transparent Conductive Electrodes. *Sci. Rep.* **3**, 2323 (2013).
116. Cheng, Y., Wang, S., Wang, R., Sun, J. & Gao, L. Copper nanowire based transparent conductive films with high stability and superior stretchability. *J. Mater. Chem. C* **2**, 5309–5316 (2014).
117. Nam, V. & Lee, D. Copper Nanowires and Their Applications for Flexible, Transparent Conducting Films: A Review. *Nanomaterials* **6**, 47 (2016).
118. Betti, N. A. Thermogravimetric Analysis on PVA / PVP Blend Under Air Atmosphere. *Eng. Technol. J.* **34**, 2433–2441 (2016).
119. Cruz, M. A. *et al.* Multigram Synthesis of Cu-Ag Core–Shell Nanowires Enables the Production of a Highly Conductive Polymer Filament for 3D Printing Electronics. *Part. Part. Syst. Charact.* **35**, 1–10 (2018).
120. Meng, X. *et al.* Nacre-inspired highly stretchable piezoresistive Cu-Ag nanowire/graphene synergistic conductive networks for strain sensors and beyond. *J. Mater. Chem. C* **7**, 7061–7072 (2019).
121. Li, H., Guo, C. Y. & Xu, C. L. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on bimetallic Cu-Ag superstructures. *Biosens. Bioelectron.* **63**, 339–346 (2015).
122. Wei, C., Kang, C. & Liu, Q. Ag nanosheets grown on Cu nanowire-based flexible films for sensitive non-enzymatic glucose sensors. *Nanotechnology* **31**, (2020).

123. Wang, Y., Niu, C. & Zhu, Y. Copper–Silver bimetallic nanowire arrays for electrochemical reduction of carbon dioxide. *Nanomaterials* **9**, (2019).
124. Zhang, B. *et al.* Large-Scale and Galvanic Replacement Free Synthesis of Cu@Ag Core-Shell Nanowires for Flexible Electronics. *Inorg. Chem.* **58**, 3374–3381 (2019).
125. Zhang, B. *et al.* Alloying and Embedding of Cu-Core/Ag-Shell Nanowires for Ultrastable Stretchable and Transparent Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 18540–18547 (2019).
126. Chen, J. *et al.* Enhanced oxidation-resistant Cu-Ni core-shell nanowires: Controllable one-pot synthesis and solution processing to transparent flexible heaters. *Nanoscale* **7**, 16874–16879 (2015).
127. Ishijima, M. *et al.* In situ spectroscopic studies of the one-pot synthesis of composition-controlled Cu-Ni nanowires with enhanced catalytic activity. *New J. Chem.* **42**, 13044–13053 (2018).
128. Kim, K. *et al.* All-Solution-Processed Thermally and Chemically Stable Copper-Nickel Core-Shell Nanowire-Based Composite Window Electrodes for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 30337–30347 (2018).
129. Rathmell, A. R., Nguyen, M., Chi, M. & Wiley, B. J. Synthesis of oxidation-resistant cupronickel nanowires for transparent conducting nanowire networks. *Nano Lett.* **12**, 3193–3199 (2012).
130. Rezaga, B. F. Y. & Balela, M. D. L. Synthesis and characterization of nickel-coated copper nanowires for flexible conductive thin film applications. *Mater. Today Proc.* **22**, 241–247 (2020).
131. Wang, X., Wang, R., Shi, L. & Sun, J. Synthesis of Metal/Bimetal Nanowires and Their Applications as Flexible Transparent Electrodes. *Small* **11**, 4737–4744 (2015).
132. Zhang, H. *et al.* Electrodeposition fabrication of Cu@Ni core shell nanowire network for highly stable transparent conductive films. *Chem. Eng. J.* **390**, 124495 (2020).
133. Xue, J. *et al.* Nickel concentration-dependent opto-electrical performances and stability of Cu@CuNi nanowire transparent conductors. *RSC Adv.* **6**, 91394–91400 (2016).
134. Stewart, I. E. *et al.* Solution-processed copper-nickel nanowire anodes for organic solar cells. *Nanoscale* **6**, 5980–5988 (2014).
135. Hoang, H. M. *et al.* Synthesis of brass nanowires and their use for organic photovoltaics. *Mater. Chem. Phys.* **246**, 122852 (2020).
136. Lin, R. *et al.* Cu@Sn nanostructures based on light-weight current collectors for superior reversible lithium ion storage. *RSC Adv.* **6**, 20042–20050 (2016).

