

**UNIVERSITE PARIS XIII
ECOLE DOCTORALE GALILEE**

N° attribué par la bibliothèque

THESE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XIII

Discipline : Chimie des matériaux

présentée et soutenue publiquement

par

NOEMIE BALLOT

Le 07/07/2014

Titre :

**MATERIAUX NANOMETRIQUES A BASE DE METAUX 3d (Fe,
Co, Ni) : NOUVELLES VOIES DE SYNTHESE ET
CARACTERISATIONS**

DIRECTEUR DE THESE M. NOUREDDINE JOUINI

Composition du jury

LOTFI BESSAIS	Professeur, Université Paris 12	Rapporteur
NATHALIE VIART	Professeur, ECPM, Université de Strasbourg	Rapporteur
KHALED HASSOUNI	Professeur, Université Paris XIII	Président du jury
BRIGITTE LERIDON	Chargée de recherche CNRS, ESPCI	Examineur
NOUREDDINE JOUINI	Professeur, Université Paris XIII	Directeur de thèse
PATRICK FRANCIOSI	Directeur de recherche CNRS, Université Paris XIII	Co-directeur de thèse
SILVANA MERCONE	MCF, Université Paris XIII	Co-encadrante
FREDERIC SCHOENSTEIN	MCF, Université Paris XIII	Co-encadrant

**UNIVERSITE PARIS XIII
ECOLE DOCTORALE GALILEE**

N° attribué par la bibliothèque

THESE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XIII

Discipline : Chimie des matériaux

présentée et soutenue publiquement

par

NOEMIE BALLOT

Le 07/07/2014

Titre :

**MATERIAUX NANOMETRIQUES A BASE DE METAUX 3D (Fe,
Co, Ni) : NOUVELLES VOIES DE SYNTHESE ET
CARACTERISATIONS**

DIRECTEUR DE THESE M. NOUREDDINE JOUINI

Composition du jury

LOTFI BESSAIS	Professeur, Université Paris 12	Rapporteur
NATHALIE VIART	Professeur, ECPM, Université de Strasbourg	Rapporteur
KHALED HASSOUNI	Professeur, Université Paris XIII	Examineur
BRIGITTE LERIDON	Chargée de recherche CNRS, ESPCI	Examineur
NOUREDDINE JOUINI	Professeur, Université Paris XIII	Directeur de thèse
PATRICK FRANCIOSI	Directeur de recherche CNRS, Université Paris XIII	Co-directeur de thèse
SILVANA MERCONE	MCF, Université Paris XIII	Co-encadrante
FREDERIC SCHOENSTEIN	MCF, Université Paris XIII	Co-encadrant

Remerciements

Mes remerciements vont vers tous ceux qui m'ont accordé leur soutien au cours de cette thèse ainsi que dans la rédaction du mémoire.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à Patrick Franciosi et à Khaled Hassouni pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire LSPM et m'avoir donné les moyens d'accomplir ce travail.

Nathalie Viart, professeur à l'université de Strasbourg, et Lotfi Bessais, professeur à l'université Paris 12, ont bien accepté de juger ce travail. Je tiens à leur adresser mes plus vifs remerciements.

Je voudrais également remercier mon directeur de thèse Nouredine Jouini qui a accepté de diriger mon sujet de recherche ainsi que mon co-directeur de thèse Patrick Franciosi pour l'intérêt qu'il lui a porté. Je les remercie tous les deux pour le temps que chacun m'a accordé de manière à me permettre de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier également Silvana Mercone et Frédéric Schoenstein, les co-encadrants de ce travail de recherche, qui m'ont apporté leurs connaissances scientifiques.

Je souhaite adresser tous mes remerciements à Brigitte Leridon, membre du jury, pour l'aide apportée au cours de ma thèse.

Thierry Chauveau est ici tout particulièrement remercié pour son partage des connaissances en diffraction des rayons X et son soutien moral. Je remercie également Ovidiu Brinza pour le temps qu'il m'a accordé en microscopie électronique à transmission.

Mes remerciements vont également à tous les membres de ce laboratoire pour leur bonne humeur et les petits moments passés avec chacun. Un grand merci tout particulièrement à mes amis doctorants et post-doctorants, Nadim, Manel, Wiem, Stéphane, Thiago, Tarik, Bermame, Hanife, Judith, Kenny, Takayuki, Medhi, Anthony, Kamal, Romain, ... qui m'ont toujours soutenue et avec qui j'ai partagé de nombreux rires mais aussi des moments difficiles. Merci à l'équipe de l'association des doctorants, Antho, Mehdi, Bruno avec qui j'ai passé de très bons moments autant lors de l'organisation que lors des activités.

Merci à mes amies de toujours Céline, Julie, Gaëlle, Morgane, Estelle, Mélo qui n'ont jamais compris ce que je faisais mais qui m'ont toujours demandé comment ma thèse se passait.

Finalement, je remercie mes parents et tous mes frères et sœurs pour leurs soutiens sans faille, leur bonne humeur permanente et leur gentillesse.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I ETAT DE L'ART	15
I. Introduction.....	17
II. Synthèse d'objets métalliques nanométriques à base d'éléments de transition	18
II.1. Synthèse directe	18
II.1.1. Voies top-down	18
II.1.2. Synthèse bottom-up	19
II.2. Synthèse en deux étapes.....	20
II.3. Méthode sol/gel	21
II.3.1. Phénomènes de nucléation/croissance.....	21
II.3.2. Méthode polyol.....	22
II.3.2.1 Nature du polyol.....	23
II.3.2.1.1. Pouvoir solvatant	23
II.3.2.1.2. Pouvoir réducteur	24
II.3.2.1.3. Pouvoir complexant.....	24
II.3.2.1.4. Hydrolyse forcée en milieu polyol.....	25
II.3.2.2. Conclusion sur le procédé polyol.....	26
III. Synthèse d'objets anisotropes.....	27
III.1 Généralités	27
III.2. Synthèse sous champ magnétique.....	28
IV. Magnétisme des nano-objets	29
IV.1. Particules isotropes.....	31
IV.1.1. Mesures ZFC/FC	31
IV.1.2. Champ coercitif et cycles d'hystérésis.....	33
IV.2. Particules anisotropes.....	34
V. Conclusion	36
CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES	37
I. Les différentes méthodes de synthèse	39
I.1. Synthèse en milieu polyol	39
I.1.1. Synthèse standard.....	39
I.1.2. Synthèse sous champ magnétique	39
I.2. Réduction sous hydrogène	43
II. Caractérisations des échantillons.....	44
II.1. Diffraction des rayons X.....	44
II.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	46
II.3. Magnétométrie.....	47
II.4. Analyse thermogravimétrique	49
II.5. Analyse dispersive en énergie.....	49
CHAPITRE III SYNTHÈSE DE SPINELLES ET RÉDUCTION À BASSE TEMPÉRATURE SOUS HYDROGÈNE	51

I. Introduction	53
II. Protocole expérimental	54
II.1. Synthèse en milieu polyol des nanoparticules de spinelles à base de Co, Fe ou Ni	54
II.1.1. Caractérisation structurale.....	54
II.1.2. Caractérisation morphologique.....	56
II.1.3. Propriétés magnétiques.....	58
II.2. Réduction des nanoparticules d'oxydes sous flux d'hydrogène.....	62
II.2.1. Réduction du spinelle CoFe_2O_4	62
II.2.1.1. Influence de la température.....	62
II.2.1.2. Influence du temps.....	64
II.2.1.3. Propriétés magnétiques.....	66
II.2.1.4. Conclusion intermédiaire.....	69
II.2.2. Réduction du spinelle Fe_3O_4	69
II.2.2.1. Influence de la température.....	69
II.2.2.1.1. Durée de 3 heures	69
II.2.2.1.2. Durée de 6 heures	71
II.2.2.2. Influence du temps.....	72
II.2.2.3. Propriétés magnétiques.....	74
II.2.2.4. Conclusion intermédiaire.....	76
II.2.3. Réduction du spinelle NiFe_2O_4	76
II.2.3.1. Influence du temps.....	76
II.2.3.2. Propriétés magnétiques.....	79
II.2.3.3. Conclusion intermédiaire.....	80
III. Conclusion	82
CHAPITRE IV SYNTHÈSE D'HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES ET	
REDUCTION A BASSE TEMPERATURE SOUS HYDROGENE	
83	
I. Introduction	85
II. Protocole expérimental	87
II. 1. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) en milieu polyol.....	87
II.1.1. Hydroxyde double lamellaire de nickel-fer.....	87
II.1.1.1. Paramètres de synthèses en milieu polyol.....	88
II.1.1.2. Diffraction des rayons X	88
II.1.1.3. Microscopie électronique à transmission.....	90
II.1.1.4. Composition de l'hydroxyde double lamellaire Ni-Fe	91
II.1.1.5. Propriétés magnétiques de l'hydroxyde double lamellaire de nickel-fer	93
II.1.1.6. Conclusion intermédiaire.....	96
II.1.2. Hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer	97
II.1.2.1. Paramètres de synthèse en milieu polyol.....	97
II.1.2.2. Diffraction des rayons X	98
II.1.2.3. Microscopie électronique à transmission.....	100
II.1.2.4. Composition de l'hydroxyde double lamellaire Co-Fe	100
II.1.2.5. Propriétés magnétiques de l'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer.....	103
II.1.2.6. Conclusion intermédiaire.....	105
II.1.3. Hydroxyde double lamellaire de fer.....	106
II.1.3.1. Paramètres de synthèses en milieu polyol.....	106
II.1.3.2. Diffraction des rayons X	106
II.1.3.3. Conclusion intermédiaire.....	107
II.2. Synthèse de l'hydroxyde double lamellaire de fer	107
II.2.1. Microscopie électronique à transmission et diffraction.....	108

Sommaire général

II.2.2. Propriétés magnétiques de l'hydroxyde double lamellaire de fer	109
II.3. La réduction des hydroxydes en métaux <i>et alliages</i>	112
II.3.1. Réduction de l'hydroxyde double lamellaire de nickel-fer	112
II.3.1.1. Propriétés magnétiques	116
II.3.1.2. Conclusion intermédiaire.....	117
II.3.2. Réduction de l'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer.....	118
II.3.2.1. Influence de la température de réduction	118
II.3.2.2. Influence du temps	121
II.3.2.3. Propriétés magnétiques.....	122
II.3.2.4. Conclusion intermédiaire.....	127
II.3.3. Réduction de l'hydroxyde double lamellaire de fer.....	127
II.3.3.1. Influence de la température.....	127
II.3.3.2. Influence du temps.....	128
II.3.3.2.1. À 300 °C.....	128
II.3.3.2.2. À 600 °C.....	128
II.3.3.3. Propriétés magnétiques.....	130
II.3.3.4. Conclusion intermédiaire.....	132
III. Conclusion	133

CHAPITRE V SYNTHÈSE DE MATERIAUX ANISOTROPES EN MILIEU POLYOL SOUS CHAMP MAGNETIQUE ET LEUR REDUCTION SOUS HYDROGENE..... 135

I. Introduction

II. Protocole expérimental

II.1. Synthèse des systèmes anisotropes en milieu polyol	139
II.1.1. Synthèse à base de Co/Fe.....	139
II.1.1.1. Influence du temps	139
II.1.1.1.1. Sous un champ de 500 Oe.....	139
II.1.1.1.2. Sous un champ de 10000 Oe	143
II.1.1.2. Influence du champ magnétique appliqué.....	149
II.1.1.3. Influence du réacteur ouvert ou fermé.....	152
II.1.1.4. Influence du champ magnétique lors du refroidissement.....	153
II.1.1.5. Influence de l'ajout de matière.....	155
II.1.1.6. Influence des solvants.....	157
II.1.1.7. Influence du temps et du champ magnétique dans le butanediol.....	163
II.1.1.8. Etudes morphologiques : MET haute résolution, EDS, EFTEM, et diffraction MET	165
II.1.1.8.1. Analyse dispersive en énergie (EDS) sur le produit obtenu dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe.....	166
II.1.1.8.2. Analyse dispersive en énergie sur le produit obtenu dans le Butanediol pendant 3 h sous 10000 Oe	166
II.1.1.8.3. Analyse EFTEM sur le produit obtenu dans le DEG pendant 2 h sous 10000 Oe	167
II.1.1.8.4. Analyse des anneaux de diffraction sur le produit obtenu dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe.....	168
II.1.1.9. Conclusion intermédiaire sur les synthèses sous champ à base de Co/Fe.....	170
II.1.2. Synthèses à base de Fe.....	170
II.1.2.1. Influence du temps	170
II.1.2.2. Influence du champ magnétique	175
II.1.2.3. Analyse ATG sur le produit obtenu dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe.....	176
II.1.2.4. Etude morphologique	177
II.1.2.5. Conclusion intermédiaire sur les synthèses sous champ à base de fer.....	180

Sommaire général

II.1.3. Synthèses à base de Ni/Fe.....	180
II.1.4. Synthèse à base de Co.....	183
II.1.5. Propriétés magnétiques : comparaison des différents systèmes.....	185
II.1.6. Discussion générale sur les synthèses sous champ	186
II.2. Réduction des systèmes anisotropes	188
II.2.1. Systèmes à base de Co/Fe.....	188
II.2.1.1. Influence de la température de réduction sur le produit obtenu de la synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h.....	188
II.2.1.2. Réduction pendant 6 h à 300 °C sur le produit obtenu de la synthèse dans le butanediol sous 10000 Oe pendant 3 h.....	190
II.2.1.3. Conclusion intermédiaire sur la réduction des produits obtenus des synthèses à base de cobalt et fer.....	194
II.2.2. Systèmes à base de Fe.....	195
II.2.2.1. Influence du temps sur la réduction du produit obtenu de la synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h	195
II.2.2.2. Influence de la température sur la réduction du produit obtenu de la synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h	199
II.2.2.3. Conclusion intermédiaire sur la réduction des produits obtenus des synthèses à base de fer	200
II.2.3. Conclusion sur la réduction des systèmes obtenus par synthèse sous champ.....	200
III. Conclusion	202
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	204
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	210

INTRODUCTION GENERALE

L'irruption des nanomatériaux a constitué un atout majeur dans les progrès technologiques observés dans un grand nombre d'applications : enregistrement magnétique haute densité [1], IRM et délivrance de médicaments [2], hyperthermie [3], dépollution [4]. En effet, les propriétés de ces matériaux dépendent non seulement de leurs caractéristiques physico-chimiques (nature des atomes, structure cristalline, couplages interatomiques, etc...) mais également de leur état de division. En effet, une telle division de la matière fait apparaître de nouvelles propriétés en raison de la réactivité de surface des particules qui augmente quand la taille diminue. Ainsi, pour des particules de 5 nm, il existe environ 50% d'atomes à la surface. À cette réactivité de surface vient s'ajouter l'anisotropie de la morphologie des nano-objets qui peut alors induire une anisotropie dans les propriétés physiques de ces matériaux. C'est le cas, par exemple, des matériaux magnétiques pour lesquels la taille nanométrique est responsable de l'apparition du phénomène de superparamagnétisme [5]. La morphologie anisotrope rend certaines propriétés (champ coercitif) fortement dépendantes de la direction de l'espace explorée (phénomène de l'anisotropie magnétocristalline).

De nos jours, les matériaux magnétiques utilisés sont généralement élaborés à base de terres rares, matériaux fortement magnétiques mais dont l'abondance dans la nature tend à diminuer. Une alternative est alors d'utiliser des matériaux métalliques à base d'éléments de transition 3d tels que le cobalt, le nickel et le fer qui présentent une aimantation à saturation élevée (particulièrement le fer) et des champs coercitifs importants (particulièrement le cobalt) même si leurs performances restent encore inférieures à celles des matériaux à base des terres rares [6].

Dans ce contexte, on observe, depuis deux décennies, un développement important d'activités de recherche dédiées à l'exploration de nouvelles voies de synthèse des nanomatériaux à base de métaux de transition 3d. Parmi ces voies, on trouve le procédé polyol qui consiste à tirer profit des propriétés réductrices des milieux polyols pour obtenir des métaux finement divisés à partir des sels des cations correspondants [7]. Il y a lieu, cependant, de remarquer que s'il est relativement facile d'obtenir des nanoparticules de nickel, de cobalt et de leur alliage [8], cet objectif est difficile à atteindre dans le cas du fer en raison du faible pouvoir réducteur des polyols. En effet, dans ce cas, on observe une dismutation des ions Fe^{2+} en milieu polyol et l'obtention d'un mélange de fer métallique et d'ions Fe^{3+} qui restent dissous en solution [9]. Des conditions plus sévères (atmosphère inerte d'argon, excès important de soude) sont nécessaires pour aboutir à une réduction totale des ions ferreux et ferriques en milieu polyol [10].

Si, comme nous venons de le voir, la synthèse du fer métallique et de ses alliages s'avère difficile en milieu polyol, à l'inverse la synthèse des oxydes ou hydroxydes à base de fer s'avère relativement facile dans ces milieux. En effet, comme nous le verrons au chapitre I, il est également possible de conduire des réactions d'hydrolyse en milieu polyol pour obtenir des oxydes ou des hydroxydes. Ainsi, les

oxydes spinelles de formule chimique MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Fe$) ont été obtenus en milieu polyol sous forme de nanoparticules sphériques [11-13]. Par ailleurs, il a également été possible d'élaborer dans ces milieux des hydroxydes doubles lamellaires à base de nickel-fer [14] et aussi des sels d'hydroxydes doubles lamellaires à base de Ni et Co [15] qui se présentent sous forme de films nanométriques.

Le premier axe de ce travail est de tirer profit de l'état finement divisé de ces oxydes et hydroxydes pour l'obtention de métaux *et alliages* correspondants, au moyen d'une réduction ménagée à l'état solide sous flux d'hydrogène. L'objectif étant que les métaux *et alliages* obtenus puissent conserver la taille nanométrique des précurseurs oxydes et hydroxydes.

Le deuxième axe de travail a trait à l'élaboration des alliages à base de fer sous forme d'objets anisotropes. Pour ce faire, une nouvelle approche est proposée. Il s'agit de la synthèse en milieu polyol assistée par l'application d'un champ magnétique. Comme on le verra, cette voie n'a pas permis l'obtention d'alliages métalliques mais de nanofils d'oxyhydroxydes à base de fer. La réduction ménagée sous hydrogène a alors été appliquée à ces nano-objets en vue d'obtenir des nanofils d'alliages métalliques.

Le manuscrit comprend, après une introduction générale, cinq chapitres. Le chapitre I dresse une bibliographie décrivant le contexte dans lequel ce travail a été réalisé : intérêt et enjeux des nanomatériaux isotropes et anisotropes à base des éléments de transition, voies d'élaboration de ces matériaux et caractéristiques essentielles des nanomatériaux magnétiques. Le chapitre II décrit le procédé polyol simple, celui assisté par l'application d'un champ magnétique et les principales techniques de caractérisation : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique, l'analyse thermique gravimétrique, l'analyse chimique par dispersion d'énergie et la magnétométrie (SQUID). Le chapitre III est consacré à la synthèse par hydrolyse forcée des spinelles MFe_2O_4 et à leur réduction sous flux d'hydrogène. Une étude du comportement magnétique de l'ensemble des échantillons est ensuite décrite et discutée. Le chapitre IV est quant à lui consacré à une démarche similaire concernant les Hydroxydes Doubles Lamellaires (Ni-Fe, Co-Fe et Fe-Fe) et à leur réduction sous flux d'hydrogène. Dans le chapitre V, on trouve décrite dans un premier temps la synthèse sous champ magnétique des composés anisotropes s'apparentant à l'akaganéite (β -FeOOH). Ces composés sont ensuite réduits pour donner lieu, dans une première étape, à la formation d'oxydes spinelles gardant la même morphologie. Dans un deuxième temps ces spinelles sont réduits sous hydrogène en alliages. L'ensemble des matériaux élaborés a fait l'objet de caractérisation tant sur le plan de la structure et de la morphologie que sur le plan du comportement magnétique

CHAPITRE I
ETAT DE L'ART

Sommaire

I. INTRODUCTION.....	17
II. SYNTHÈSE D'OBJETS METALLIQUES NANOMETRIQUES A BASE D'ELEMENTS DE TRANSITION	18
II.1. Synthèse directe	18
II.1.1. Voies top-down.....	18
II.1.2. Synthèse bottom-up.....	19
II.2. Synthèse en deux étapes	20
II.3. Méthode sol/gel	21
II.3.1. Phénomènes de nucléation/croissance	21
II.3.2. Méthode polyol.....	22
II.3.2.1 Nature du polyol.....	23
II.3.2.1.1. Pouvoir solvatant.....	23
II.3.2.1.2. Pouvoir réducteur.....	24
II.3.2.1.3. Pouvoir complexant	24
II.3.2.1.4. Hydrolyse forcée en milieu polyol	25
II.3.2.2. Conclusion sur le procédé polyol.....	26
III. SYNTHÈSE D'OBJETS ANISOTROPES.....	27
III.1 Généralités.....	27
III.2. Synthèse sous champ magnétique.....	28
IV. MAGNETISME DES NANO-OBJETS.....	29
IV.1. Particules isotropes.....	31
IV.1.1. Mesures ZFC/FC.....	31
IV.1.2. Champ coercitif et cycles d'hystérésis	33
IV.2. Particules anisotropes.....	34
V. CONCLUSION.....	36

I. Introduction

Le présent travail a pour objectif de proposer une nouvelle approche pour la synthèse des alliages nanométriques à base des éléments de transition 3d (Fe, Co, Ni). Il sera question d'alliages nanométriques présentant une morphologie isotrope ou anisotrope. En effet l'anisotropie de forme de ces métaux et alliages présente aussi un intérêt particulier lorsque l'anisotropie magnétique suit la même direction ; cette anisotropie peut alors induire une nette amélioration des propriétés magnétiques du matériau. Afin d'apprécier l'apport du présent travail, nous allons présenter les différentes méthodes existantes pour obtenir ces matériaux. L'accent sera mis sur les méthodes mettant en jeu une ou deux étapes pour aboutir à ces matériaux.

II. Synthèse d'objets métalliques nanométriques à base d'éléments de transition

La synthèse de nano-objets métalliques stables à base d'éléments de transition présente des difficultés. Outre le problème de leur synthèse directe, ces matériaux métalliques de taille nanométrique possèdent une faible stabilité envers l'oxydation.

Deux types de méthodes permettent d'élaborer des matériaux nanométriques métalliques : la synthèse directe et la synthèse en deux étapes.

Pour la synthèse directe, il existe deux stratégies : la voie top-down et celle bottom-up. La première consiste à réduire progressivement la taille d'un matériau massif jusqu'à obtenir des particules de tailles micrométriques ou nanométriques. Cette voie permet d'obtenir des particules en abondantes quantités mais les formes géométriques obtenues sont très diverses, la distribution en taille est généralement très hétérogène et il est rare d'obtenir des matériaux métalliques non oxydés. Les synthèses via des stratégies bottom-up, en revanche, consistent à élaborer des matériaux nanométriques ou micrométriques en partant d'éléments sous forme de précurseurs. Elles permettent généralement un bon contrôle de la taille et de la morphologie des particules obtenues.

Les synthèses en deux étapes consistent à synthétiser, dans un premier temps, un oxyde ou hydroxyde à base de métaux de transition puis à le réduire sous forme métallique.

Un état de l'art de ces synthèses dans le but d'obtenir des particules métalliques de taille nanométrique est présenté dans ce chapitre. Il ne s'agit évidemment pas de dresser une liste exhaustive de toutes les méthodes existantes mais plus simplement de préciser les grands types de synthèse amenant aux nanoparticules à base de métaux de transition. La synthèse en milieu polyol que nous allons utiliser au cours de ce travail sera, quant à elle, présentée en détail ; c'est une méthode de chimie douce bottom-up bien connue et simple à mettre en œuvre [7, 11, 12].

II.1. Synthèse directe

II.1.1. Voies top-down

L'approche top-down se caractérise par des processus qui, à partir d'un apport de matière brute, vise à forger celle-ci, à la transformer par étapes jusqu'à atteindre la forme et surtout la taille désirée. Plusieurs méthodes top-down sont référencées dans la littérature dans le but d'obtenir des nanomatériaux métalliques. Par exemple, après détonation d'une charge explosive composée de TNT (trinitrotoluène) et RDX (cyclotriméthylènetrinitramine) où sont incluses des particules micrométriques de carbure de silicium (SiC), des particules nanométriques de ce même composé sont obtenues à l'Institut Carnot MICA [16]. Une méthode d'évaporation/condensation, consistant en l'évaporation d'un métal par chauffage radiatif (1200 °C) ou inductif (2000 °C) et condensation des vapeurs métalliques en particules nanométriques, est exploitée pour la fabrication de couches minces par Belzons [17].

Néanmoins, la principale technique utilisée pour obtenir ces particules de forme sphérique est la mécanosynthèse. Par exemple, des particules de Ni₃Fe ont été obtenues par broyage par Chinnasamy *et al.* [18]. Les tailles des particules sont comprises entre 8 nm pour 70 heures de broyage et 20 nm pour 10 heures de broyage. La dispersité en taille pour ces particules est de 10 %. Ding *et al.* [19] obtiennent des particules de fer dans une matrice SiO₂ par mécanosynthèse dans un récipient en acier inoxydable sous atmosphère contrôlée d'argon. Les particules ont un diamètre inférieur à 20 nm quand le temps de broyage est supérieur à 4 heures et que la concentration volumique en fer dépasse 20 %.

II.1.2. Synthèse bottom-up

L'approche bottom-up consiste à atteindre le matériau désiré par une suite de processus, en partant d'une unité de base élémentaire. Les nanomatériaux sont donc obtenus par ajout d'éléments de base, comme un précurseur métallique, à la particule en formation. Nous allons ici présenter quelques stratégies bottom-up permettant d'obtenir des nanomatériaux métalliques.

La voie sol-gel a permis à Alagiri *et al.* [20] d'obtenir des nanoparticules d'un diamètre de 2 nm de cobalt, nickel et fer. Cette synthèse met en jeu une solution aqueuse avec de la poudre d'agarose dans laquelle les précurseurs sont introduits puis des traitements thermiques, dont le dernier sous argon, sont appliqués.

Seip *et al.* [21] synthétisent des particules cœur-coquille de fer-or d'un diamètre moyen total de 15 nm. Cette méthode utilise du CTAB (CetylTrimethylAmmonium Bromide) avec de l'hydrazine comme agent réducteur puis un précurseur d'or est ajouté afin de recouvrir la particule de fer pour éviter, notamment, l'oxydation de surface.

Des particules de cobalt métallique d'un diamètre compris entre 20 et 40 nm ont été obtenues par un procédé de réduction hydrothermale dans un milieu supercritique utilisant notamment la décomposition de l'acide formique [22]. Une autre méthode a été utilisée par Arita *et al.* [23] pour obtenir des particules de fer. Ces auteurs introduisent une solution aqueuse de sel de métaux et de l'acide formique dans un autoclave en atmosphère contrôlée (Argon). Cet autoclave est ensuite porté à une température de 400 °C pendant 10 min. Un mélange de particules de fer avec des particules d'oxydes de fer (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ et Fe₃O₄) est obtenu. L'agent réducteur est l'hydrogène produit par la décomposition de l'acide formique. Afin d'obtenir la plus grande quantité de particules de fer, la pression en H₂ doit être la plus élevée possible, la quantité d'eau est donc diminuée et celle d'acide formique augmentée. En ajoutant de l'acide hexanoïque, un rendement en particules de fer de 7,6 % est atteint.

La réduction en milieu polyol par reflux dans l'éthylène glycol en milieu basique a permis d'obtenir des particules de CoFe avec des tailles comprises entre 80 et 500 nm, des particules de Co avec des tailles de 300 à 600 nm et des particules de Fe de 60 à 400 nm par Chiriac *et al.* en 2008 [24]. Ces particules présentent un caractère superparamagnétique avec une aimantation à saturation allant jusqu'à 175

emu/g (la température de mesure n'est pas précisée) pour le composé $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$. Toujours en milieu polyol, Viau *et al.* [25] ont obtenu des particules de CoNi et de FeNi en une seule étape, en revanche, leur taille reste, respectivement, micrométrique et submicrométrique. Des particules de fer polycristallines de taille de 60 à 100 nm (tailles des cristallites de 15 à 30 nm selon le solvant utilisé) ont aussi été synthétisées par réduction en milieu polyol [26]. Ces particules présentent des aimantations à saturation à température ambiante de 70 à 126 emu/g. À l'aide d'agent nucléant tel que le sel de platine (H_2PtCl_6) et d'une forte concentration en soude (NaOH) en milieu polyol, des particules de fer de diamètre allant de 10 à 90 nm ont été synthétisées par Joseyphus *et al.* [10]. La méthode polyol sera décrite de façon plus détaillée plus loin dans ce chapitre.

II.2. Synthèse en deux étapes

La synthèse en deux étapes est une approche type bottom-up qui consiste à élaborer un oxyde ou un hydroxyde de taille nanométrique dans un premier temps puis de le réduire afin d'obtenir un métal ou alliage métallique dans la même gamme de taille. Ce type de synthèse en deux étapes n'a encore été que très peu utilisé et s'appuie essentiellement sur la réactivité des nanoparticules vis-à-vis d'un gaz réducteur.

Des nano-oxydes à base de métaux de transition peuvent être synthétisés par CVD (Chemical Vapor Deposition), par précipitation [27, 28], par méthode sol-gel [29, 30] ou encore par méthode assistée de micro-ondes [31] avant d'être réduits.

Bhattacharya *et al.* [32] synthétisent en 2011 de fines particules d'oxyde de nickel (NiO) qu'ils réduisent ensuite dans un four tubulaire horizontal avec une température comprise entre 300 et 500 °C. Le recuit a lieu sous un flux de mélange argon/hydrogène où l'hydrogène sert de réducteur. Cela permet d'obtenir des nanoparticules superparamagnétiques de 3 à 20 nm de nickel pur. La réduction de l'oxyde de nickel est aussi étudiée par Syed-Hassan *et al.* [33] qui traitent dans un premier temps dans un réacteur sous flux d'argon à 350 °C pendant 45 minutes leurs poudres afin d'éliminer l'humidité et les impuretés potentiellement adsorbées à la surface des particules lors de la préparation. Leurs particules de NiO ont un diamètre d'environ 55 nm pour celles supportées sur une couche de SiO_2 et de 5 à 10 nm pour celles non supportées. La réduction est ensuite effectuée dans un analyseur thermogravimétrique (ATG). La montée en température de 10 °C/min jusqu'à la température fixée (de 500 à 600 °C) est effectuée sous un flux d'argon de 100 ml/min. À la température voulue, le flux d'argon est remplacé par un mélange d'hydrogène/argon (10/90) à 120ml/min. Ils ont observé que les particules les plus petites (et donc les non-supportées) sont réduites plus rapidement. Cela confirme la réactivité des petites particules à la réduction sous hydrogène. En effet, des particules présentant un diamètre de 3 à 5 nm ont environ 60 à 70 % d'atomes en surface alors que celles d'un diamètre de 20 nm en ont seulement 10 % [34]. Les particules de nickel obtenues par réduction des particules non supportées sont ré-oxydées et leur diamètre est de 20 nm.

Soare [35] a réduit des oxalates de cuivre en cuivre pur. L'oxalate de cuivre est tout d'abord synthétisé en solution ou par précipitation à partir de nitrate de cuivre et d'oxalate de sodium. Par la suite, une technique de réduction par analyse thermogravimétrique est appliquée. Lors de la réduction, le but est de conserver la morphologie des particules. Cette réduction est effectuée avec une montée en température de 5 K/min dans une atmosphère composée d'hélium et d'hydrogène dans un ratio 970 mbar et 40 mbar respectivement. Lors de la montée en température, il est observé une faible perte de masse entre 30 et 250 °C. En revanche, une importante diminution de la masse est observée au-dessus de 300 °C. Du cuivre pur sous forme de nanoparticules de 42 nm de diamètre est obtenu à la fin de cette réduction.

Ayyappan *et al.* [36] ont synthétisé, dans un premier temps, des particules de Fe_3O_4 d'un diamètre compris entre 2,8 et 6,8 nm avec de l'acide oléique adsorbé à la surface. Par la suite, les particules ont été recuites à différentes températures dans un four monté sur un diffractomètre Philips X'pert MPD. L'échantillon est mis sous argon avant d'installer un vide de 10^{-5} bar. La montée en température est de 2 °C/min et la température est maintenue pendant 30 min avant un scan. Pour des particules de Fe_3O_4 de 6,8 nm, il est alors observé que la composition de l'échantillon reste inchangée dans la gamme de température de 30 à 300 °C. Entre 400 et 600 °C, des particules de α -Fe et de FeO sont obtenues. Il faut atteindre une température située entre 700 à 800 °C, pour aboutir à une réduction totale et obtenir des particules de α -Fe. Puis de 900 à 1000 °C, des particules de γ -Fe sont observées mais lors du refroidissement vers la température ambiante, ces dernières se transforment en α -Fe et α - Fe_2O_3 . Pour des particules de Fe_3O_4 de 2,8 nm, la composition des particules reste la même entre 30 et 500 °C. Entre 600 et 700 °C, des particules de α -Fe et de FeO sont obtenues. Dans la gamme de température de 800 à 1000 °C, des particules α -Fe et α - Fe_2O_3 sont observées. Il semblerait que l'acide oléique adsorbé à la surface des particules de Fe_3O_4 contribue à la réduction par sa décomposition en H_2 , CO et CO_2 . Gnanaprakash *et al.* [37] expliquent que lorsque le diamètre des particules de Fe_3O_4 initiales diminue, la température de transformation des particules de γ -Fe vers α - Fe_2O_3 diminue. Ceci est dû au ratio surface/volume important qui diminue l'énergie d'activation du système et qui facilite les transitions à plus basse température pendant les recuits sous air.

II.3. Méthode sol/gel

II.3.1. Phénomènes de nucléation/croissance

Afin de synthétiser des matériaux de taille nanométrique, il est important de maîtriser les étapes de nucléation et croissance des particules.

La nucléation et la croissance de particules ont lieu en trois étapes :

- l'induction,
- la nucléation, et,
- la croissance.



Figure I.1. : Croissance des particules (a) par addition successive de monomères (diffusion) et (b) par agrégation de particules primaires [38]

Pour la croissance par diffusion, il existe deux modèles : le modèle de La Mer où les étapes de nucléation et croissance sont séparées (Figure I.2, courbe I) et le murissement d'Ostwald où les particules les plus petites se dissolvent au profit de plus gros objets (Figure I.2, courbe III).

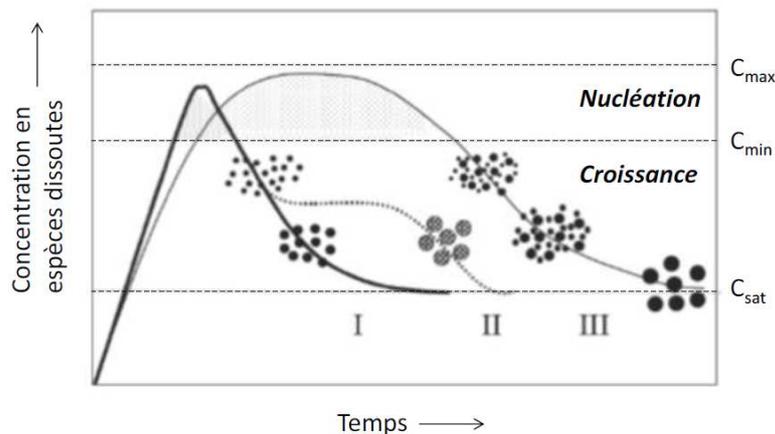


Figure I.2. : Modèles expliquant la formation de particules uniformes en taille : (I) Croissance par diffusion, Modèle La Mer, (II) Croissance par agrégation et (III) Croissance par diffusion, Murissement d'Ostwald [31, 39]

Le contrôle de la taille des nanoparticules dans le milieu de synthèse dépend des paramètres expérimentaux tels que la concentration, la température, le temps de réaction, la vitesse de montée en température ou la nature du précurseur.

II.3.2. Méthode polyol

Le procédé polyol est une méthode de synthèse de poudres à base de métaux par chimie douce. Il consiste en la réduction ou l'hydrolyse d'un sel métallique dans un polyol liquide. Un contrôle strict des paramètres réactionnels permet d'obtenir de nombreux matériaux à base de métaux dans un très large domaine en taille (des colloïdes aux particules submicroniques) monodispersés et présentant une grande pureté. La température et la durée nécessaire pour la réalisation de chaque étape dépendent de la nature et de la composition du matériau à synthétiser [40]. De nombreux facteurs influent sur ce type de synthèse : la température de réaction (nucléation homogène), le contrôle du nombre de germes formés (nucléation hétérogène), les précurseurs, le polyol utilisé, la présence d'agents nucléants, le taux d'hydrolyse et le pH de la solution.

La caractéristique principale et essentielle de la synthèse en milieu polyol est le contrôle de la cinétique de réaction qui permet d'obtenir des matériaux monodisperses avec une morphologie bien définie, une bonne cristallinité et des tailles variées. Les principaux avantages de cette méthode sont la facilité du protocole expérimental, son faible coût et sa possibilité d'être transposée à l'échelle industrielle.

Ce type de procédé a été initié par le Professeur Fiévet *et al.* en 1985 [7]. De nombreux matériaux ont été obtenus grâce à ce procédé depuis. Par hydrolyse forcée en milieu polyol, des hydroxydes doubles lamellaires [14], des nanoparticules d'oxydes comme Fe₃O₄ [41], CoFe₂O₄ [11, 42], ZnFe₂O₄ [43], NiFe₂O₄ [12], des films d'oxydes de NiZnFe₂O₄ [44] ou des nanofils d'oxydes de CuFe₂O₄ [45] ont été élaborés. Par réduction en milieu polyol, des métaux *et alliages* métalliques comme des nanoparticules de fer [10, 26], de cobalt [46], de cobalt-nickel et fer-nickel [25] et des nanofils de nickel [47] et cobalt-nickel [48] ont également été élaborés.

Nous allons donc définir et discuter des principaux facteurs influençant la synthèse en milieu polyol.

II.3.2.1 Nature du polyol

II.3.2.1.1. Pouvoir solvant

Un polyol, polyalcool ou glycol est un composé chimique organique caractérisé par un certain nombre de groupes -OH (groupes hydroxyles). De formule chimique générale C_nH_{2n+2}O_n, les polyols possèdent au moins deux groupements alcools et sont fortement polaires. Les polyols les plus généralement utilisés sont des α-diols comme l'éthylèneglycol (EG : 1,2-ethanediol), le propylèneglycol (PEG : 1,2-propanediol) ou le 1,2-butanediol (BEG) et des composés issus de la condensation d'α-diols comme le diéthylèneglycol (DEG : bis(2-hydroxyethyl)ether).

Les polyols utilisés sont capables, en raison de leur constante diélectrique assez élevée (Tableau I.1), de dissoudre des solides inorganiques tels que les nitrates, les chlorures, les acétates ou, dans une moindre mesure, les hydroxydes et les oxydes d'éléments de transition d ou f. Ce sont des réducteurs doux que l'on peut utiliser en phase liquide jusqu'à leur point d'ébullition.

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques de quelques polyols comparées à celles de l'eau et de l'éthanol

Solvant	Température d'ébullition (°C)	Permittivité ε _r (pF/m)	Moment dipolaire μ (Debye)
Eau	100	78,5	1,45
Ethanol	78,3	24,4	1,66
Ethylèneglycol	198	38	2,28
1,2-Propanediol	187	32	2,25
1,2-Butanediol	192	22,4	
Diéthylèneglycol	245	32	2,31

Les polyols sont aussi des solvants protiques. Les protons des fonctions alcools dans les α -diols sont relativement labiles comparés aux monoalcools. Ils se comportent comme des acides très faibles par leurs fonctions alcools, mais sont cependant moins faibles que les monoalcools.

II.3.2.1.2. Pouvoir réducteur

Les polyols sont principalement connus grâce à leur pouvoir réducteur qui permet la réduction de sels métalliques en métaux grâce à l'oxydation du polyol. Les principales étapes de ce processus sont :

- la dissolution du sel précurseur dans le polyol,
- la réduction des espèces dissoutes,
- la germination puis la croissance de particules généralement monodisperses

Il semble opportun de préciser que contrairement aux métaux nobles pour lesquels un milieu neutre est déjà suffisamment réducteur, la solution doit impérativement être basique pour pouvoir réduire des métaux de transition comme le cobalt ou le nickel, et plus encore pour le fer. La basicité des précurseurs de départ peut suffire dans le cas de la réduction des acétates ou des hydroxydes, mais pour réduire des carboxylates à longues chaînes ou encore des chlorures de ces métaux, il faut impérativement ajouter au milieu une base comme la soude.

II.3.2.1.3. Pouvoir complexant

Les alcools sont généralement des ligands labiles, mais la position en α de deux fonctions alcools induit un effet chélate favorisant la formation de complexes métalliques avec les polyols. Ces complexes sont généralement solubles mais il est possible, dans certains cas, d'obtenir des composés cristallisés. Ainsi, les alcoolates, $M(OR)_n$ ou ROH (alcools simples), mis en solution dans un polyol, échangent facilement leur groupement OR pour donner des glycolates ou des alcoxy-glyconates [49] selon le schéma réactionnel suivant (Figure I.3) :

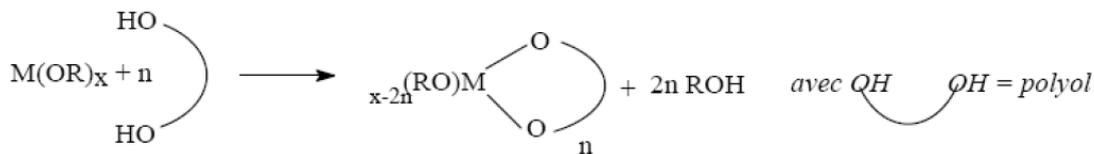


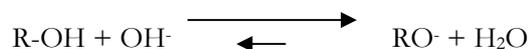
Figure I.3. : Substitution de deux groupes alcoolates par des groupes glycolates

La solubilité des alcoolates ainsi formés dépend de la charge du centre métallique. Avec les cations divalents, comme Co^{2+} , les alcoolates que forment les polyols sont des composés tridimensionnels très faiblement solubles.

Dans le cas de la synthèse de poudres de cobalt ou de nickel dans l'éthylène-glycol, une phase intermédiaire de type hydroxyéthylène-glycol de Co ou de Ni précipite. La structure de cette phase dérive de celle de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et est donc partiellement ordonnée et formée de feuillets d'hydroxyde de cobalt ou nickel parallèles, équidistants, légèrement désorientés entre eux et séparés par

des molécules d'éthylène glycol (qui se sont partiellement substituées aux ions hydroxydes). C'est une structure de type turbostatique.

D'autre part, dans le cas de la synthèse de poudres de fer en milieu polyol, la présence d'ions hydroxydes déplace totalement l'équilibre acido-basique :



dans le sens de la consommation des ions hydroxydes pour former en solution les complexes alcoolates $\text{Fe}(\text{OR})_2$ et $\text{Fe}(\text{OR})_3$. Ces complexes permettent de maintenir en solution les cations Fe^{II} et Fe^{III} et d'éviter ainsi la précipitation de Fe_3O_4 [25].

II.3.2.1.4. Hydrolyse forcée en milieu polyol

A côté des réactions de réduction, il est possible de conduire en milieu polyol des réactions d'hydrolyse. En effet, L. Poul *et al.* ont montré que les réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent fortement du taux d'hydrolyse, h , défini comme le rapport de la quantité d'eau sur la quantité de cation métallique présent dans le milieu ($h = n_{(\text{H}_2\text{O})}/n_{(\text{M}^{m+})}$), [50] et de la nature du précurseur [51]. Les principaux précurseurs utilisés sont des sels d'acétate métalliques. Le caractère basique des ions acétate étant bien plus prononcé que celui des ions chlorures, par exemple, confère à l'eau un caractère nucléophile fort. Dès lors, l'hydrolyse et la condensation inorganique sont rendues possibles aboutissant à la formation, si les conditions de température le permettent, d'hydroxyde ou d'oxyde. Le mécanisme réactionnel peut être divisé en deux étapes, dans la première, des liaisons hydrogène s'établissent entre l'eau (groupe entrant) et les ligands acétate, ensuite le proton est fixé par le groupement CO de l'ion acétate. Une fois cette étape réalisée, le départ de l'acide acétique, substitué par un OH^- , est rendu possible (Figure I.4).

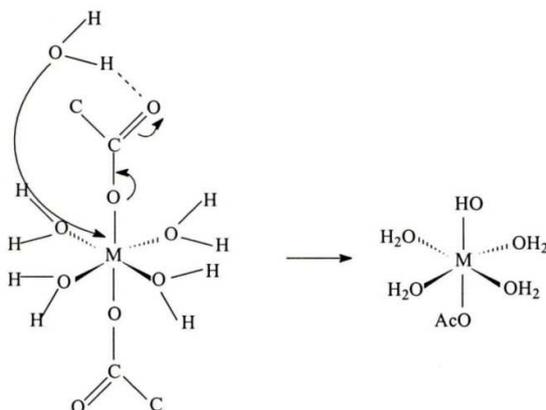


Figure I.4. : Schéma de substitution nucléophile de l'acétate par l'eau en milieu polyol

Les polyols étant des solvants peu dissociants comparés à l'eau, en dissolvant ces sels dans ces milieux, il est raisonnable de penser que les ions acétate restent coordonnés au cation. Cependant, les études montrent que dans le cas de certains cations métalliques (cobalt par exemple) et pour des taux d'hydrolyse faibles, les ions glycolates peuvent partiellement substituer les ions acétates dans la sphère

de coordination des cations [50]. Cela peut s'expliquer par un échange acido-basique entre les ions acétates et le polyol (Figure I.5.). Dans ce cas, l'anion acétate, n'étant plus présent dans la sphère de coordination du cation, le schéma de la Figure II-3 ne peut plus décrire la réaction d'hydrolyse. Mais comme le caractère basique de cet anion est suffisamment fort pour déprotoner le polyol, alors l'attaque nucléophile de la liaison M-OH (où le groupe OH appartient à une molécule d'eau ou de polyol) reste possible.