137. Cao, W., Li, W., Yin, R. & Zhou, W. Controlled fabrication of Cu-Sn core-shell nanoparticles via displacement reaction. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **453**, 37–43 (2014).
138. Wang, J. *et al.* Phase and structure modulating of bimetallic CuSn nanowires boosts electrocatalytic conversion of CO₂. *Nano Energy* **59**, 138–145 (2019).
139. Niu, Z. *et al.* Ultrathin Epitaxial Cu@Au Core-Shell Nanowires for Stable Transparent Conductors. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 7348–7354 (2017).
140. Alia, S. M., Pivovar, B. S. & Yan, Y. Platinum-coated copper nanowires with high activity for hydrogen oxidation reaction in base. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13473–13478 (2013).
141. Dobrucka, R. & Dlugaszewska, J. Antimicrobial activity of the biogenically synthesized core-shell Cu@Pt nanoparticles. *Saudi Pharm. J.* **26**, 643–650 (2018).
142. Stewart, I. E., Ye, S., Chen, Z., Flowers, P. F. & Wiley, B. J. Synthesis of Cu-Ag, Cu-Au, and Cu-Pt Core-Shell Nanowires and Their Use in Transparent Conducting Films. *Chem. Mater.* **27**, 7788–7794 (2015).
143. Duong, T. H., Hoang, H. M. & Kim, H. C. A zinc-based shell for copper nanowires network to prevent oxidation. *AIP Conf. Proc.* **2083**, (2019).
144. Chen, Z., Ye, S., Stewart, I. E. & Wiley, B. J. Copper nanowire networks with transparent oxide shells that prevent oxidation without reducing transmittance. *ACS Nano* **8**, 9673–9679 (2014).
145. Zhang, R. F. *et al.* An informatics guided classification of miscible and immiscible binary alloy systems. *Sci. Rep.* **7**, 9577 (2017).
146. Singh, M., Sinha, I. & Mandal, R. K. Synthesis of nanostructured Ag–Cu alloy ultra-fine particles. *Mater. Lett.* **63**, 2243–2245 (2009).
147. Li, G. & Luo, Y. Preparation and characterization of dendrimer-templated Ag-Cu bimetallic nanoclusters. *Inorg. Chem.* **47**, 360–364 (2008).
148. Wang, L. *et al.* One-step solution synthesis of Ag-Cu nanoalloys. *Symp. Photonics Optoelectron.* 1–4 (2010). doi:10.1109/SOPO.2010.5504276
149. Jiang, H., Moon, K. S. & Wong, C. P. Synthesis of Ag-Cu alloy nanoparticles for lead-free interconnect materials. *Proc. Int. Symp. Exhib. Adv. Packag. Mater. Process. Prop. Interfaces* **2005**, 173–177 (2005).
150. Wang, J. *et al.* Nano Energy Phase and structure modulating of bimetallic CuSn nanowires boosts electrocatalytic conversion of CO₂. *Nano Energy* **59**, 138–145 (2019).

Résumé

Les nanoparticules, à base d'oxydes, de chalcogénures ou de métaux, de taille, forme, composition, état de surface contrôlés, sont au cœur d'une très vive activité de recherche. Beaucoup reste à découvrir quant aux compositions et structures accessibles à l'échelle nanométrique. De nombreuses applications (biocapteurs, cellules solaires, écrans tactiles, vecteurs thérapeutiques, etc.) bénéficient de l'apport de ces nouvelles nanostructures. Dans cette thèse, nous proposons d'explorer de nouvelles synthèses de nanoparticules dérivées du cuivre et valorisables pour leurs propriétés optoélectroniques et catalytiques.

Nous nous sommes intéressés à la préparation d'objets anisotropes en milieu polyol ou aqueux. La synthèse en milieu polyol, trop rapide, conduit difficilement à la formation de nanoparticules anisotropes. Elle mène à la formation de microparticules d'oxyde de cuivre, creuses. Leur taille peut être modulée en accélérant les cinétiques de croissance. La synthèse en milieu aqueux, en présence d'un ligand aminé, permet de former des nanoparticules de cuivre avec un facteur de forme relativement élevé (~ 3000).

Deux stratégies ont été adoptées pour stabiliser les nanoparticules de cuivre anisotropes vis-à-vis de l'oxydation : (i) l'utilisation de précurseurs sulfurés pour passiver la surface (ii) l'association du cuivre à un métal résistant à la corrosion. La première stratégie entraîne une nette amélioration de la stabilité chimique et thermique des fils de cuivre. La seconde stratégie n'a pas conduit à la formation de fils dans lesquels les deux métaux sont véritablement alliés. Cependant, avec le zinc, des nanofils de cuivre ultralongs présentant un facteur de forme élevé (> 7000) ont été obtenus, ce qui a permis d'en déduire un mécanisme de croissance dans lequel le zinc joue le rôle de catalyseur.

Mots-Clés : Cuivre ; Nanofils ; Passivation ; Chalcogénure.

Abstract

Nanoparticles, based on oxides, chalcogenides or metals, of controlled size, shape, composition, surface condition, are at the heart of very lively research activity. Much remains to be discovered as to the compositions and structures accessible at the nanometric scale. Many applications (biosensors, solar cells, touch screens, therapeutic vectors, etc.) benefit from the contribution of these new nanostructures.

In this thesis, we propose to explore new syntheses of nanoparticles derived from copper and recoverable for their opto-electronic and catalytic properties. We are interested in the preparation of anisotropic objects in polyol or aqueous medium. Synthesis in a polyol medium, which is too rapid, hardly leads to the formation of anisotropic nanoparticles. It leads to the formation of hollow copper oxide microparticles. Their size can be modulated by accelerating the growth kinetics. Synthesis in aqueous medium, in the presence of an amino ligand, makes it possible to form copper nanoparticles with a relatively high form factor (~ 3000).

Two strategies have been studied to stabilize anisotropic copper nanoparticles with respect to oxidation: (i) use of sulfur precursors to passivate the surface (ii) association of copper with a corrosion-resistant metal. The first strategy accelerated a marked improvement in the chemical and thermal stability of copper wires. The second strategy did not lead to the formation of wires in which the two metals are truly allied. However, with zinc, ultralong copper nanowires with a high form factor (> 7000) were obtained, which made it possible to deduce a growth mechanism in which zinc plays the role of a catalyst.

Keywords : Copper ; Nanowires ; Passivation ; Chalcogenides.