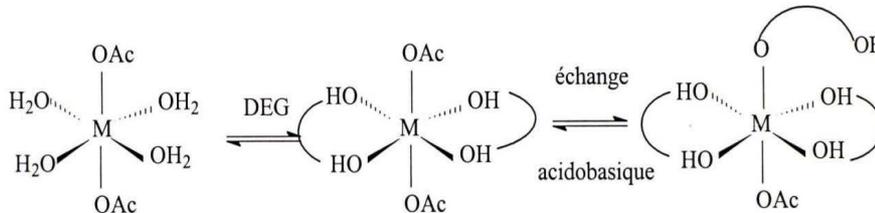


Figure I.5. : Schéma de substitution nucléophile de l'acétate par un glycolate en milieu polyol

La base la plus forte du milieu devient alors la base conjuguée du polyol, laquelle pourra soit réagir avec l'eau pour produire des ions OH⁻ (très bon nucléophile) ou hydrolyser la liaison M-OH. Mais si le pouvoir basique de l'anion est trop faible pour déprotoner le polyol, les liaisons existantes dans le complexe monomère ne seront pas hydrolysées et la précipitation n'aura pas lieu.

Il est à noter que la charge formelle des cations étudiés $z = +2$ fait que l'hydrolyse n'est pas spontanée à température ambiante [52]. Donc, il est nécessaire d'élever la température du système pour réaliser l'hydrolyse des complexes. L'hydrolyse, forcée, se trouve ainsi favorisée par la dissociation de l'eau, notamment en ion OH⁻ qui est un très bon ligand nucléophile.

II.3.2.2. Conclusion sur le procédé polyol

La précipitation d'oxyde ou d'hydroxyde en milieu polyol s'effectue donc par hydrolyse d'un précurseur. Ce type de synthèse se prête bien à un contrôle des étapes de nucléation et de croissance et il permet donc l'obtention de particules de morphologie contrôlée. Ce mode de synthèse s'apparente à la méthode sol-gel où on hydrolyse un alkoxyde M(OR)_n en milieu alcoolique. À température modérée on obtient ainsi les hydroxyacétates alors qu'à plus haute température on obtient, par hydrolyse forcée et polymérisation, les oxydes [50]. En revanche, on peut favoriser la réduction en métal au détriment de l'hydrolyse en opérant avec un taux d'hydrolyse (rapport molaire eau/métal) nul.

La faculté d'orienter, dans ce type de milieu, la réaction dans une direction donnée en jouant sur le taux d'hydrolyse et la température lui donne un grand attrait. Il est aussi possible d'obtenir une distribution granulométrique étroite et une agglomération limitée. De plus, cette méthode permet de synthétiser des poudres de composition très variée avec une taille moyenne ajustable dans un large domaine.

III. Synthèse d'objets anisotropes

III.1 Généralités

Les nano-objets présentent des propriétés intéressantes (comme le superparamagnétisme) qui sont directement corrélées non seulement à leur composition chimique et à leur structure mais aussi à leur morphologie et qui sont absentes dans les autres formes étudiées (cristaux, films minces, céramiques, etc...). La synthèse de particules présentant une anisotropie 2D semble donc avoir un intérêt certain. Le contrôle de la taille des particules apparaît, dans une certaine mesure, possible au travers d'un choix judicieux des différents paramètres réactionnels (ligands, température, ...) ou à travers la croissance de germes préformés. En revanche, le contrôle de la morphologie peut s'avérer plus délicat. Pourtant, ce contrôle est essentiel pour l'obtention de propriétés physiques optimisées (magnétisme,...). Les différentes méthodes de synthèse de particules anisotropes ont été récemment recensées par Xia *et al.* [53]. Elles sont illustrées à la Figure I.6.

- La croissance anisotrope est guidée par l'anisotropie de la structure cristallographique, par exemple dans les systèmes hexagonal ou quadratique (Figure I.6.A.). Des nanofils de cobalt de structure hexagonale sont synthétisés par réduction de sels carboxylates dans du 1,2-butanediol basique et la taille des nanofils obtenus varie de 15 à 30 nm en diamètre et 100 à 220 nm en longueur [54].
- Une goutte de liquide confine la croissance via un processus type VLS (Vapeur-Liquide-Solide) [55] (Figure I.6.B)
- Une matrice poreuse, telle que l'alumine ou une membrane de polymère de type polycarbonate, est utilisée pour la croissance des nanofils (Figure I.6.C.). Par exemple, dans le cas de la synthèse de nanofils de CoFe_2O_4 , une matrice AAO (Oxyde d'Aluminium Anodique) est utilisée [56].
- Des surfactants qui s'adsorbent préférentiellement sur certains plans cristallographiques sont utilisés (Figure I.6.D.). Zheng *et al.* [57] utilisent du CTAB et du SDS (sulfate de sodium dodecyl) comme surfactants dans la synthèse de nanofils d'argent de 25 nm de diamètre et jusqu'à plusieurs micromètres de longueur. Des nanofils d'or sont obtenus avec un rapport de 1,5 à 10 (longueur/diamètre) en utilisant des ions argent comme surfactants [58]. Ji *et al.* [59] obtiennent des nanobâtonnets de CoFe_2O_4 de 25 nm de diamètre et jusqu'à 120 nm de longueur en utilisant du CTAB comme surfactants. Un rapport de 500 est obtenu dans le cas de la synthèse de nanofils de Fe_3O_4 par Huang *et al.* [60] dans de l'éthylène glycol et du poly(éthylène glycol)-block-poly(propylène glycol)-block-poly-(éthylène glycol) (P123).
- Les nanoparticules s'auto-assemblent suivant une direction privilégiée due par exemple au champ cristallin ou à l'application d'un champ magnétique extérieur (Figure I.6.E.). Soumare *et al.* [47] obtiennent des nanofibres et nanofils de nickel de 250 nm de diamètre et plusieurs microns de long par synthèse en milieu polyol sous un champ de 1,4 T.

➤ La taille de structures monodimensionnelles microniques est réduite (Figure I.6.F.). Des nanofils de fer de diamètre compris entre 10 et 100 nm et de longueur comprise entre 8 à 16 μm sont obtenus par He *et al.* [61] par broyage planétaire de précurseurs de fer et chlorure de sodium.

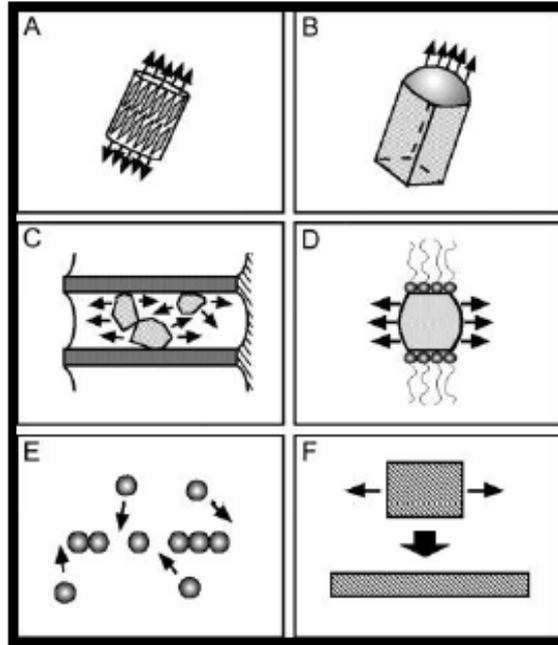


Figure I.6. : Illustration schématique des six stratégies permettant de préparer des nanoparticules anisotropes. Les méthodes A, B, C, D et E sont ascendantes (bottom-up) alors que la F est descendante (top-down) [53]

Le contrôle de l'anisotropie d'une particule ou d'un ensemble de particules, pour des matériaux magnétiques notamment, peut être très intéressant. En effet, si l'axe de facile aimantation correspond au grand axe de l'objet, celui-ci présentera des propriétés magnétiques largement supérieures à celles d'une particule sphérique [6, 62].

Toutes ces méthodes de synthèse de matériaux anisotropes ont leurs avantages et leurs inconvénients. Dans ce travail, le procédé choisi est celui de la synthèse sous champ magnétique.

III.2. Synthèse sous champ magnétique

Un aperçu des matériaux déjà synthétisés à l'aide de l'application d'un champ magnétique, et rapporté dans la littérature, est présenté dans ce paragraphe.

Des nanofils d'oxyde de fer Fe_3O_4 ont déjà été obtenus par co-précipitation inversée (précipitation de deux substances entraînées l'une par l'autre) assistée d'un champ magnétique [63]. Ces nanofils ont un diamètre d'environ 10 nm pour une longueur allant de 100 à 150 nm et présentent un caractère superparamagnétique avec une aimantation à saturation plus élevée lorsque le champ magnétique appliqué lors de la synthèse était plus important. Ce type de nanofils a aussi été synthétisé par Wang *et al.* en 2007 [64] grâce à un procédé solvothermal dans un autoclave et assisté par un champ magnétique

induit de 0,25 T. Ce matériau présente alors des propriétés ferromagnétiques améliorées à température ambiante. Des nanofils de Fe_3O_4 sont aussi synthétisés à l'aide d'un procédé hydrothermal assisté par un surfactant et induit à l'aide d'un faible champ magnétique [65]. Ces nanofils possèdent un diamètre compris entre 25 et 35 nm et une longueur de 0,5 à 1 μm .

Soumare *et al.* [47] ont obtenu en 2011 des nanofils de nickel cubique faces centrées pur en milieu polyol avec l'application d'un champ magnétique de 1,4 Tesla. Le solvant utilisé est le 1,2-butanediol en présence de soude et du ruthénium comme agent nucléant. Le diamètre des nanofils est compris entre 100 et 250 nm et la longueur est de quelques microns. Il est alors observé que lorsque les nanofils sont alignés, les propriétés magnétiques sont améliorées, confirmant alors l'anisotropie magnétique obtenue pour ces nanofils. Liu *et al.* [66] ont aussi obtenu des nanofils de nickel d'un diamètre de 50 nm à l'aide d'un champ magnétique (0,515 T) dans une solution eau/acétone à pH 5 avec de l'hydrazine hydraté comme agent réducteur. La solution a été chauffée à 50 °C pendant 30 min. Zhang *et al.* [67] ont synthétisé des nanofils de cobalt par réduction par hydrazine sous champ magnétique appliqué variant de 0,005 T à 0,4 T. Les nanofils obtenus présentent des diamètres compris entre 800 nm et 4 μm et une longueur allant jusqu'à plus de 350 μm . La valeur maximale du ratio Longueur/diamètre est de 450. De la même façon, Dakhlaoui *et al.* [68] ont obtenu des nanofils de cobalt hexagonal compact de diamètre de 0,13 μm sous 500 Oe.

Cet aperçu bibliographique montre que les synthèses sous champ magnétique ne permettent pas l'obtention du fer métallique, ou de ses alliages, sous forme de nanofils mais plutôt les oxydes correspondants. De plus ces synthèses nécessitent, dans la plupart des cas, l'ajout d'un surfactant. Seuls des nanofils métalliques à base de cobalt ou nickel peuvent être synthétisés par réduction assistée d'un champ magnétique.

L'objectif de notre travail était donc de tenter de réaliser la synthèse de nanofils d'alliage à base de fer au moyen du procédé polyol assisté par un champ magnétique. Comme on le verra au chapitre V cette tentative n'a pas été couronnée de succès. En effet seuls sont obtenus des oxydes et/ou oxyhydroxydes.

IV. Magnétisme des nano-objets

Néel, en 1949, montrait l'existence du superparamagnétisme, en effet, lorsque la taille des particules magnétiques est très petite, elles possèdent alors un comportement magnétique particulier. En dessous d'une certaine taille (appelée aussi rayon critique : r_c), les particules sont alors considérées comme monodomaines. La réduction de la taille d'un objet métallique à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications des propriétés magnétiques. Ces propriétés dépendent de :

- la taille,
- la forme,
- la structure, et,

- l'environnement.

En comparaison avec les matériaux massifs, on observe :

- l'apparition du ferromagnétisme de certains matériaux diamagnétiques ou paramagnétiques à l'état massif,
- qu'à partir d'une certaine taille, il y a apparition du comportement superparamagnétique.
- le renforcement de l'anisotropie magnétique du matériau dans le cas d'une anisotropie de forme.

La mesure des paramètres hyperfins par effet Mössbauer s'effectuant directement au niveau du noyau permet de distinguer les particules qui sont superparamagnétiques de celles qui sont dans un état magnétique normal puisqu'en effet la température de transition dépend du diamètre des particules [5].

La principale application industrielle et commerciale des matériaux magnétiques monodomains existe dans les dispositifs d'enregistrement magnétiques.

Taille critique

En dessous d'une certaine taille (rayon critique : r_c) les particules deviennent monodomains. Cette limitation en dimension des grains dépend de l'aimantation spontanée, de l'énergie d'échange et de l'anisotropie magnétique. Pour des particules sphériques, le rayon critique en dessous duquel les particules sont monodomains s'écrit :

$$r_c = \frac{9}{\mu_0} \frac{\gamma}{M_s^2} \quad \text{Équation I.1.}$$

où M_s correspond à l'aimantation à saturation et γ l'énergie de formation de paroi de domaine par unité de surface [69] donnée par la formule :

$$\gamma = 2\sqrt{K \cdot A} \quad \text{Équation I.2.}$$

avec K la constante d'anisotropie et A la densité d'énergie d'échange.

Par exemple, le rayon critique du fer est estimé à 14 nm, celui du cobalt à 70 nm, celui du nickel à 55 nm, celui de Fe_3O_4 à 128 nm et celui de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à 166 nm selon Leslie-Pelecky *et al.* [70]. Yoon *et al.* [71] estiment le rayon critique à 10 nm pour le fer et 21 nm pour le nickel.

Superparamagnétisme

Dans le cas des particules monodomains, l'énergie d'anisotropie magnétique est proportionnelle en première approximation au volume de la particule. Cette énergie est associée à une barrière énergétique au-dessus de laquelle le moment magnétique résultant de la particule va pouvoir fluctuer d'une direction de facile aimantation à une autre [69]. En général, les matériaux formés de très petites particules ont des champs coercitifs élevés. En effet, la particule est toujours aimantée à saturation en un seul domaine car la formation de domaines est énergétiquement très défavorable. Il faut alors que

l'aimantation s'inverse en bloc ce qui peut demander des champs assez élevés, dépendant de l'énergie d'anisotropie et de la forme des particules.

La nanoparticule monodomaine a donc un macrospin (ensemble des moments magnétiques des atomes qui le constituent), qui interagit avec le champ externe et fluctue sous l'agitation thermique.

$$\mu = N\mu_{at} \quad \text{Équation I.3.}$$

avec N le nombre d'atome dans la particule.

L'aimantation à saturation peut aussi être déterminée par l'expression :

$$M = N\mu \quad \text{Équation I.4.}$$

À une température donnée et en absence de champ magnétique, il existe une probabilité non nulle pour que le moment magnétique d'une nanoparticule uniaxiale relaxe entre le temps caractéristique de mesure appelé temps de relaxation (τ) et qui peut être décrit par la Loi de Néel [72]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{Équation I.5.}$$

avec τ_0 le facteur de pré-exposition, généralement compris entre 10^{-9} et 10^{-12} s.

La température de transition entre l'état superparamagnétique et l'état bloqué est appelée température de blocage (T_b). C'est la température pour laquelle le temps de relaxation (τ) des nanoparticules est égal au temps de mesure (τ_M). Cette température est donnée par :

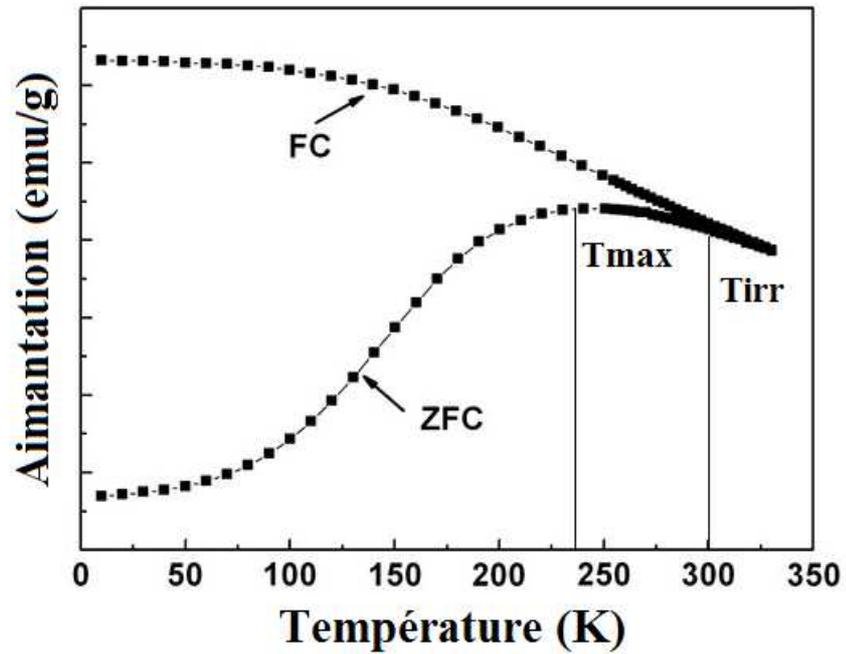
$$T_b = \frac{K_{eff} V}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad \text{Équation I.6.}$$

IV.1. Particules isotropes

IV.1.1. Mesures ZFC/FC

La température de blocage vue précédemment est caractéristique de la taille et de l'anisotropie des nanoparticules. Elle peut être définie par l'évolution de l'aimantation d'un ensemble de

nanoparticules au cours d'une mesure suivant un protocole ZFC/FC (Zero-Field-



Cooled/Field-cooled) (

Figure I7). Ces expériences d'aimantation à bas champ sont aussi très utiles pour mettre en évidence les propriétés de superparamagnétisme.

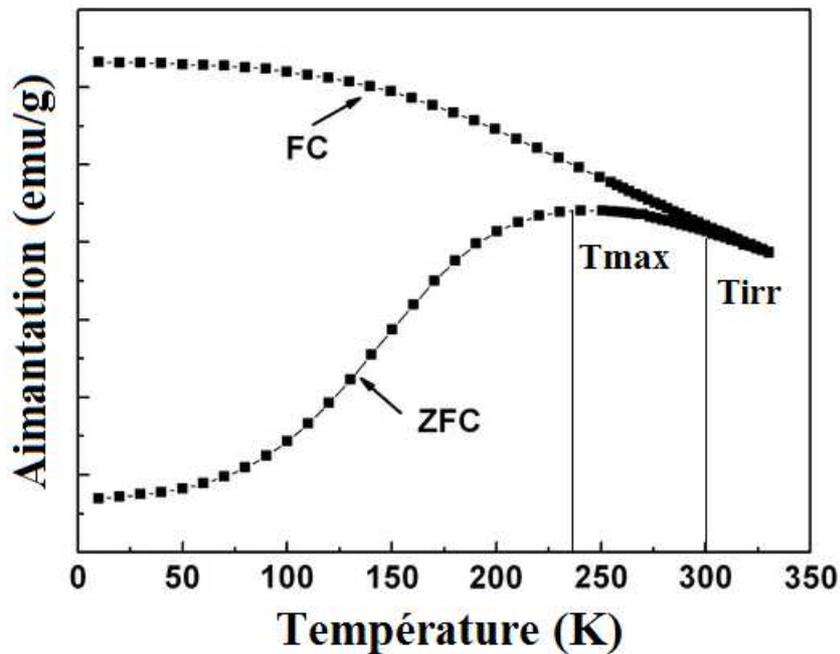


Figure I.7. : Représentation d'une courbe ZFC/FC

Pour effectuer la mesure ZFC (Zero-Field-Cooled), après refroidissement de l'échantillon sans champ, un champ magnétique faible, de l'ordre de quelques centaines d'Oersted, est ensuite appliqué pendant

la remontée en température. Le processus de la mesure FC (Field-Cooled) consiste à refroidir l'échantillon sous champ magnétique. L'aimantation globale (M) est généralement nulle à haute température ce qui montre l'orientation aléatoire des nanoparticules. Une augmentation de la température permet aux moments des particules de s'affranchir de la barrière d'anisotropie pour s'aligner dans le champ magnétique quand la T_{irr} est atteinte, la branche FC se superpose à la ZFC. T_{max} correspond au maximum dans la courbe ZFC [73]. Ici la température de transition sera prise à T_{max} . Pour $T < T_{max}$, les moments des particules se bloquent dans la direction du champ magnétique. L'aimantation n'est alors plus nulle. À une distribution en taille correspond une distribution de température de blocage dans l'échantillon. L'orientation du moment « aimantation » totale de ce domaine, en dessus de la température d'ordre ferro- ou ferrimagnétique, fluctue alors sous l'effet de l'agitation thermique d'une direction de facile aimantation à une autre. Il en résulte une aimantation nulle. Ce comportement est appelé communément superparamagnétisme. L'ordre ferro- ou ferrimagnétique ne pourra alors être observé qu'en dessous de la température de blocage (T_b) pour laquelle la direction et l'orientation du moment « aimantation » sont figées.

Expérimentalement un matériau superparamagnétique est identifiable par une irréversibilité dans la variation thermique de sa susceptibilité magnétique. On rappelle que la susceptibilité magnétique (χ) est un tenseur qui relie l'aimantation au champ magnétique appliqué : $M = \chi.H$. La température de blocage est prise alors soit à la séparation des courbes χ_{ZFC}/χ_{FC} soit au maximum de la courbe χ_{ZFC} [69].

La température de blocage évolue avec la taille des particules, elle augmente lorsque la taille augmente [5].

Alagiri *et al.* [20] présentent des températures de blocage de 18, 15 et 11 K sous 100 Oe pour des particules de 2 nm de fer, cobalt et nickel respectivement.

IV.1.2. Champ coercitif et cycles d'hystérésis

Afin de caractériser un matériau magnétique, il est important de mesurer l'évolution de son aimantation moyenne en fonction du champ magnétique appliqué à une température fixe. La courbe obtenue est appelée cycle d'hystérésis.

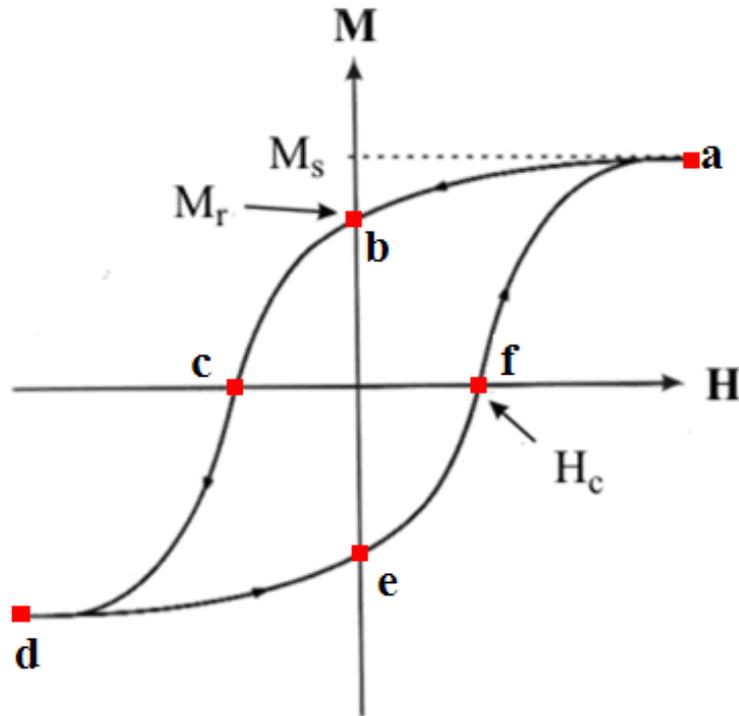


Figure I.8. : Cycle d'hystérésis

Pour les matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques, on remarque que l'aimantation à saturation (M_s) est atteinte en (a ou $|d|$), elle correspond à l'alignement de tous les spins du matériau selon la direction du champ magnétique appliqué. Lorsque le champ magnétique appliqué baisse jusqu'à la valeur de zéro (b ou $|e|$), une aimantation moyenne est conservée, elle est appelée aimantation rémanente (M_r). En effet, les domaines du matériau n'ont pas un comportement réversible et conservent une aimantation rémanente. Pour atteindre une aimantation nulle, il faut alors appliquer un champ magnétique en direction opposée au premier (c ou f), ce champ appliqué est appelé champ coercitif (H_c).

Les matériaux avec un faible champ coercitif sont appelés aimants doux et sont utilisés, par exemple, dans les moteurs, les générateurs, les transformateurs ou encore dans les capteurs pour concentrer et diriger le flux magnétique. Les matériaux avec une forte coercitivité sont appelés aimants durs.

Les matériaux à base d'éléments de transitions (fer, cobalt et nickel) présentent généralement une aimantation à saturation élevée (Tableau I.2).

Tableau I.2. : Aimantation à saturation des matériaux massifs de fer, cobalt et nickel à 0 K

Eléments	Ms (emu/g)
Fe	221,9
Co	162,5
Ni	57,5

Des aimantations à saturation de 175, 145 et 43 emu/g sont obtenues par Alagiri *et al.* [20] à 4,2 K pour des particules de 2 nm de fer, cobalt et nickel respectivement. Chinnasamy *et al.* [18] obtiennent une aimantation à saturation de Ni₃Fe comprise entre 82 et 93 emu/g pour des particules de diamètre compris entre 8 et 20 nm. Les champs coercitifs sont compris entre 270 et 302 kOe pour ces mêmes particules. Une aimantation à saturation comprise entre 135 et 140 emu/g [24] est obtenue pour des particules de cobalt d'un diamètre entre 300 et 600 nm. Elle est de 60 à 160 emu/g pour des particules de fer de taille comprise entre 60 et 400 nm. Les particules de CoFe de 80 à 500 nm présentent une aimantation à saturation de 50 à 120 emu/g et après recuit de 2 heures à 600 °C sous hydrogène de 120 à 175 emu/g [24].

IV.2. Particules anisotropes

Plusieurs travaux sur les mesures magnétiques de poudres composées de nanofils ou nanobâtonnets ont déjà été effectués.

Sur la base du modèle de Stoner–Wohlfarth, Maurer *et al.* [62] simulent les cycles d'hystérésis de nanofils de cobalt. On remarque que lorsque la mesure est effectuée selon l'axe de facile aimantation (σ proche de 0°) ou de difficile aimantation (σ proche de 90°), l'allure du cycle est différente (σ correspond à la distribution d'angle).

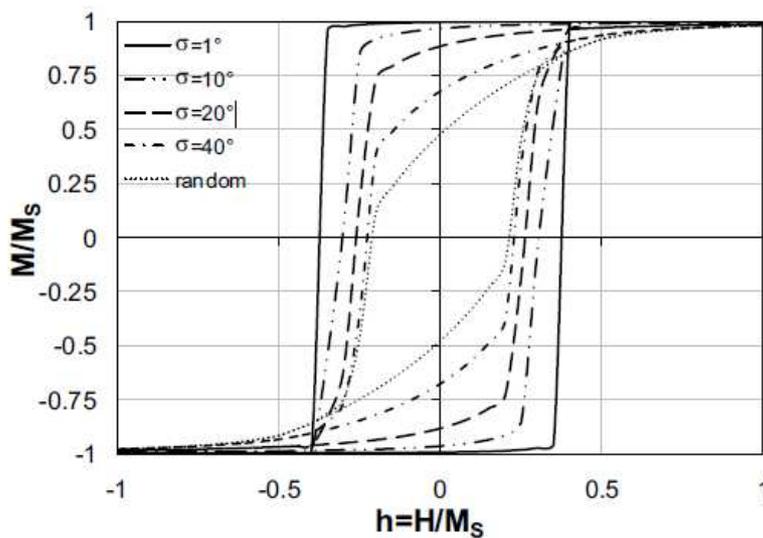


Figure I.9 : Cycles d'hystérésis pour des particules monodomaines avec une anisotropie uniaxiale ; σ est l'angle entre le champ appliqué et l'axe de facile aimantation [62]

La direction de l'axe de facile aimantation correspond à $\sigma = 0^\circ$ ($\sigma = 1^\circ$ dans la Figure I.9.) et celle de difficile aimantation correspond à $\sigma = 90^\circ$. On remarque que pour des nanofils très bien alignés, les caractéristiques magnétiques (M/M_s) et le champ coercitif (H_c) sont nettement améliorées. Sakurai *et al.* [74] présentent la même conclusion expérimentale sur des nanobâtonnets de Fe_3O_4 . Pour effectuer les mesures magnétiques, les bâtonnets sont bloqués dans une matrice de SiO_2 sous un champ magnétique appliqué de 20 kOe.

Toujours dans le même sens, des nanofils de $CoFe_2$ ont été synthétisés dans une matrice AAO (oxyde d'aluminium anodique), leur diamètre est de 32 nm et leur longueur varie de 7 à 35 μm (rapport Longueur/diamètre entre 220 et 1100) [75]. Les mesures de cycle d'hystérésis montrent que lorsque la longueur du nanofils augmente, le champ coercitif augmente. Maurer *et al.* [6] obtiennent des nanofils de $CoNi$ avec un rapport $L/d > 20$ ($d_{moyen} = 6,8$ nm et $L_{moyen} = 240$ nm) et le rapport M/M_s de ces fils est plus élevé lorsqu'il est mesuré selon l'axe de facile aimantation.

V. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de donner l'état de l'art dans les différents domaines que nous allons aborder au cours de ce travail. Pour l'obtention de nanoparticules isotropes métalliques à base de métaux de transition plusieurs types de synthèse existent avec leurs avantages et leurs inconvénients. La synthèse par chimie douce en milieu polyol permet un bon contrôle de la taille et de la morphologie des particules. En revanche, dans le cas des systèmes impliquant le fer, les milieux polyols ne sont pas suffisamment réducteurs et donc uniquement des oxydes ou hydroxydes sont obtenus dans la plupart des cas. C'est pourquoi, après l'obtention des spinelles MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Fe$), des hydroxydes ou des oxyhydroxydes, une étape de réduction sous hydrogène sera mise en place dans le but d'obtenir les métaux *et alliages* métalliques correspondants. En effet, les métaux de taille nanométrique présentent des propriétés magnétiques très intéressantes. La synthèse de systèmes anisotropes fera aussi appel à la méthode polyol et sera assistée par un champ magnétique extérieur appliqué au cours de la synthèse. Ce type de matériaux présente aussi des propriétés magnétiques particulières.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Sommaire

I. LES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE	39
I.1. Synthèse en milieu polyol.....	39
I.1.1. Synthèse standard	39
I.1.2. Synthèse sous champ magnétique.....	39
I.2. Réduction sous hydrogène.....	43
II. CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS.....	44
II.1. Diffraction des rayons X	44
II.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	46
II.3. Magnétométrie	47
II.4. Analyse thermogravimétrique	49
II.5. Analyse dispersive en énergie.....	49

I. Les différentes méthodes de synthèse

Dans ce travail de thèse, la méthode utilisée pour l'élaboration des matériaux est la synthèse en milieu polyol. Une technique de synthèse en milieu polyol sous champ magnétique a été mise en place au laboratoire ainsi qu'une technique de réduction des matériaux à basse température sous hydrogène.

I.1. Synthèse en milieu polyol

I.1.1. Synthèse standard

Des spinelles isotropes et des hydroxydes doubles lamellaires ont été synthétisés en milieu polyol dans un ballon tricol. Les précurseurs sont dispersés dans le polyol sous agitation mécanique, à l'aide d'une hélice en téflon vissée à une tige reliée à un moteur. L'ensemble est sous contrôle de la température grâce à un thermocouple relié au boîtier de régulation thermique (contrôle à ± 1 °C) et sous reflux avec l'utilisation d'un réfrigérant à bulle permettant de condenser l'eau et les produits organiques volatiles au cours de la réaction (Figure II.1.).

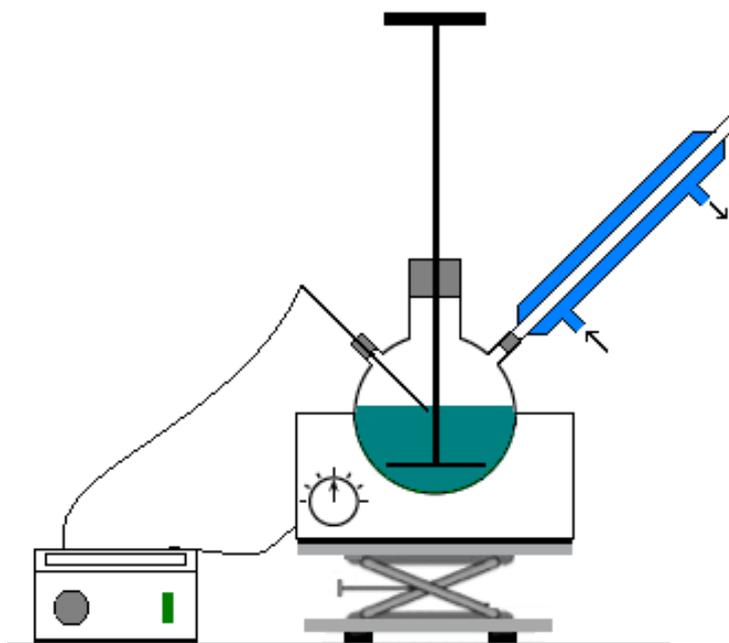


Figure II.1. : Illustration du montage expérimental de synthèse de nanoparticules de spinelles et des hydroxydes doubles lamellaires en milieu polyol sous agitation mécanique et reflux

I.1.2. Synthèse sous champ magnétique

Une méthode de synthèse sous champ magnétique a été mise au point au laboratoire. Les synthèses sont effectuées dans un réacteur en verre fabriqué sur mesure avec un volume de 70 ml. Le réacteur est tricol avec diamètre total de 55 mm. Ce réacteur a été fabriqué sur mesure afin de répondre à certains

paramètres : sa taille doit lui permettre d'être situé entre les entrefers des bobines et ses doubles parois permettant la circulation d'une huile destinée à chauffer le milieu réactionnel. Le mélange est donc chauffé à l'aide d'huile thermique HS pour thermostats (de + 20 °C à + 250 °C) et la température est contrôlée grâce à un thermocouple plongé dans la solution et relié à un thermostat à circulation Julabo HE. La solution est sous reflux avec l'utilisation d'un réfrigérant à bulle permettant de condenser l'eau et les produits organiques volatiles au cours de la réaction. Une hotte amovible est placée au-dessus du réfrigérant afin d'éviter que des vapeurs ne se dispersent dans la salle (Figure II.2. et Figure II.3.).



Figure II.2. : Montage sous champ magnétique, LSPM

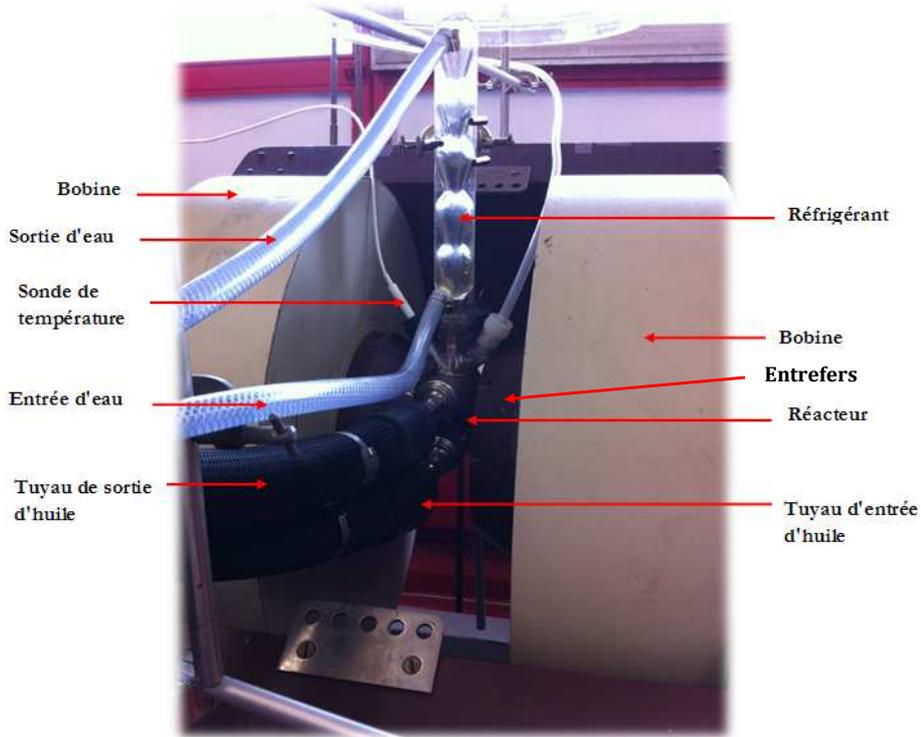


Figure II.3. : Détail du réacteur dans l'entrefer, LSPM

Le champ magnétique est appliqué aux entrefers à l'aide des bobines alimentées par un générateur de tension. Le champ magnétique varie de 0 à 1,12 Tesla. Il a été vérifié à l'aide d'une sonde à effet hall que l'intensité du champ magnétique appliquée est homogène au sein du réacteur, Figure II. Le schéma ci-dessous présente l'entrefer de façon cartographiée en 2D. La place du réacteur est dessinée en blanc et il effleure de chaque côté les entrefers.

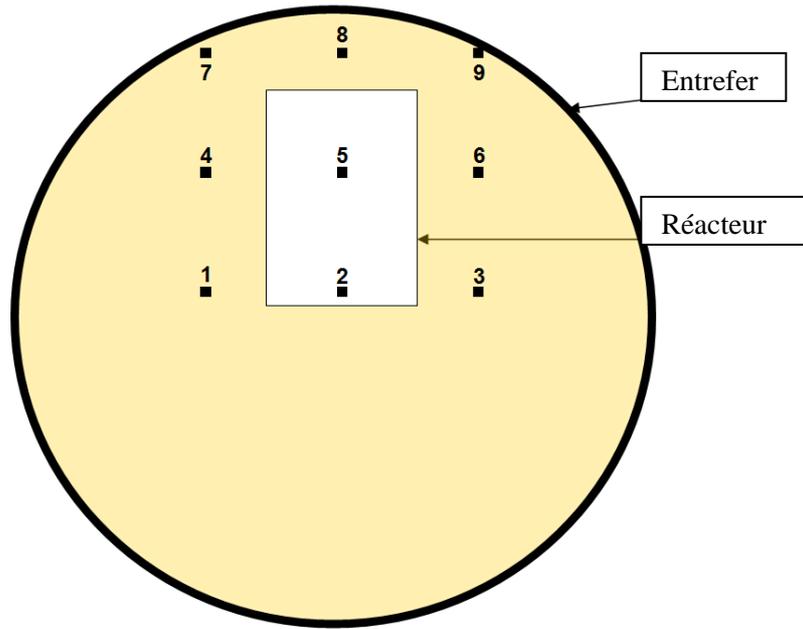


Figure II.4. : Schéma de l'entrefer

Le champ magnétique de référence, mesuré au centre de l'entrefer en position 2B est de 10000 Oe. Les champs magnétiques ont été mesurés en 3 points pour chaque position : le point A correspond à la surface de l'entrefer de gauche, le point B est au centre des 2 entrefers et le point C est à la surface de l'entrefer de droite.

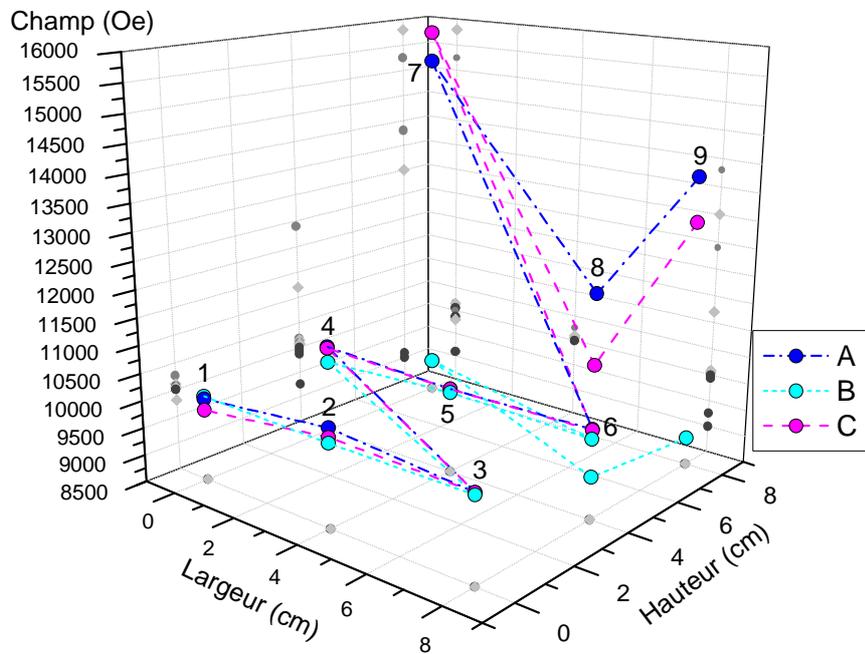


Figure II.5. : Cartographie des champs magnétiques dans les entrefers

Les points 7, 8 et 9 présentent un champ magnétique différent des autres points car ils subissent une influence due à leur situation sur l'entrefer. On observe alors que les points 1, 2, 3, 4, 5 et 6 présentent un champ magnétique constant. Le réacteur étant situé entre ces points, nous pouvons affirmer que le champ est homogène au sein de la solution.

I.2. Réduction sous hydrogène

Nous avons installé au laboratoire un montage de réduction sous flux d'hydrogène à basse température. Cette réduction des matériaux synthétisés en milieu polyol est effectuée dans un four tubulaire horizontal sous un flux d'hydrogène (Figure II.6). L'hydrogène est produit par un générateur de gaz d'hydrogène, fabriqué par Domnich Hunter, par hydrolyse de l'eau. Le débit d' H_2 est maintenu à 150 mL/min tout au long du recuit et aucune montée en pression n'est faite au sein du four. Une sonde de température est placée au centre du four et la température de recuit que nous utiliserons est comprise entre 250 et 600 °C (+/- 5 °C).

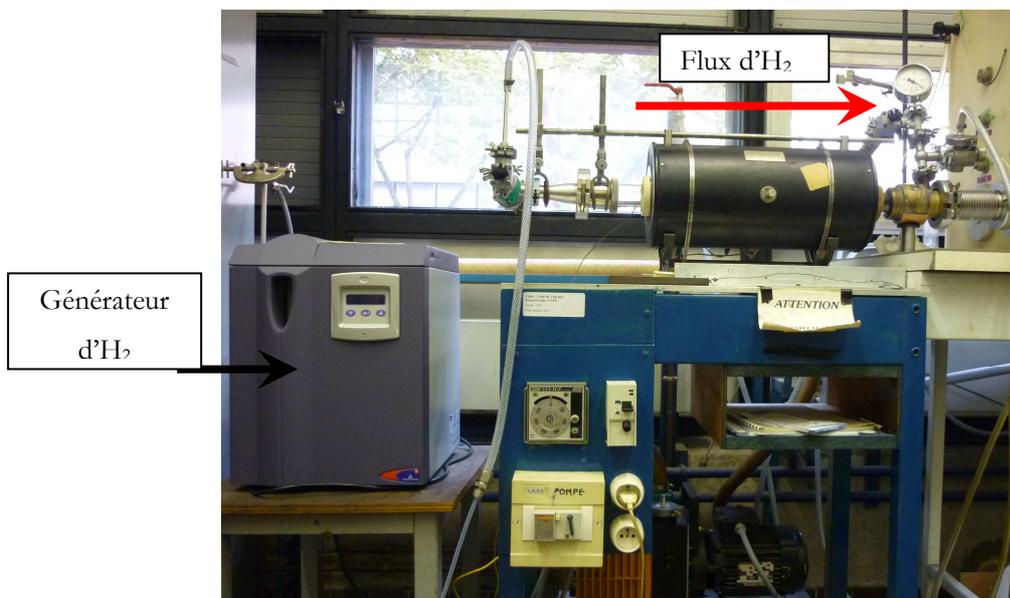


Figure II.6. : Montage de réduction, LSPM

Une quantité variable de poudres est introduite dans une nacelle en céramique qui est alors placée au centre du four. L'utilisation d'une nacelle permet un contact homogène du gaz avec les poudres. La montée en température n'est pas linéaire, elle se fait en 30 min pour 300 °C et jusqu'à 1h30 pour 600 °C. Une fois le four refroidi sous flux d'hydrogène continu, au minimum, sous 200 °C, les poudres sont récupérées sans contact avec l'air dans une boîte à gants sous argon.

II. Caractérisations des échantillons

Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées afin de définir la composition, la structure, la morphologie et les propriétés magnétiques de nos échantillons. Les différentes techniques utilisées sont la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission, la magnétométrie, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse dispersive en énergie.

II.1. Diffraction des rayons X

Le principe de la Diffraction des Rayons X (DRX) repose sur l'utilisation d'un faisceau de rayons X dirigé sur l'échantillon avec un angle d'incidence ω , interagissant avec la matière. Cette technique nous a permis d'identifier les différentes phases obtenues et de définir la structure cristalline, le paramètre de maille, la taille des cristallites et permet de calculer le pourcentage de chaque phase au sein de nos échantillons. Ainsi, un diagramme de diffraction est caractéristique de tout matériau et tout composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{Équation II.1.}$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident. Les résultats apparaissent sous la forme d'un diffractogramme $I = f(\theta_{hkl})$, où chaque pic correspond à la diffraction du faisceau source par une famille (hkl) de plans cristallographiques.

Différents diffractomètres (géométrie Bragg–Brentano) ont été utilisés lors de ce travail. Dans un premier temps, un diffractomètre équipé d'une source à anode tournante de type cobalt (Bruker™ SRA18) a été utilisé. Le faisceau source est rendu monochromatique ($\lambda(K\alpha_1) = 1,788976 \text{ \AA}$) et converge sur le détecteur. Sous une incidence $\omega = 30^\circ$, les échantillons sont placés sur un goniomètre quatre cercles équipé d'un détecteur linéaire courbe sensible en position ($\Delta 2\theta = 0,015^\circ$) et 2θ variant entre 35 et 155° . Par la suite, l'analyse faite de nos échantillons ne nécessitant pas une telle résolution, nous utiliserons un équipement INEL™ Equinoxe 1000 (Figure II.7.). Le faisceau source de type cobalt est rendu monochromatique ($\lambda(K\alpha_1) = 1,788976 \text{ \AA}$) et parallèle. Sous une incidence ω de 2 à 5° , les échantillons sont placés sur un goniomètre trois cercles équipé d'un détecteur linéaire courbe sensible en position ($\Delta 2\theta = 0,029^\circ$) et 2θ variant entre 5 et 110° .

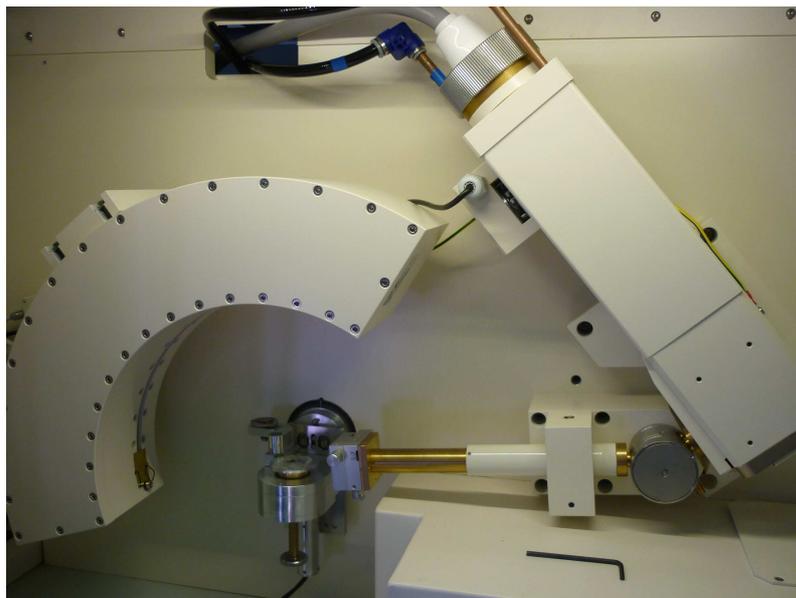


Figure II.7. : Diffractomètre INEL, LSPM

Dans les cas de bruits de fond non linéaires (porte-échantillon avec signal,...), le logiciel Fityk [76] nous a permis la réalisation d'un traitement performant à l'aide de fonctions d'interpolation de type « spline cubique ». Les phases cristallines ont été identifiées en utilisant le logiciel Match [77]. À l'aide du logiciel MAUD [78], les paramètres de nos matériaux sont identifiés : paramètre de maille, taille de cristallites, pourcentage des phases etc...

Comme pour tout traitement basé sur une analyse de type Rietveld (méthode développée par H. Rietveld en 1969), l'élargissement instrumental des raies de diffraction est décrit par la fonction de résolution de C. Caglioti *et al.* (1958) [79], déterminée pour chaque appareil.

Le calcul de la taille des cristallites est basé sur la formule Williamson-Hall [80] qui considère la largeur des profils de diffraction comme décrite par une fonction lorentzienne, avec trois contributions principales :

$$\beta = \beta_{\text{inst}} + \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} \quad \text{Équation II.2.}$$

avec β_{inst} la largeur due à l'instrument mesurée avec une poudre standard, β_{size} la contribution due à la taille des cristallites, et, β_{strain} la contribution due à la micro-contrainte, cette dernière étant quasi-nulle dans des nanoparticules.

Le logiciel prenant en compte la contribution de l'instrument (fonction de Caglioti), on obtient la largeur globale pour l'échantillon :

$$\beta_{\text{éch}} = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} \quad \text{Équation II.3.}$$

et donc,

$$\beta_{\text{éch}} \cos\theta = k\lambda/D + \eta \sin\theta \quad \text{Équation II.4.}$$

avec k , la constante de Scherrer ($\approx 0,9$), λ , la longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{\text{CoK}\alpha 1} = 1,788976 \text{ \AA}$), D , la taille moyenne des cristallites, θ , l'angle de Bragg, et, η , la contrainte sur le paramètre de maille.

Dans les nanoparticules, la contribution due aux micro-contraintes est quasi-nulle, il est alors possible de calculer la taille moyenne des cristallites (D) à l'aide de l'équation dite de Scherrer.

Les paramètres R_w (facteurs de profil pondéré) et σ sont donnés et permettent de connaître la cohérence entre le spectre et l'affinement. Ils traduisent l'exactitude de l'affinement et doivent être : $R_w < 15$ et $\sigma < 2$.

Préparation des échantillons pour les DRX

La poudre est broyée et placée sur une plaque de verre. Elle est ensuite aplatie afin d'avoir un plan parallèle au support.

II.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique d'imagerie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon de diamètre (particules) ou d'épaisseur (massifs) inférieur à 100 nm. En utilisant un système de lentilles magnétiques, les interactions entre les électrons et l'échantillon donnent alors naissance à une image de transmission sur un écran phosphorescent qui traduit l'image électronique en image optique. Le microscope est principalement composé d'un canon à électrons, de lentilles et diaphragme condenseur, de lentille et diaphragme objectif, de diaphragme de sélection d'aire, de lentilles intermédiaires et projectives et finalement d'écran et caméra (Figure II.8).

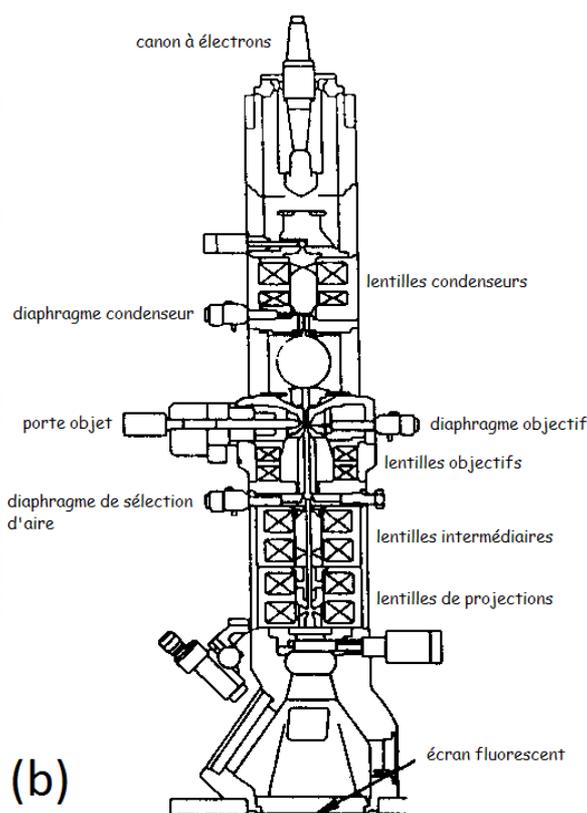


Figure II.8. : (a) Microscope électronique à transmission et (b) Schéma de la colonne du MET

Les images ont été réalisées en utilisant le MET JEOL-2011 (Figure II.8) opérant à 200 kV avec un filament de tungstène comme source du canon à électrons. Le programme ImageJ [81] a été utilisé afin de calculer le diamètre moyen des particules (statistique sur 100 particules minimum) et la dispersion en taille.

À l'aide du MET, nous avons aussi obtenu des clichés de diffraction des échantillons cristallins en se plaçant dans le plan focal du faisceau. Cela permet d'obtenir les directions dans lesquelles les électrons se déplacent et de caractériser les cristaux (informations sur l'organisation des atomes et leurs orientations).

Nous avons aussi étudié la répartition des éléments chimiques dans l'échantillon à l'aide du Gatan Image Filtered 2000 par filtration d'énergie grâce à un prisme électromagnétique (EFTEM en anglais pour Energy Filtered Transmission Electronic Microscope).

Préparations des échantillons pour le MET

Les échantillons pour la microscopie électronique en transmission ont été préparés en dispersant les nanoparticules dans de l'éthanol ou de l'hexane à l'aide des ultrasons et en plaçant une goutte de la suspension sur une grille de cuivre de quelques millimètres avec un film de membrane carbone.

II.3. Magnétométrie

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un dispositif SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) au laboratoire CRISMAT à ENSICAEN (A. Pautrat) ou un d'un VSM-SQUID (VSM pour Vibrating Sample Magnetometer) au laboratoire LPEM de l'ESPCI à Paris (B. Leridon) (Figure II.9.). La sensibilité du VSM en mode continue (\sim DC) et avec une amplitude de vibration comprise entre 4 et 8 mm est de $5 \cdot 10^{-8}$ emu. Pour le SQUID, il est possible, dans des conditions optimales, de descendre à environ 10^{-9} emu de sensibilité.



Figure II.9. : Photographie de l'équipement VSM-SQUID de Quantum Design

Les mesures de cycles d'hystérésis (aimantation en fonction du champ magnétique appliqué) ont été collectées avec un champ magnétique entre $-5 \text{ T}/5 \text{ T}$ à l'ENSICAEN et entre $-7 \text{ T}/7 \text{ T}$ à l'ESPCI à des températures comprises entre 4 et 380 K . Ces mesures permettent d'accéder aux valeurs de l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif de l'échantillon.

L'aimantation en fonction de la température (ZFC/FC pour Zero-Field-Cooled/Field-Cooled) est mesurée sous un champ appliqué faible ($H \ll H_c$). H_c étant le champ coercitif de l'échantillon mesuré. Pour ce type de mesures on descend à basse température (4 K) sans champ puis on applique un champ magnétique faible (dans la plupart de nos mesures $H = 400 \text{ Oe}$) et on remonte en température tout en mesurant les valeurs du moment magnétique; arrivé à 350 K , on garde le champ magnétique appliqué et on redescend à basse température toujours en mesurant les valeurs du moment magnétique (les mesures sont effectuées sans stabiliser en temps). Cette mesure permet de connaître les températures critiques existantes (T_b : Température de blocage, T_c : Température de Curie, ...). Cette mesure est limitée à 350 K par la matrice d'époxy (température de transition vitreuse = 380 K) utilisée pour la préparation des poudres à mesurer.

Préparations des échantillons pour les mesures magnétiques

Afin d'éviter les rotations mécaniques de nos particules pendant les changements de signe du champ magnétique appliqué, les particules sont bloquées au fond d'une pastille en gélatine à l'aide d'une matrice en epoxy (avec une température de transition vitreuse avoisinant 380 K).

II.4. Analyse thermogravimétrique

L'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une température ou un profil de température donné. La précision de la mesure de la masse, de la température et de la variation de la température permet une analyse précise. Pour l'ATG, nous avons placé quelques milligrammes de poudres dans un creuset et mesuré la variation de masse selon un profil de température à l'aide de la machine Labsys fabriquée par SETARAM Instrumentation.

II.5. Analyse dispersive en énergie

L'analyse dispersive en énergie (en anglais EDX pour Energy Dispersive X-ray spectrometry) a été effectuée à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (MEB) Leica S-440. Cette technique permet d'analyser la proportion qualitative des différents éléments au sein de l'échantillon. Elle utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques. Ensuite, un analyseur multicanaux permet de classer le nombre d'événements en fonction de leur énergie, et donc de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon.

CHAPITRE III
SYNTHESE DE SPINELLES ET REDUCTION A BASSE
TEMPERATURE SOUS HYDROGENE

Sommaire

I. INTRODUCTION.....	53
II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	54
II.1. Synthèse en milieu polyol des nanoparticules de spinelles à base de Co, Fe ou Ni	54
II.1.1. Caractérisation structurale	54
II.1.2. Caractérisation morphologique.....	56
II.1.3. Propriétés magnétiques	58
II.2. Réduction des nanoparticules d'oxydes sous flux d'hydrogène	62
II.2.1. Réduction du spinelle CoFe_2O_4	62
II.2.1.1. Influence de la température	62
II.2.1.2. Influence du temps.....	64
II.2.1.3. Propriétés magnétiques	66
II.2.1.4. Conclusion intermédiaire	69
II.2.2. Réduction du spinelle Fe_3O_4	69
II.2.2.1. Influence de la température	69
II.2.2.1.1. Durée de 3 heures.....	69
II.2.2.1.2. Durée de 6 heures.....	71
II.2.2.2. Influence du temps.....	72
II.2.2.3. Propriétés magnétiques	74
II.2.2.4. Conclusion intermédiaire	76
II.2.3. Réduction du spinelle NiFe_2O_4	76
II.2.3.1. Influence du temps.....	76
II.2.3.2. Propriétés magnétiques	79
II.2.3.3. Conclusion intermédiaire	80
III. CONCLUSION.....	82

I. Introduction

Le travail présenté dans ce chapitre porte sur l'élaboration et l'étude de nanoparticules de métaux ou d'alliages métalliques de taille et de morphologie contrôlées à base de métaux de transition 3d tel que le cobalt, le nickel et le fer. Afin d'obtenir ces nanoparticules métalliques, nous avons procédé en deux étapes. Dans un premier temps des nanoparticules d'oxydes sont synthétisées par hydrolyse forcée en milieu polyol puis dans un second temps, elles sont réduites en phases métalliques. La synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol, méthode utilisée ici, a été décrite précédemment dans le chapitre I paragraphe II.3.2. L'étape de réduction est réalisée dans un four à basse température (250 à 600 °C) sous un flux d'hydrogène de 150 ml/min et pendant un temps variable (3 à 24 h). Ces calcinations sous des conditions douces, simples à réaliser et peu polluantes sont mises en place dans le but d'obtenir des nanoparticules de métaux et d'alliages métalliques de taille et de morphologie contrôlées dont la stœchiométrie est issue de celle des oxydes initiaux.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus concernant la synthèse des nanoparticules de spinelles MFe_2O_4 ($M = Co, Fe$ et Ni). Nous discuterons ensuite les résultats issus des réductions sous hydrogène de ces oxydes. Les caractérisations élémentaires telles que l'analyse de phases par Diffraction de Rayons X (DRX), l'analyse morphologique par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et les mesures magnétiques par VSM-SQUID seront également présentées et discutées.

II. Protocole expérimental

II.1. Synthèse en milieu polyol des nanoparticules de spinelles à base de Co, Fe ou Ni

Les spinelles de cobalt-fer et fer ont été synthétisés à partir d'une quantité de précurseurs de 50 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 25 mmol de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ d'une part et de 37,5 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ d'autre part. Dans les deux cas du $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté dans un ratio, défini par le rapport $[\text{NaAc}]/[\text{MCl}_3]$ (où M est le cation métallique associé aux ions chlorure) et fixé à 3 [11]. L'ensemble des précurseurs a été dissous dans 125 ml de 1,2-propanediol au sein d'un ballon tricol. Le mélange est alors chauffé sous agitation mécanique jusqu'à reflux de la solution (160 °C) pendant 6 h avec une vitesse de chauffe de 6 °C/min [50].

Les nanoparticules de NiFe_2O_4 ont été obtenues par l'ajout de 63,75 mmol de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de 85 mmol de FeCl_3 anhydre, et de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans un ratio $[\text{NaAc}]/[\text{MCl}_3]$ de 2,6 dans 125 ml de 2-hydroxyethyl ether (DEG). La solution est ensuite chauffée à reflux à 200 °C pendant 6 h [12] avec une vitesse de chauffe de 6 °C/min.

Les solutions obtenues sont ensuite refroidies à température ambiante. Les nanoparticules de spinelles sont alors séparées de la phase liquide par centrifugation. Des lavages successifs à l'éthanol, l'acétone et l'eau distillée sont ensuite réalisés afin d'éliminer les résidus organiques présents à la surface des nanopoudres. Ces dernières sont alors séchées dans une étuve à 50 °C pendant 24 heures.

II.1.1. Caractérisation structurale

Les nanoparticules d'oxydes ont été caractérisées par diffraction des rayons X (Figure III.1.a). L'analyse par DRX révèle que les oxydes synthétisés sont des spinelles de symétrie cubique faces centrées avec pour groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Le paramètre de maille des nanopoudres de CoFe_2O_4 élaborées est de 8,392(1) Å (Figure III.1.b) ce qui est en accord avec celui rapporté par S. Ammar *et al.* [11] (8,390(2) Å) et celui du matériau massif (8,395(5) Å) [82]. Le composé obtenu à base de fer présente un diffractogramme qui correspond à celui des phases de Fe_3O_4 et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ces deux spinelles ayant des structures voisines avec des paramètres de maille très proches, il est difficile de les distinguer par une analyse DRX. Nous avançons ici avoir obtenu la phase Fe_3O_4 . Ce dernier point sera vérifié par l'étude des propriétés magnétiques de la phase synthétisée dans ce chapitre (Cf. II.1.3. Propriétés magnétiques). La valeur du paramètre de maille est de 8,36181(9) Å. Cette valeur est légèrement inférieure à celle de 8,39(1) Å que Panda *et al.* avaient référencée [83] ainsi qu'à celle du matériau massif (8,397 Å) [84]. La phase obtenue lors de la synthèse à base de nickel et de fer est

NiFe₂O₄. Chkoundali *et al.* rapportent une valeur du paramètre de maille de 8,356(2) Å pour des nanopoudres de même composition. Cette valeur est légèrement différente de celle du composé massif (8,338 Å) [85] et de celle que nous avons obtenue (8,390(4) Å). Ces différences peuvent être attribuées à la petite taille des particules et aux effets structuraux d'interface [86, 87]. Ces effets ont déjà été observés, sans être pour autant expliqués, lors de la synthèse de nanocristaux de stœchiométrie NiFe₂O₄ préparés par différentes voies de chimie douce : co-précipitation [88] ou encore par méthodes hydrothermales [89].

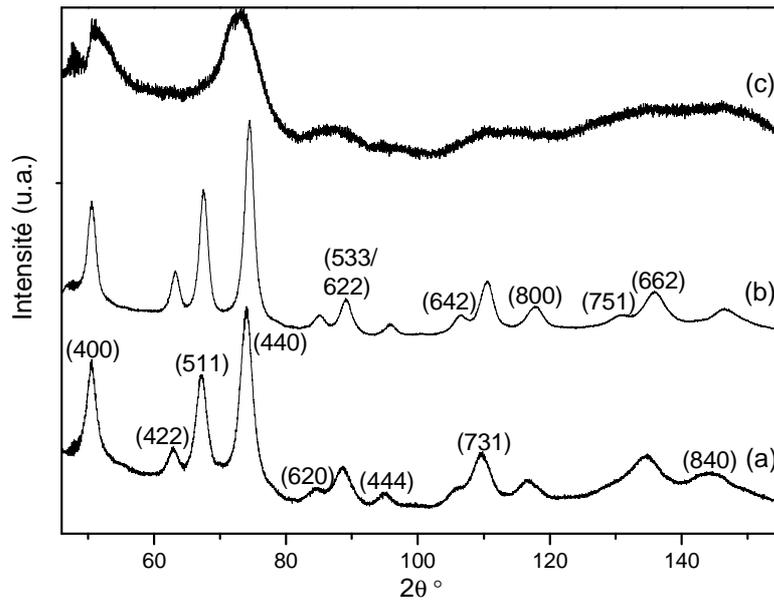


Figure III.1.a : Diffractogrammes de rayons X des poudres (a) CoFe₂O₄, (b) Fe₃O₄ et (c) NiFe₂O₄

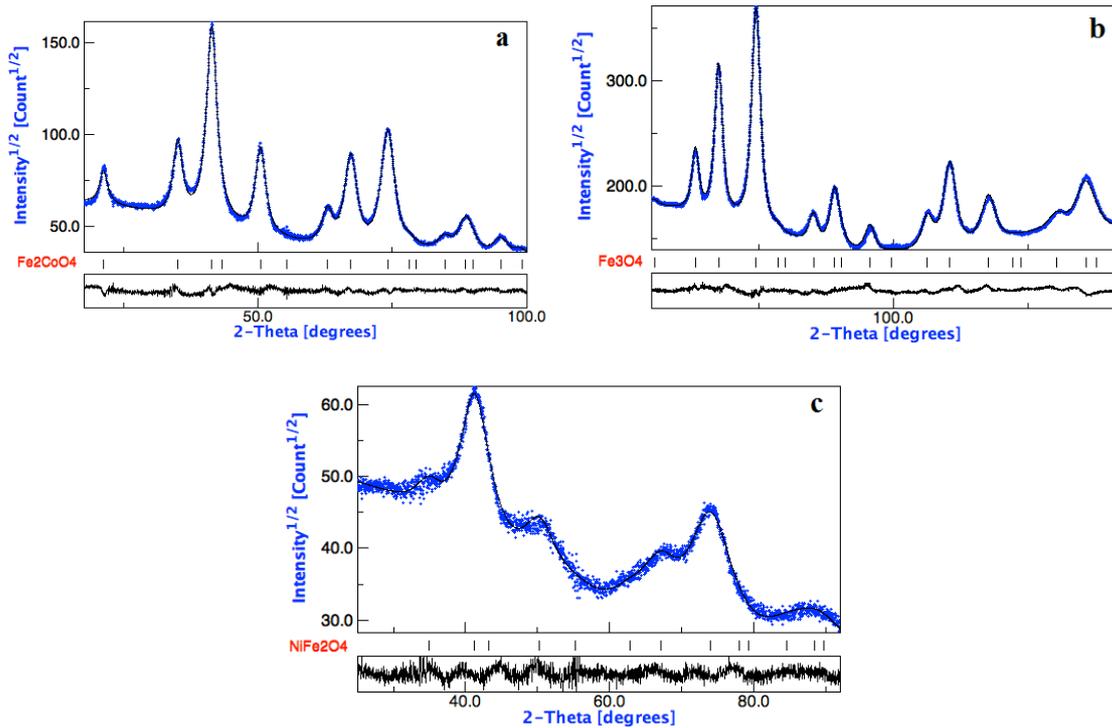


Figure III.1.b. : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres de (a) CoFe_2O_4 - $\sigma=2,5367$ et $R_w=3,9701$, (b) Fe_3O_4 - $\sigma=4,3021$ et $R_w=2,3739$ et (c) NiFe_2O_4 - $\sigma=1,4852$ et $R_w=3,5471$

On observe sur ces diffractogrammes que les pics de diffraction sont assez larges indiquant une taille de cristallites faible. Après calcul à l'aide du logiciel MAUD [78], nous avons obtenu une taille de cristallites de 7,49(2) nm pour CoFe_2O_4 , 11,78(2) nm pour Fe_3O_4 et 3,32(5) nm pour NiFe_2O_4 .

II.1.2. Caractérisation morphologique

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission (MET) des spinelles sont présentées Figure III.2. On remarque que les particules possèdent une morphologie sphérique avec des tailles monodisperses. Le diamètre moyen (statistique sur 100 particules) mesuré à l'aide du logiciel « Image J » est inférieur à 5 nanomètres dans chacune des trois synthèses et même inférieur à 3 nanomètres pour le composé NiFe_2O_4 .

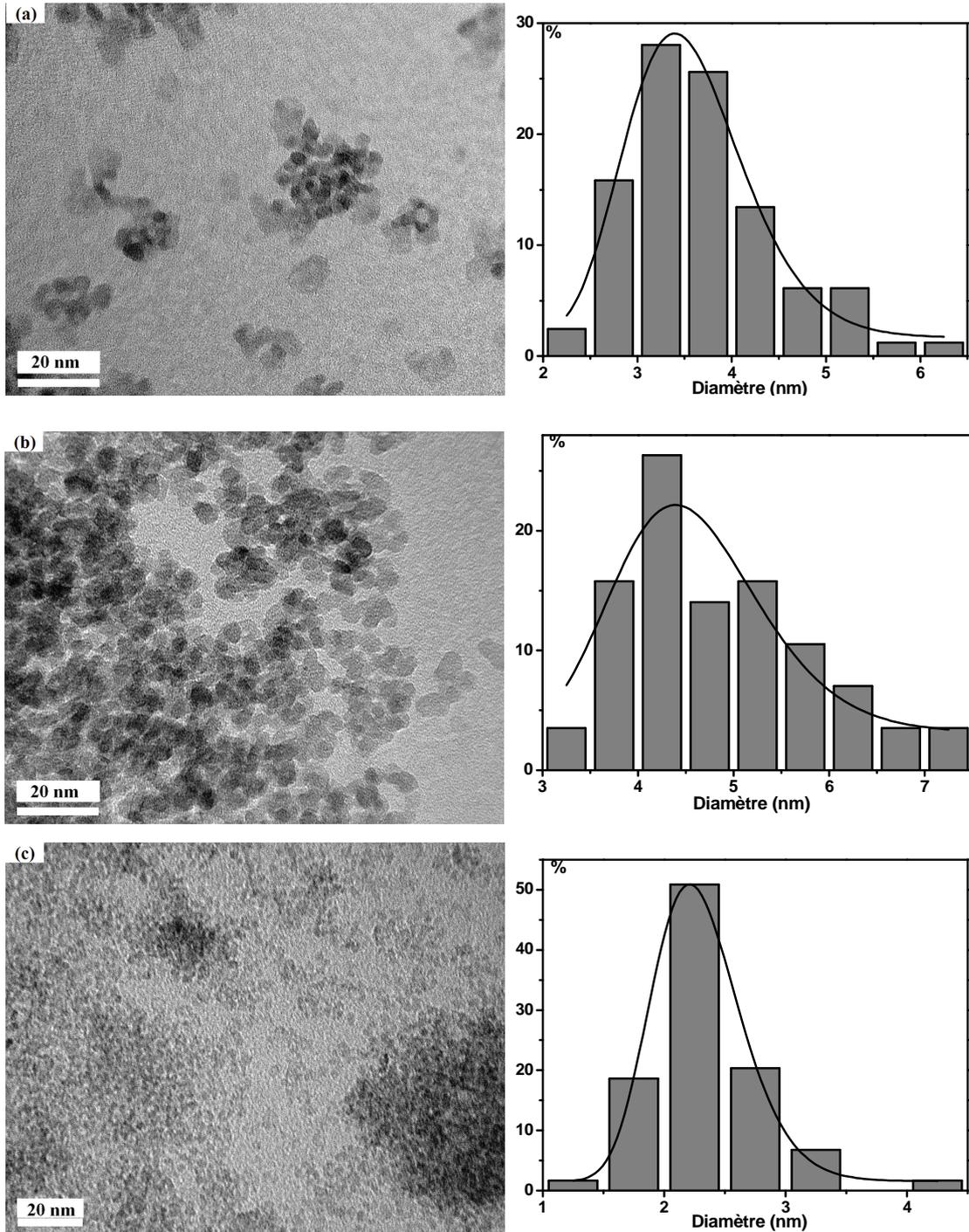


Figure III.2. : Clichés MET et histogrammes de la dispersité des diamètres des nanoparticules de (a) CoFe₂O₄, (b) Fe₃O₄ et (c) NiFe₂O₄ obtenues par synthèse en milieu polyol

La taille moyenne mesurée des particules est de 3,7(8) nm pour CoFe₂O₄, 5(1) nm pour Fe₃O₄ et 2,3(5) nm pour NiFe₂O₄. Ces résultats montrent que la dispersion de la valeur du diamètre des particules est faible, l'écart-type étant calculé avec la méthode « n-1 » [90].

Pour un même composé, les tailles des particules sont inférieures à celles des cristallites calculées à partir des diffractogrammes. Toutefois, elles restent dans le même ordre de grandeur. Cet écart de

valeur peut s'expliquer par la nature même du mode de détermination de ces grandeurs : par diffraction aux rayons X, l'analyse de l'échantillon est réalisée par une distribution en volume alors que par microscopie elle se fait par une distribution en surface. Au vu de la concordance entre la taille des particules déterminée par MET et de celle des cristallites calculée à l'aide des diffractogrammes, on peut émettre l'hypothèse que les nanoparticules d'oxydes obtenues sont monocristallines.

II.1.3. Propriétés magnétiques

Les moments statiques en fonction de la température (courbes ZFC/FC pour Zero-Field-Cooled/Field-Cooled) mesurés sous un champ appliqué de 400 Oe sont présentées Figure III.3. Dans un souci de clarté, l'ordonnée présentée pour les cycles d'hystérésis dans ces chapitres est la susceptibilité définie par $\chi = M/H$.

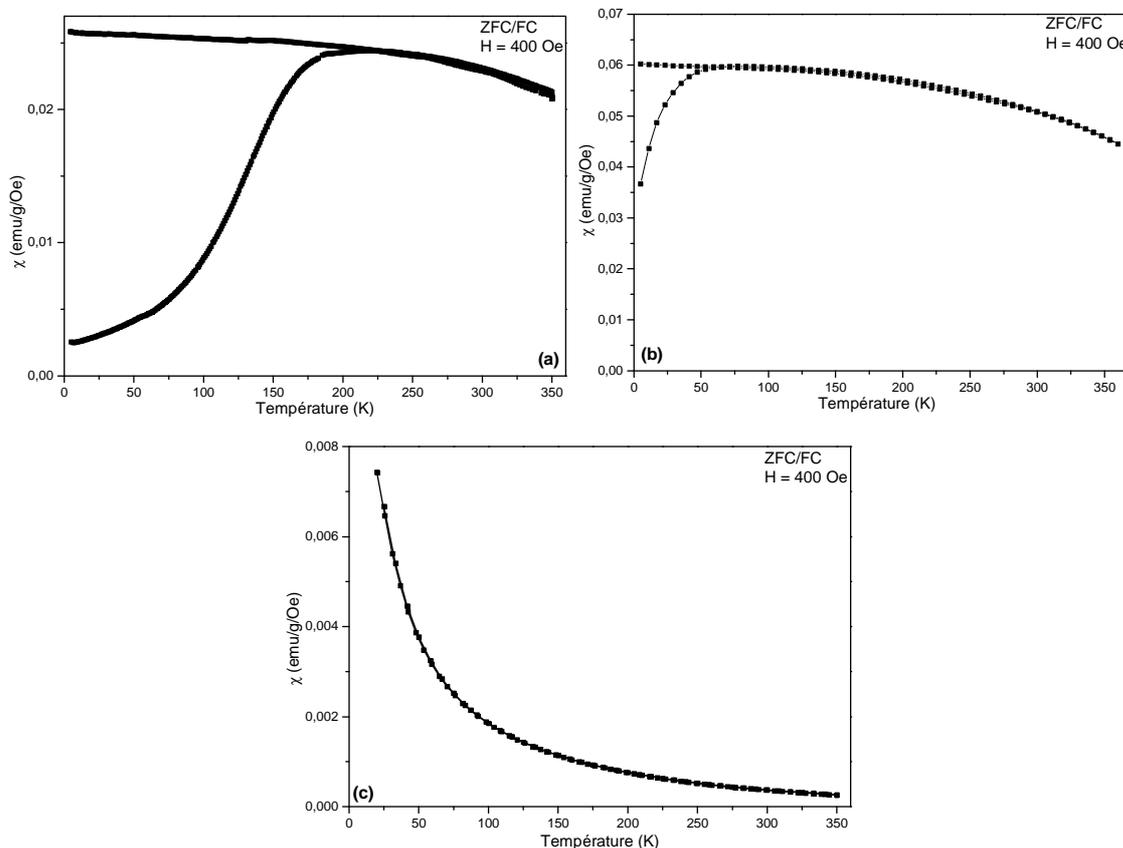


Figure III.3. : Courbes ZFC/FC, mesurées avec un champ appliqué de 400 Oe, des nanoparticules de (a) CoFe_2O_4 , (b) Fe_3O_4 et (c) NiFe_2O_4

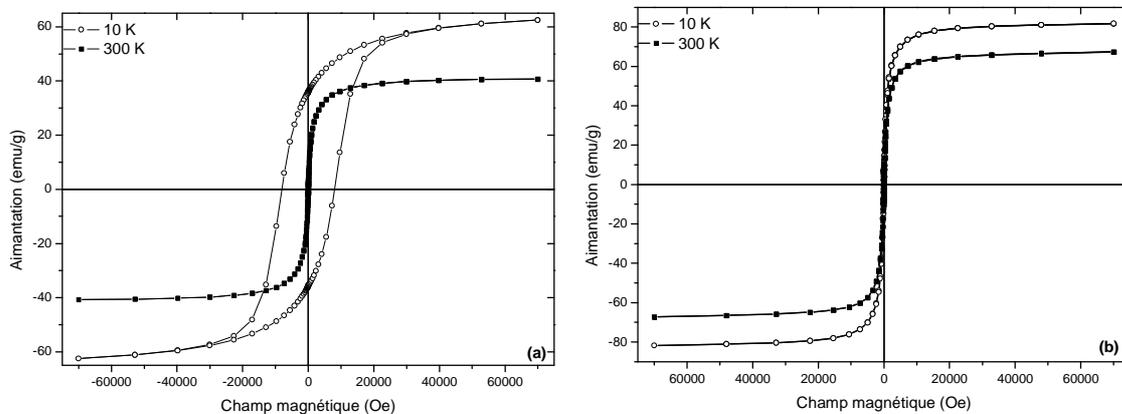
En ce qui concerne les nanoparticules de spinelle cobalt-fer, on observe une température de blocage de 220 K. Les susceptibilités des ZFC et FC montrent la même tendance au-dessus de la T_b , en revanche, en dessous de la T_b , elles divergent significativement. Un tel phénomène est caractéristique du comportement superparamagnétique des nanopoudres. Cette valeur de la T_b est en accord avec la

Chapitre III – Synthèse de spinelles et réduction à basse température sous hydrogène

température de blocage (300 K) donnée par Ammar *et al.* [11] pour des particules de même composition et de taille légèrement supérieure (5 nm de diamètre) avec un champ magnétique appliqué de 200 Oe. Les courbes issues de la mesure des nanoparticules de spinelle de nickel-fer ne présentent pas de température de transition ferromagnétique-superparamagnétique. Au vu de la taille très faible de nos particules, nous pouvons penser que la température de blocage est inférieure à 20 K pour un champ magnétique appliqué de 400 Oe. En effet, d'après Dormann [5] les particules de petite taille présentent une température de transition ferro-superparamagnétique très basse en raison de la faible valeur de leur énergie de barrière E_B . Des températures de transition très faibles, inférieures à 20 K, ont déjà été reportées dans la littérature, notamment pour des nanoparticules d'oxyde de fer de 2,5 nm [91] (mesures réalisées sous un champ de 75 Oe). Cette hypothèse est à nouveau confirmée par la faible valeur de température de blocage de 50 K pour des nanoparticules monocristallines de ferrite de nickel de 4 nanomètres sous un champ magnétique appliqué de 100 Oe [12]. Il convient cependant de remarquer que Chkoundali *et al.* ont observé une température de blocage voisine de 50 K pour des nanoparticules de NiFe_2O_4 de même taille (2,8 nm) élaborées aussi en milieu polyol.

Les susceptibilités ZFC et FC mesurées pour les nanoparticules de Fe_3O_4 (diamètre 5 nm) coïncident au-dessus d'une température de blocage estimée à 70 K. Celle-ci est supérieure à celle mesurée par Jiang *et al.* [41] (25 K) pour des particules de 2,5 nm mais très inférieure à celle mesurée par Panda *et al.* [83] (600 K) pour des nanoparticules de 12,4 nm sous 300 Oe. Ceci est en accord avec la formule de Néel (Equation I.5) qui stipule que lorsque la taille des particules augmente, la température de transition augmente aussi.

Les cycles d'hystérésis (aimantation mesurée, pour une température donnée, en fonction du champ appliqué) obtenus pour chaque composition sont présentés Figure III.4. Les valeurs des champs coercitifs, des aimantations à saturation sous 70 kOe et des aimantations rémanentes issues de ces mesures sont données dans le Tableau III.1.



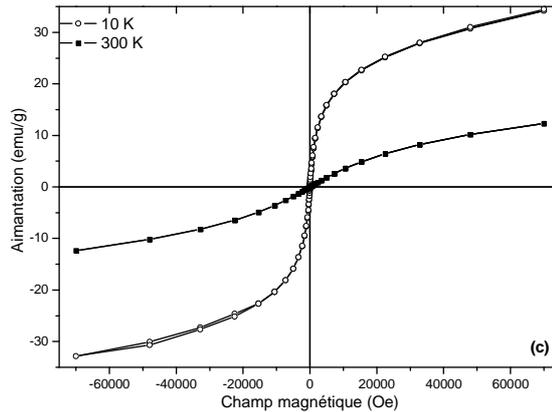


Figure III.4. : Cycles d'hystérésis mesurés à 10 et 300 K pour les nanoparticules de (a) CoFe_2O_4 , (b) Fe_3O_4 et (c) NiFe_2O_4

Tableau III.1. : Aimantations à saturation, champs coercitifs et aimantations rémanentes mesurés pour les nanoparticules de spinelles synthétisées

	10 K			300 K		
	$M^{70 \text{ kOe}}$ (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	$M^{70 \text{ kOe}}$ (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)
CoFe_2O_4	63*	8000	35	41	37	2
Fe_3O_4	82	110	7	67	40	3
NiFe_2O_4	34*	15	0	12*	34	0

* aimantation non saturée sous 70 kOe

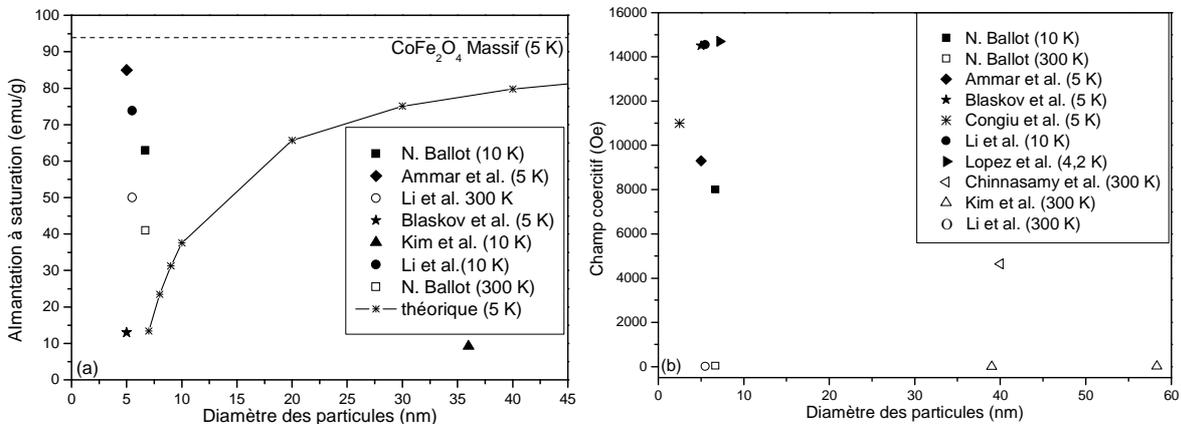


Figure III.5. : (a) Aimantation à saturation [11, 27, 92, 93] et (b) champ coercitif [11, 27, 92-96] des particules de CoFe_2O_4 en fonction de la taille des particules

Bien que l'aimantation des échantillons, mesurée sous un champ magnétique appliqué de 70 kOe et à une température de 10 K, ne soit pas saturée, on peut avancer que l'aimantation à saturation et le champ coercitif des nanoparticules de spinelle cobalt-fer synthétisées dans le cadre de cette étude sont comparables à ceux trouvés dans la littérature (Figure III.5) pour des particules de tailles similaires. La courbe théorique $M_s = f(D)$ que l'on observe sur la Figure III.5.(a) est issue de la formule suivante :

$$M_s = M_{s_{\text{bulk}}} (1 - 6t/D) \quad \text{Équation III.1. [97]}$$

Avec t l'épaisseur de la couche morte, ici fixée à 1 nm afin d'obtenir la courbe théorique et D le diamètre des particules (nm). On observe que nos résultats ainsi que ceux de la littérature sont supérieurs à ceux de la courbe théorique. En effet, l'épaisseur de la couche morte de nos particules est inférieure à 1 nm (0,20 nm). Ce qui représente 5,4 % de la taille de la particule.

Le caractère superparamagnétique des particules au-dessus de 220 K est confirmé par l'absence de champ coercitif et d'aimantation rémanente à 300 K.

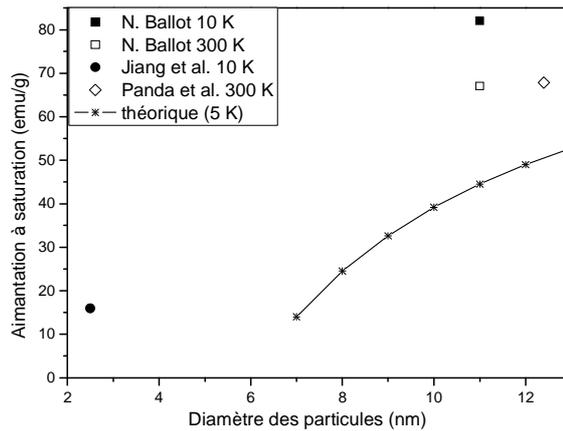


Figure III.6. : Aimantation à saturation des particules de Fe₃O₄ en fonction de la taille des particules [41, 83]

Les nanoparticules de spinelle de fer présentent une aimantation à saturation de 67 emu/g à 300 K. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle du composé γ -Fe₂O₃ (63 emu/g à température ambiante [98]). Cela serait en faveur de l'obtention de la phase Fe₃O₄ au cours de la synthèse. Mais cette hypothèse reste à confirmer par des techniques plus appropriées comme la spectroscopie Mössbauer. Les valeurs de l'aimantation à saturation de nos échantillons ainsi que celles de la littérature sont, à nouveau, supérieures à celles obtenues théoriquement à l'aide de l'Equation III.1. Ceci s'explique par le fait que l'épaisseur de la couche morte de nos échantillons (0,14 nm) est inférieure à 1 nm à nouveau, ce qui représente 3 % de la taille de la particule. Par ailleurs, on observe une forte chute du champ coercitif et de l'aimantation rémanente lorsque la température passe de 10 à 300 K.

Le cycle d'aimantation des nanoparticules de ferrite de nickel montre que ces dernières ne sont pas saturées magnétiquement sous un champ appliqué de 70 kOe. Elles présentent une aimantation, sous cette valeur du champ appliqué, qui passe de 34 emu/g à 12 emu/g lorsque la température passe de 10 à 300 K. La valeur de l'aimantation mesurée à 10 K est sensiblement inférieure à celle du matériau massif (53 emu/g à 4,2K) [99]. L'épaisseur de la couche morte est ici de 0,14 ce qui représente 6% de la taille de la particule. Les champs coercitifs mesurés sont très faibles confirmant le caractère magnétique doux de ce matériau.

II.2. Réduction des nanoparticules d'oxydes sous flux d'hydrogène

Afin d'obtenir des nanoparticules métalliques à base de fer, les nanoparticules spinelles de cobalt-fer, fer et nickel-fer ont été réduites dans un four tubulaire au sein duquel a été généré un flux d'hydrogène avec un débit continu fixé à 150 ml/min. Les poudres (200 mg) ont été broyées avant d'être introduites dans le four.

Plusieurs paramètres réactionnels entrent en jeu dans la réduction des oxydes. Ils doivent être parfaitement définis et contrôlés si l'on veut obtenir des particules entièrement réduites sans observer une croissance exagérée de leur taille. L'objectif ici étant, entre autre, de préserver les propriétés magnétiques (superparamagnétisme) liées au caractère nanométrique des poudres. Les deux paramètres principaux qui ont été identifiés sont :

- le temps de réduction,
- la température de recuit.

Le domaine de température étudié est compris entre 250 et 500 °C pour des durées de recuit comprises entre 3 et 24 heures. La température est mesurée au centre du four à l'aide d'un thermocouple de type K et elle est maintenue constante à ± 5 °C. Les poudres sont ensuite récupérées et conservées dans une boîte à gants sous argon afin d'éviter tout phénomène d'oxydation post-traitement thermique des poudres.

II.2.1. Réduction du spinelle CoFe_2O_4

II.2.1.1. Influence de la température

Pour cette étude, le temps de réduction a été fixé à 6 heures pour des températures de recuit de 250, 300 et 500 °C.

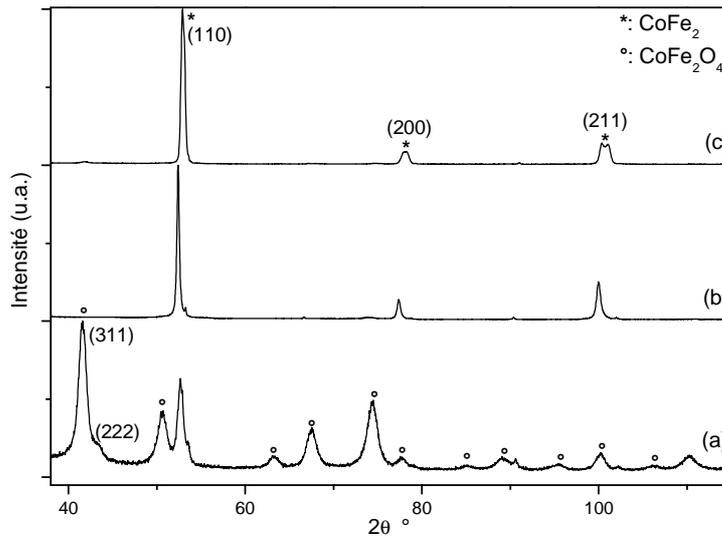


Figure III.7.a : Diffractogrammes de rayons X des échantillons réduits pendant 6 heures à (a) 250 °C, (b) 300 °C et (c) 500 °C

En analysant les diffractogrammes de rayons X de la réduction à 250 °C, on remarque que la phase oxyde CoFe_2O_4 reste majoritaire (86(1) % massique). En revanche, pour la réduction à 300 °C, seulement un pourcentage massique de 15(1) % d'oxyde est présent. À 500 °C, cette valeur diminue à 6(1) %. La taille des cristallites des particules de CoFe_2 , calculée à partir des diffractogrammes, passe de 58,5(2) nm pour le recuit à 300°C à 1,1(8) μm pour le recuit à 500 °C (Figure III.7.b).

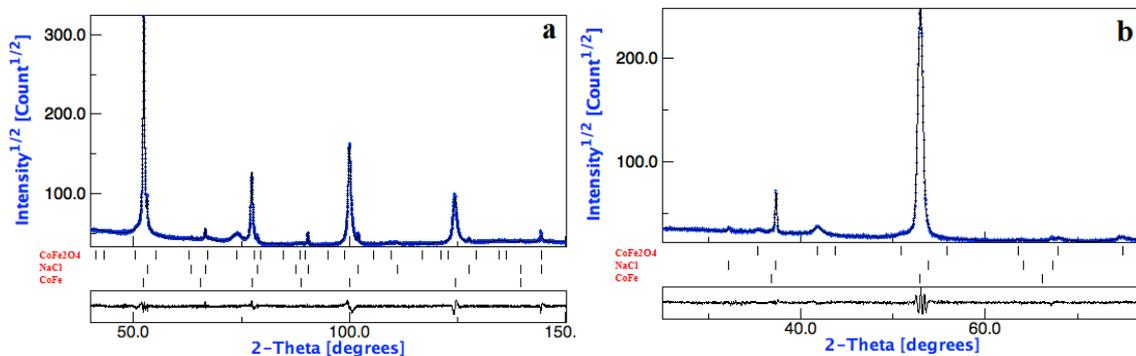


Figure III.7.b. : Affinements Rietveld des Diffractogrammes de rayons X des poudres de CoFe_2O_4 (a) recuit a 300 °C - $\sigma=2,6928$ et $R_w=5,5247$, (b) recuit a 500 °C - $\sigma=2,6287$ et $R_w=6,9865$

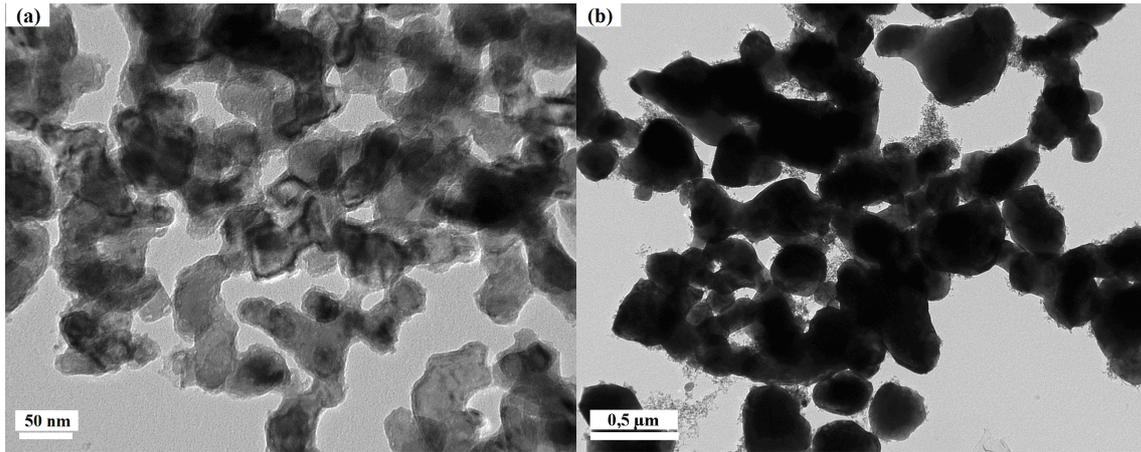


Figure III.8. : Clichés MET des réduits pendant 6 heures à (a) 300 °C et (b) 500 °C

En analysant les images MET de ces deux échantillons, Figure III.8., on constate également que la taille des particules a augmenté de façon significative lors du recuit à 500 °C. Lors de l'apport en énergie thermique, les particules s'agglomèrent puis fusionnent ensemble pour former de plus grosses particules.

La taille des particules mesurée à partir des images MET pour le recuit à 300 °C pendant 6 heures est de 55 nm alors que la taille calculée des cristallites est de 58,5(2) nm. On peut alors émettre l'hypothèse que ces nanoparticules sont monocristallines.

II.2.1.2. Influence du temps

Pour étudier l'influence du temps de réduction sur la nature de la phase formée et la morphologie des nanoparticules, les nanopoudres CoFe_2O_4 ont été calcinées à 300°C sous flux d'hydrogène pendant des durées de 3 h, 4h30, 6 h et 24 h. Le choix de cette température est justifié par le fait que pour des recuits à 300°C on observe un fort taux de réduction de la phase CoFe_2O_4 sans observer une croissance exagérée de la taille des particules.

On observe sur l'ensemble des diffractogrammes des poudres après recuit (Figure III.9.a) la présence sous forme majoritaire de la phase CoFe_2 cubique avec pour groupe d'espace Im-3m . La persistance de l'oxyde CoFe_2O_4 est constatée même pour les recuits relativement longs (6 h). Le pourcentage massique d'oxyde est d'environ 30 % pour les calcinations de 3 h et 4h30. Pour le réduit de 6 heures, ce pourcentage diminue et atteint 15(1) %. Un recuit de 24 heures entraîne une réduction totale et une disparition de l'oxyde. L'analyse des diffractogrammes montre que la durée du recuit, à une température de 300 °C, n'affecte pas de manière significative la taille des cristallites qui reste dans le même ordre de grandeur indépendamment de la durée de la calcination : 65,0(9), 58,5(2) et 63,9(8) nm pour des durées de réduction de 4h30, 6 h et 24 h respectivement.

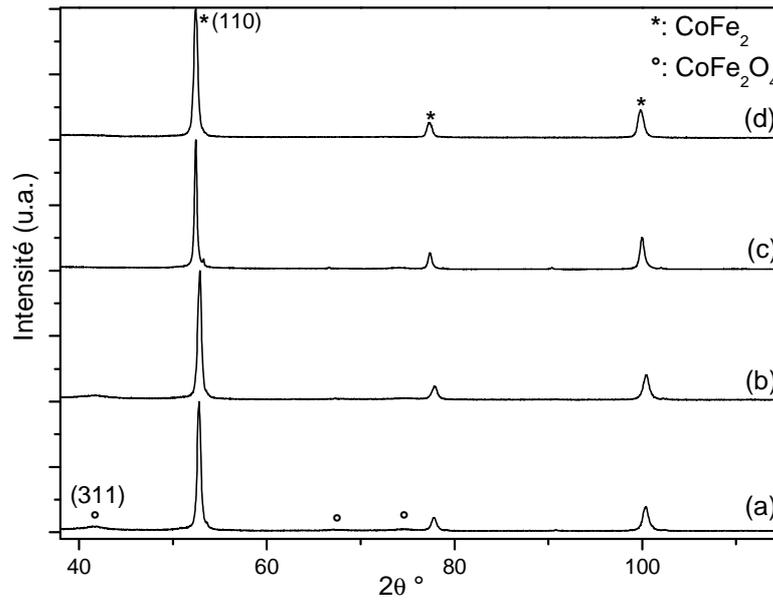


Figure III.9.a : Diffractogrammes de rayons X des réduits à 300 °C pendant (a) 3 heures, (b) 4 heures et 30 minutes, (c) 6 heures et (d) 24 heures

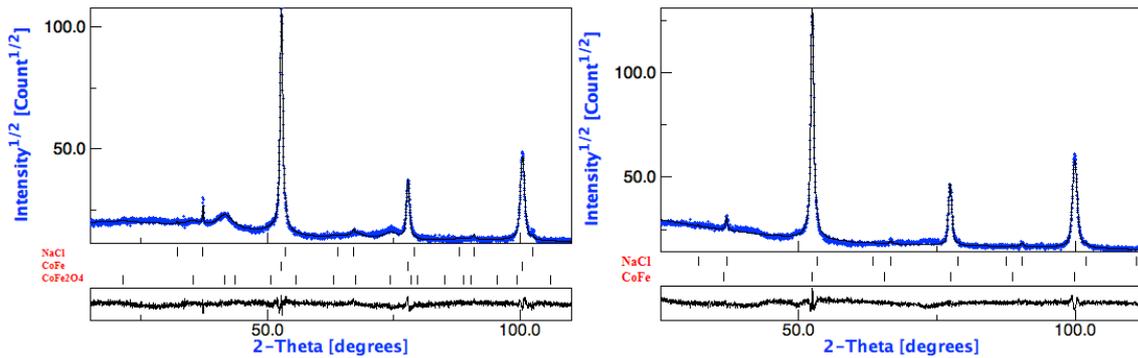


Figure III.9.b. : Affinements Rietveld des Diffractogrammes de rayons X des poudres de CoFe_2O_4 recuites à 300 °C pendant (a) 4h30. $\sigma=1,6161$ et $R_w=8,4338$, (b) 24 h. $\sigma=1,8771$ et $R_w=7,9164$

Afin de confirmer la proportion en cobalt et en fer obtenue dans l'alliage, une analyse dispersive en énergie (EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry) a été effectuée sur l'échantillon réduit pendant 6 heures (Tableau III.2).

Tableau III.2. : Pourcentage massique et atomique des éléments obtenus dans l'alliage CoFe_2

Eléments	Raies	K_{Ratio}	Masse %	At %
Fe	$K_{\alpha 1}$	0,6705	65,96	67,15
Co	$K_{\alpha 1}$	0,3355	34,04	32,85
Total		1,0060	100,00	100,00

Suite à cette analyse, on constate que le rapport $\text{Co/Fe} = 1/2$ reste inchangé et que l'on obtient bien une phase avec pour formule générale CoFe_2 .

Des clichés MET ont été effectués sur l'échantillon réduit pendant 24 h à 300 °C (Figure III.10) puisqu'il ne présente plus d'oxyde. La taille des particules a été estimée à 48 nm à l'aide du logiciel image J. Les particules sont monodisperses et plus ou moins homogènes au niveau de la forme.

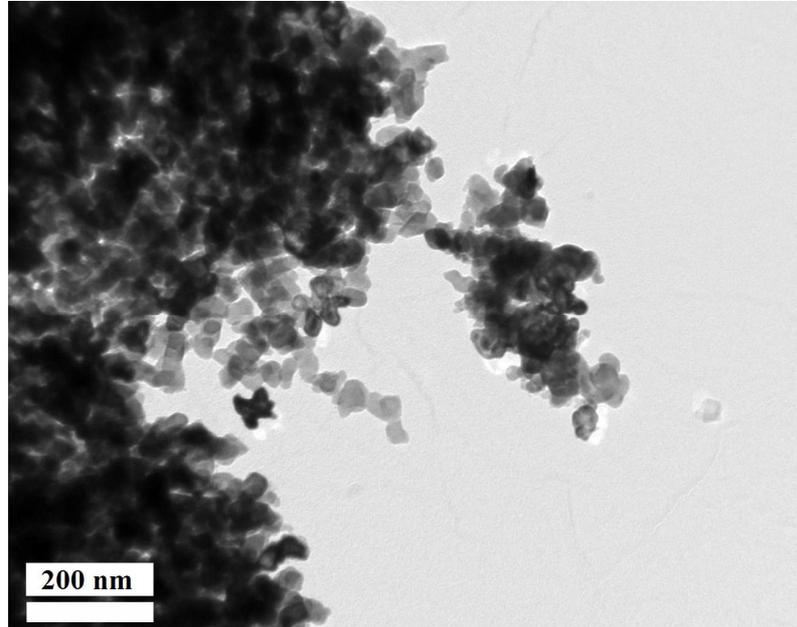


Figure III.10. : Cliché MET de l'échantillon réduit 24 h à 300 °C

La taille des particules mesurée sur les clichés MET (48 nm) est inférieure à la taille des cristallites calculée à partir des diffractogrammes aux rayons X (63,9(8) nm). Cependant, ces valeurs sont suffisamment proches pour que l'on puisse conclure que les nanoparticules de CoFe₂ sont monocristallines.

II.2.1.3. Propriétés magnétiques

Les mesures des ZFC/FC sous 400 Oe ainsi que des cycles d'hystérésis à 4 et 380 K des échantillons recuits pendant 6 h et 24 h à 300 °C ont été réalisées (Figure III.11 et Figure III.12) afin d'étudier les propriétés magnétiques des nanopoudres synthétisées. La poudre réduite pendant 6 h est composée à 85 % de la phase CoFe₂ et à 15 % de la phase CoFe₂O₄. L'échantillon réduit pendant 24 h est composé uniquement de l'alliage métallique CoFe₂.

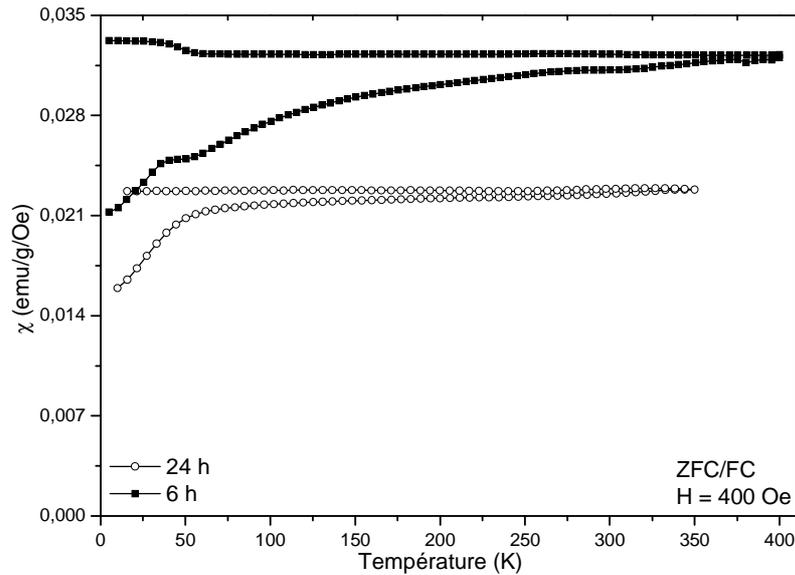


Figure III.11. : Courbes ZFC/FC mesurées pour un champ appliqué de 400 Oe pour les échantillons réduits à 300 °C pendant 6 et 24 heures

Pour les échantillons, la taille des cristallites calculée à l'aide des diffractogrammes est de 58,5(2) nm et 63,9(8) nm respectivement pour une réduction de 6 et 24 h. Ces valeurs sont inférieures à la taille critique des monodomaines magnétiques du cobalt (70 nm) mais significativement plus grandes que celle du fer (14 nm) [70]. La susceptibilité de la courbe ZFC augmente légèrement quand la température augmente alors que la susceptibilité de la courbe FC est constante quand la température varie. Ceci semble montrer que ces échantillons sont ferromagnétiques. La température de Curie de ces poudres est supérieure à 380 K puisque les courbes ZFC et FC ne se rejoignent pas. Il est aussi à noter que les courbes ZFC/FC présentent un saut à environ 30 K (maximum dans ZFC et minimum dans FC) pour l'échantillon réduit pendant 6 h. Ceci serait dû à la présence de petites nanoparticules superparamagnétiques, existant avec celles de CoFe_2 de 58,5(2) nm, et présentant une température de blocage à 30 K sous un champ appliqué de 400 Oe. L'existence de deux températures de blocage a déjà été reportée pour des particules de fer [100], pour des fibres de cobalt [68] et pour des nanoparticules de fer intégrées dans une matrice de NiO [101]. Il est avancé dans ces articles que ceci est dû à une large distribution en taille. Ces objets peuvent donc être de très petites particules (quelques nanomètres) de CoFe_2O_4 ou de CoFe_2 présentes avec les autres de 58,5(2) nm.

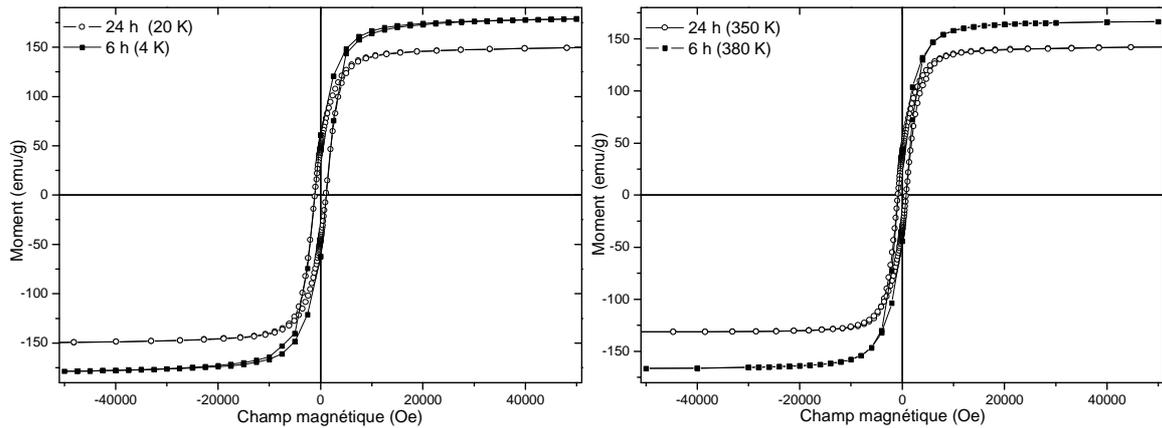


Figure III.12. : Cycles d'hystérésis mesurés à 4 et 380 K pour l'échantillon réduit à 300 °C pendant 6 h et 24 h

Tableau III.3. : Tableau récapitulatif des caractéristiques magnétiques des échantillons

Temps de réduction	Température de mesure (K)	$M^{50\text{ kOe}}$ (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
6 h	4	178	60	1120
	380	166	44	760
24 h	10	150	45	1100
	300	142	37	800

Les mesures réalisées à 4 K sur la poudre calcinée à 300 °C pendant 6 heures montrent que cette dernière présente une aimantation à saturation de 178 emu/g. Dans le cadre d'un modèle simplifié, sachant qu'à 5 K, $M_{\text{Fe}} = 222$ emu/g et $M_{\text{Co}} = 162$ emu/g [102, 103], l'aimantation à saturation attendue pour le composé CoFe_2 (33% Co et 66% Fe) est de 200 emu/g. Considérant le pourcentage massique de CoFe_2 de 85 % et celui de CoFe_2O_4 de 15 % ($M_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 93$ emu/g à 5 K) pour l'échantillon réduit 6 heures, on calcule une aimantation à saturation théorique de 184 emu/g. Cette valeur est très proche de celle obtenue lors de nos mesures de cycles d'hystérésis à 4 K. La valeur pour cet échantillon est aussi comparable à celle des travaux de Li *et al.* [104]. Ces derniers obtiennent une aimantation à saturation de 195 emu/g pour des particules de $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{60}$ et de 190 emu/g pour des particules de $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$ à 4,5 K avec une dispersion en taille de 10 à 100 nm. L'aimantation à saturation de la poudre calcinée pendant 24 h est de 150 emu/g. Ceci est inférieur à la valeur attendue pour une poudre de CoFe_2 (200 emu/g). Une erreur de 15 % (due à la pesée et l'erreur sur la mesure) peut exister. Ceci donnerait alors une aimantation à saturation maximale de 172,5 emu/g ce qui se rapproche plus de la valeur attendue.

Le champ coercitif mesuré à 4 K sur la poudre calcinée à 300 °C pendant 6 et 24 h est de 1100 Oe. Cette valeur est comprise entre 500 et 1400 Oe mesurée à 4,5 K pour des particules d'alliage $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ (x allant de 0 à 1) de tailles comprises entre 10 et 100 nm synthétisées par réaction métal-plasma hydrogène par Li *et al.* [104]. Les cycles d'hystérésis toujours ouverts à 380 K confirment que la température de Curie de ces échantillons est supérieure à cette température. Les propriétés

magnétiques de l'échantillon réduit pendant 6 h sont donc en accord avec la littérature. Les particules de CoFe_2 de 58,5(2) nm obtenues présentent bien un caractère ferromagnétique. L'aimantation à saturation de l'échantillon réduit pendant 24 h est inférieure à celle attendue. En revanche, les autres propriétés magnétiques sont cohérentes montrant que cet échantillon est ferromagnétique.

II.2.1.4. Conclusion intermédiaire

Ces différentes expériences de réduction dans un four sous hydrogène du spinelle cobalt-fer ont permis d'identifier les paramètres optimaux pour l'obtention de particules nanométriques de composition CoFe_2 :

- température de calcination de 300 °C,
- durée de calcination de 24 heures.

Il a été constaté que pour des temps de recuit plus courts ou une température de recuit plus basse la réaction de réduction n'est pas complète alors que pour des températures plus élevées, celle-ci a lieu mais conduit à des particules d'alliages CoFe_2 sous forme de particules de taille beaucoup plus importante.

Lors du recuit à 300 °C pendant 24 h, le spinelle de cobalt-fer est réduit en une phase cubique centré CoFe_2 avec un paramètre de maille de 2,86327(3) Å, similaire à celui précédemment reporté de 2,86(1) Å [105, 106]. La taille des particules déterminée par microscopie et diffraction (50 à 70 nm) reste dans l'échelle nanométrique. Nous remarquons qu'elle est tout de même significativement plus élevée que celle de CoFe_2O_4 initial (7,49(2) nm). De plus, la taille des cristallites calculées à partir des diffractogrammes (63,9(8) nm) et la taille des particules mesurée à partir des clichés de microscopie (48 nm) sont suffisamment proches pour déduire que les particules obtenues sont monocristallines. L'échantillon présente une température de Curie supérieure à 380 K et une aimantation et un champ coercitif à 10 K de 150 emu/g et 1100 Oe.

II.2.2. Réduction du spinelle Fe_3O_4

II.2.2.1. Influence de la température

II.2.2.1.1. Durée de 3 heures

La réduction de la phase Fe_3O_4 sous flux d'hydrogène a été effectuée pendant 3 heures à 300 et 400 °C. On constate (Figure III.13.a) que la réduction à 300 °C n'est pas complète. La phase d'oxyde de fer est encore présente après calcination (39(1) % massique). L'augmentation de la température de réduction (400 °C) permet de diminuer le pourcentage d'oxyde non réduit (9(1) %). La taille des cristallites de fer

pour cet échantillon est alors très importante par rapport aux nanoparticules de départ et est d'environ 460(30) nm. Les cristallites de fer issus de la réduction à 300 °C présentent un diamètre de 253(8) nm.

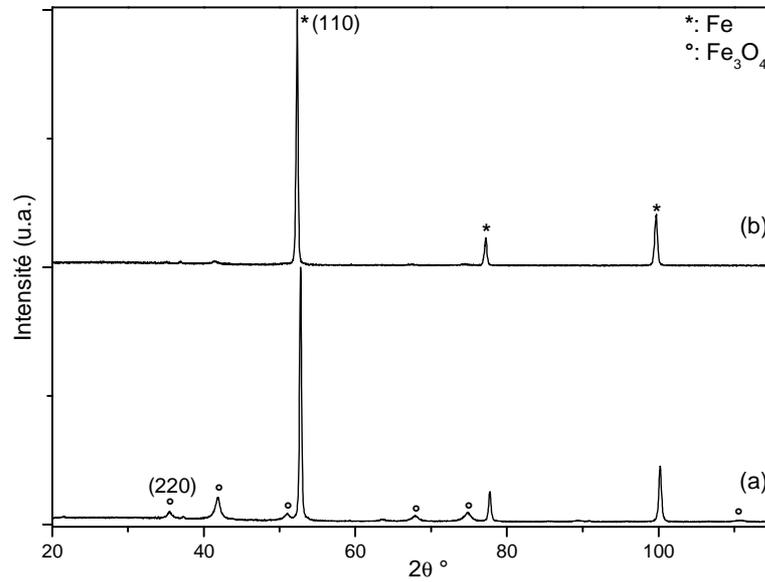


Figure III.13.a : Diffractogrammes de rayons X des réduits pendant 3 heures à (a) 300°C et (b) 400 °C

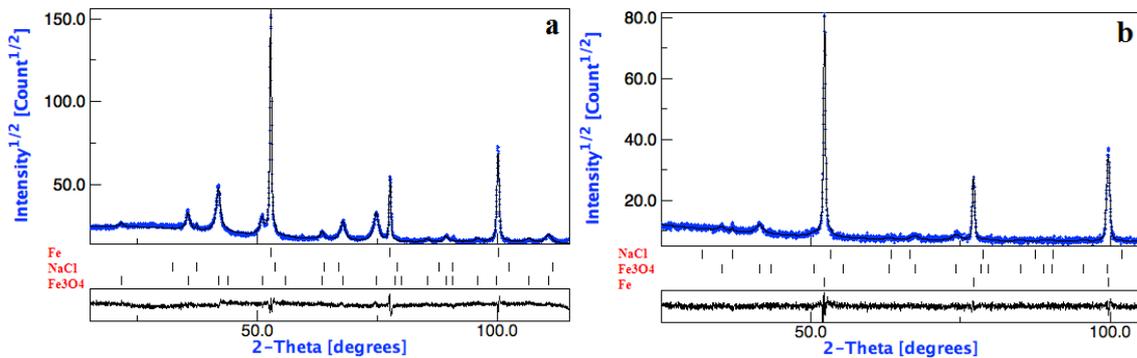


Figure III.13.b. : Affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres de Fe_3O_4 recuit à (a) 300 °C - $\sigma=2,0279$ et $R_w=8,7461$, (b) 400 °C - $\sigma=1.2756$ et $R_w=12.3530$

L'image obtenue par MET (Figure III.14) de la poudre réduite à 400 °C pendant 3 heures présente des particules de forme et de taille hétérogènes.

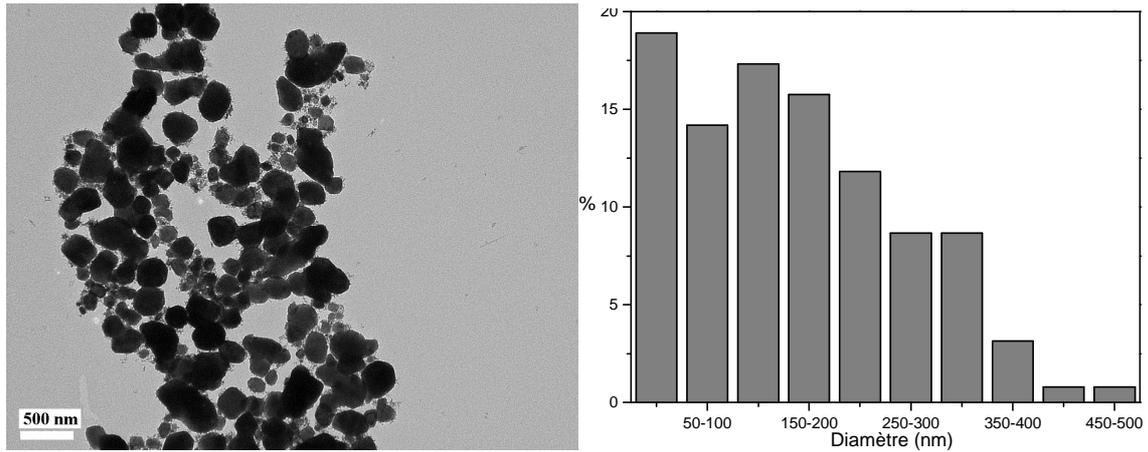


Figure III.14. : Cliché MET de l'échantillon réduit à 400 °C pendant 3 heures et histogramme de la dispersité des diamètres des particules

En conclusion, la réduction à 400 °C mène à un pourcentage de métal plus important que lors de la réduction à 300 °C. Cependant, les particules obtenues sont polydisperses avec des tailles submicrométriques en comparaison aux particules de départ.

II.2.2.1.2. Durée de 6 heures

Le temps de recuit a été fixé à 6 heures pour des réductions effectuées à 250 et à 300 °C. Les diffractogrammes de rayons X montrent (Figure III.15.a) que la réduction de l'oxyde de fer en fer n'a pas lieu pour une température de recuit de 250 °C puisque l'on observe exclusivement la phase de l'oxyde de fer (Fe_3O_4). En revanche, à 300 °C, un pourcentage massique de 75,0(3) % de la phase de fer est obtenu (Figure III.15.b).

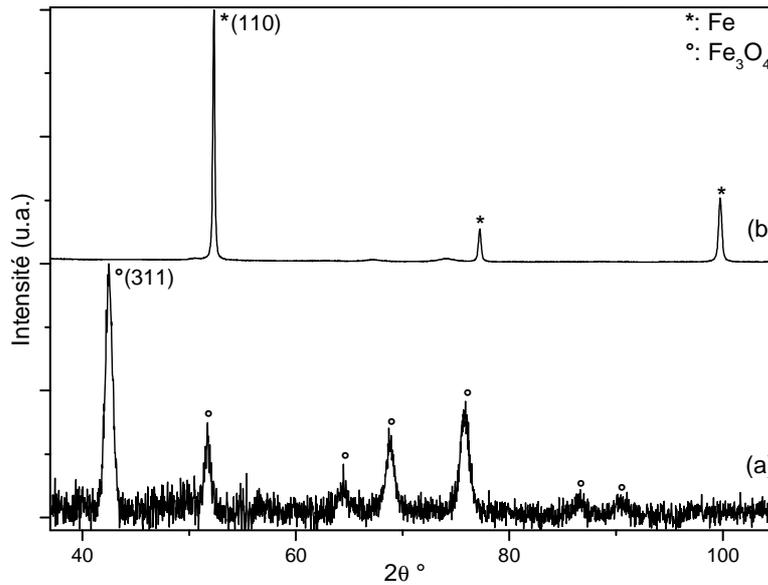


Figure III.15.a : Diffractogrammes de rayons X des réduits pendant 6 heures à (a) 250 °C et (b) 300 °C

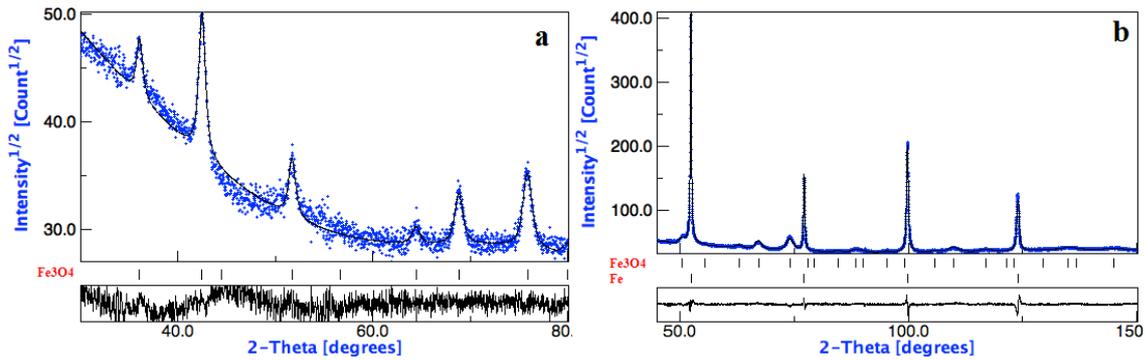


Figure III.15.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres de Fe_3O_4 recuit pendant 6 h à (a) 250 °C . $\sigma=1,5541$ et $R_w=4,4749$, (b) 300 °C . $\sigma=3,6635$ et $R_w=7,5862$

Compte tenu de ces deux derniers résultats, il apparaît qu'une température de calcination de 300 °C semble la mieux adaptée pour réduire un fort taux de nanopoudres d'oxydes en fer.

II.2.2.2. Influence du temps

Des calcinations sous hydrogène de nanopoudres de composition Fe_3O_4 ont été réalisées à 300 °C puisque c'est à cette température que l'on obtient le plus fort taux de réduction de la phase oxyde sans engendrer une croissance exagérée de la taille des nanoparticules de fer. Afin d'étudier l'influence du temps sur le taux de formation de phase métallique à cette température, des recuits sont effectués pendant 3 h, 6 h et 24 heures. On constate (Figure III.16.a) qu'une calcination d'une durée de 3 h ne permet pas une réduction complète. En effet, un pourcentage d'oxyde non négligeable (39(1) %

massique) est toujours observé sur le diffractogramme. Des pourcentages massiques de Fe de 75,0(2) % et de Fe_3O_4 de 25,0(4) % sont observés sur le diffractogramme de la poudre réduite pendant 6 h. Le recuit de 24 h conduit à un pourcentage massique de fer de 84,6(3) % avec un pourcentage de 15,4(4) d'oxyde restant. La phase de fer obtenue est cubique avec pour groupe d'espace Im-3m et un paramètre de maille de 2,867(1) Å (Figure III.16.b). Ce dernier est similaire à celui de la fiche JCPDS n° 00-006-0696 et à celui obtenu par Alagiri *et al.* (2,865) [20]. La taille des cristallites de fer calculée à partir des diffractogrammes est de 145(1) nm pour une durée de réduction de 6 heures et de 149(8) nm pour une durée de 24 heures. L'augmentation du temps de recuit permet donc une augmentation significative du pourcentage de fer dans la poudre finale sans occasionner une croissance exagérée de la taille des cristallites.

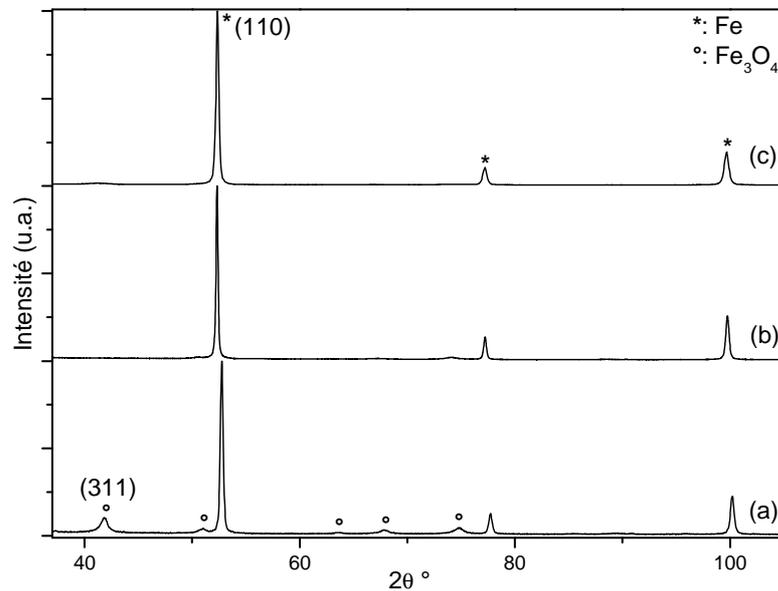


Figure III.16.a : Diffractogrammes de rayons X des réduits à 300 °C pendant (a) 3 h, (b) 6 h et (c) 24 h

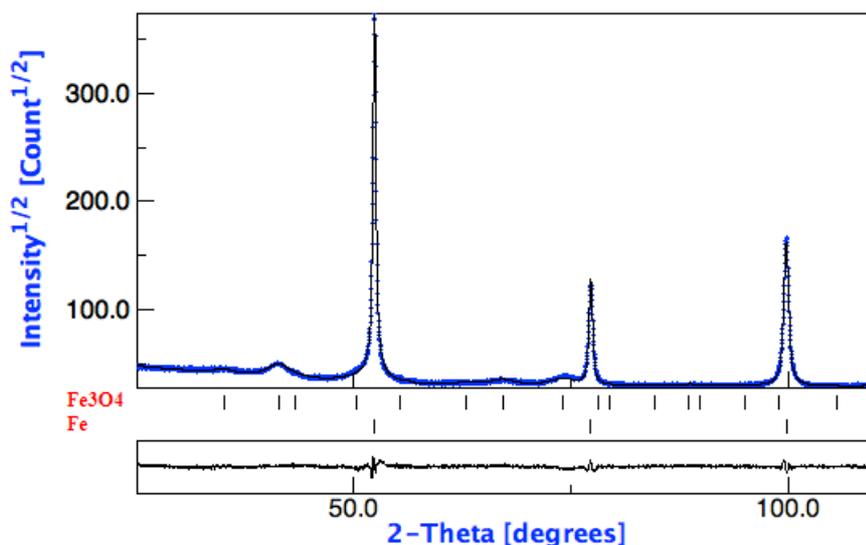


Figure III.16.b. : Affinement Rietveld des Diffractogrammes de rayons X des poudres de Fe_3O_4 recuit pendant 24 h à 300 °C . $\sigma=2,4391$ et $R_w=5,3532$

II.2.2.3. Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques (ZFC/FC sous un champ appliqué de 400 Oe et cycles d'hystérésis à 4/10 K et 300/380 K) de la poudre d'oxyde réduite pendant 6 et 24 heures à 300 °C ont été réalisées (Figure III.17 et Figure III.18) afin de déterminer l'évolution des propriétés magnétiques des composés synthétisés. Rappelons qu'il a été démontré que l'échantillon réduit 6 h est composé de 75,0(2) % de Fe et de 25,0(4) % de Fe_3O_4 . Celui réduit 24 h est composé de 84,6(3) % de Fe et de 15,4(4)% de Fe_3O_4 .

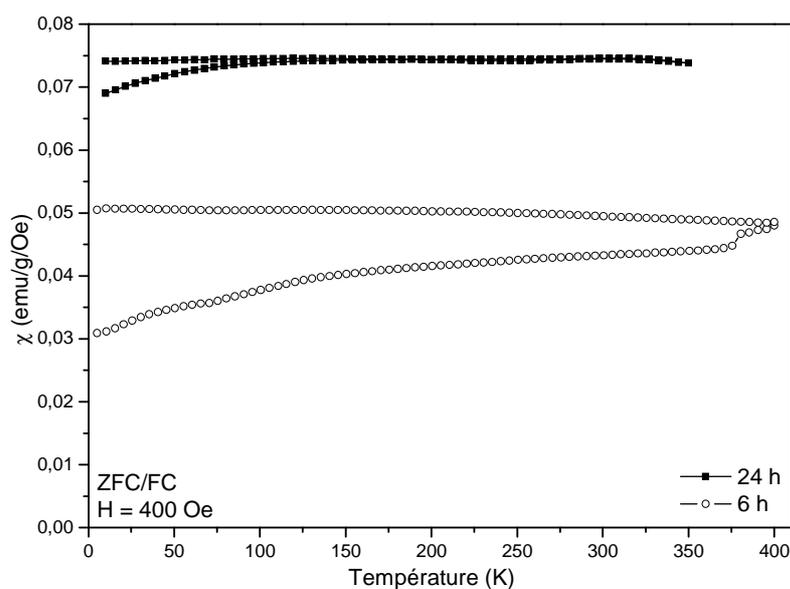


Figure III.17. : Courbes ZFC/FC mesurées pour un champ appliqué de 400 Oe pour les échantillons recuits pendant 6 et 24 h à 300 °C

Aucun maximum dans les courbes magnétiques ZFC/FC n'est observé (Figure III.17.) en dessous de 400 K. Ceci révèle le caractère ferromagnétique de ces échantillons. De plus, la susceptibilité des courbes ZFC augmente très légèrement avec la température alors que la susceptibilité des courbes FC peut être considérée comme constante. La taille des particules des échantillons réduits 6 h (145(1) nm) et 24 h (149(8) nm) est bien supérieure à la taille critique des particules de fer ($D_c \approx 14$ nm) sous laquelle elles deviennent magnétiquement monodomaines [70]. Ce comportement ferromagnétique a déjà été observé pour des particules de fer de diamètre de 65 nm [107]. Bousnina *et al.* ont également observé ce caractère pour des particules de nickel présentant un diamètre de 170 nm [108]. Dans ce cas, l'irréversibilité entre les susceptibilités de la ZFC et de la FC peut caractériser un phénomène de type « dépiégeage des parois des domaines magnétiques » au sein de l'échantillon [109]. En effet, sous champ magnétique, lors de l'augmentation en température, une réorientation graduelle des moments magnétiques individuels au sein des parois des domaines magnétiques a lieu.

Le saut observé sur la ZFC à 380 K peut provenir d'un mouvement mécanique des nanoparticules suite à la transition vitreuse de l'époxy à cette température et dans lequel les nanoparticules sont bloquées.

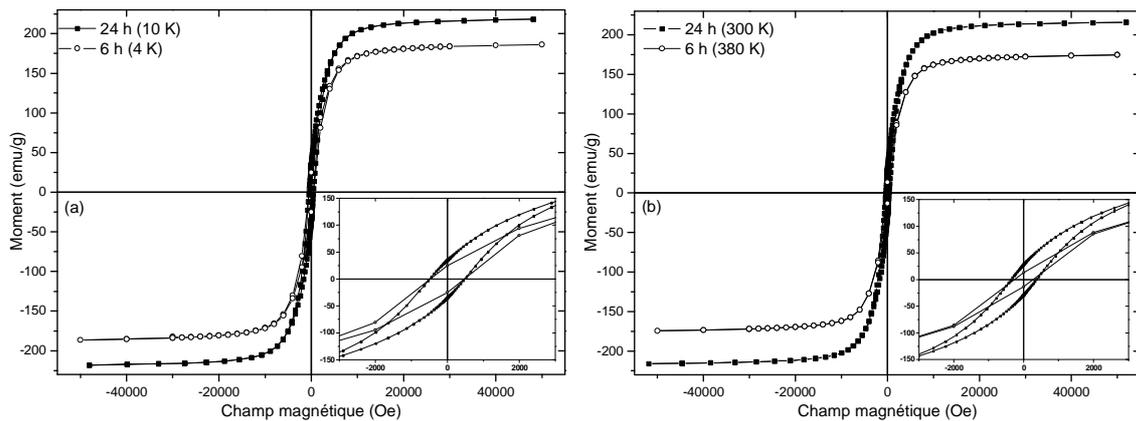


Figure III.18. : Cycles d'hystérésis mesurés à (a) 4/10 K et (b) 300/380 K pour les échantillons réduits à 300 °C pendant 6 heures et 24 heures

Tableau III.4. : Tableau récapitulatif des caractéristiques magnétiques des échantillons

Temps de réduction	Température de mesure (K)	$M^{50\text{ kOe}}$ (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
6 h	4	186	24	470
	380	175	13	270
24 h	10	218	35	500
	300	215	28	365

Pour l'échantillon réduit 6 h, l'aimantation à saturation observée sur le cycle d'hystérésis (Figure III.18.) à basse température (4 K) est de 186 emu/g. Là encore, dans le cadre d'un modèle simplifié, en tenant compte des pourcentages massiques de Fe (75,0(2) %) et de Fe_3O_4 (25,0(4) %) présents dans la poudre, et connaissant les valeurs théoriques des aimantations à saturation de Fe ($M_{S5K} = 220$ emu/g) et de

Fe_3O_4 ($M_{S5K} = 98$ emu/g), on détermine une aimantation à saturation calculée théorique de 191 emu/g. Cette valeur est similaire à la valeur mesurée ce qui confirme le pourcentage des phases obtenus par DRX.

Pour l'échantillon recuit pendant 24 h, l'aimantation à saturation observée (Figure III.18) à 10 K est de 218 emu/g. Cette valeur est en bon accord avec celle attendue (207 emu/g) en tenant compte de la composition de l'échantillon (84,6(3) % de fer et 15,4(4) % d'oxyde de fer).

Le champ coercitif mesuré des particules réduites pendant 6 h est de 470 Oe à 4 K et 270 Oe à 380 K. Celui des particules réduites pendant 24 h est de 500 Oe à 10 K et 365 Oe à 300 K. Ces résultats confirment le caractère ferromagnétique des échantillons en dessous de 380 K.

II.2.2.4. Conclusion intermédiaire

Il n'a pas été possible d'obtenir des nanopoudres de fer pures puisque l'on constate dans chaque cas la présence d'un résidu de la phase de départ Fe_3O_4 dans des proportions non négligeables. Par ailleurs, aucune réduction n'a lieu pour des températures inférieures à 300 °C. On obtient des taux de réduction massique de 61(1) à 75,0(2) puis à 84,6(3) % lorsque les temps de calcination augmentent respectivement de 3 h à 6 h puis 24 heures sous 300 °C. À 400 °C pendant 3 h, le pourcentage massique du fer atteint 91(1) %, cependant, les particules obtenues ont une taille importante (460(30) nm) par rapport aux particules de départ.

La réduction à 300 °C pendant 24 heures conduit à la formation d'une phase cubique centrée du Fe avec pour groupe d'espace $\text{Im-}\bar{3}\text{m}$. Le paramètre de maille de cette phase est de 2,867(1) Å. Il est similaire à celui reporté dans la fiche JCPDS n°00-006-0696. De la même façon que pour CoFe_2 , la taille des cristallites de fer (149(8) nm) est très grande par rapport à celle des nanoparticules de Fe_3O_4 (4,7(1) nm) initiales. Dans ce cas, le pourcentage de la phase non réduite Fe_3O_4 est de 15,4(4) %. L'échantillon présente des propriétés ferromagnétiques et une aimantation à saturation à 10 K de 218 emu/g ce qui est en accord avec sa composition et la taille des particules.

II.2.3. Réduction du spinelle NiFe_2O_4

II.2.3.1. Influence du temps

La poudre de spinelle de nickel-fer a été réduite sous un flux d'hydrogène à 300 °C pendant 3 h, 4h30 et 6 h. On observe (Figure III.19.a) que le recuit d'une durée de 3 h présente un pourcentage massique de 80(1) % de la phase oxyde (Figure III.19.b). Pour des recuits de 4h30 puis 6 h, le pourcentage d'oxyde diminue à 59(1) puis 22,0(8) %. Les diffractogrammes montrent que la réduction de la phase NiFe_2O_4 conduit à la formation de deux phases métalliques : la phase NiFe cubique avec pour groupe d'espace $\text{Fm-}\bar{3}\text{m}$ et la phase Fe cubique avec pour groupe d'espace $\text{Im-}\bar{3}\text{m}$. Dans chacun des cas, le

pourcentage massique de la phase de fer obtenue est environ deux fois moins important que celui de la phase nickel-fer (calcination pendant 3 h : $w_{\text{Fe}} \%$: 15,4(2) et $w_{\text{NiFe}} \%$: 24,7(3) ; calcination pendant 6 h : $w_{\text{Fe}} \%$: 27,5(2) et $w_{\text{NiFe}} \%$: 50,4(3)). Ce résultat est en accord avec la stœchiométrie initiale entre le fer et le nickel ($\text{Ni/Fe} = 1/2$). Il est observé sur le diffractogramme que la réduction de 6 heures permet d'obtenir des particules de NiFe avec des tailles de cristallite de 10,86(3) nm et des particules de Fe avec des tailles de cristallite de 66,2(5) nm.

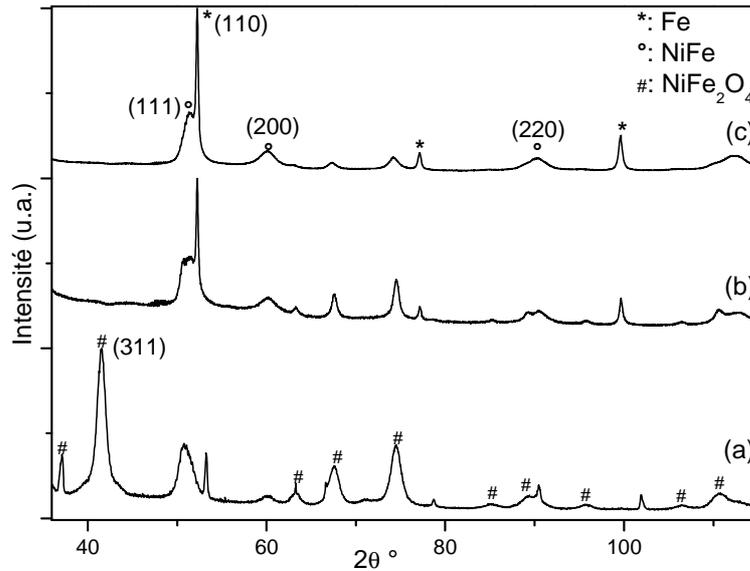


Figure III.19.a : Diffractogrammes de rayons X des réduits de NiFe_2O_4 à 300 °C pendant (a) 3 heures, (b) 4h30 et (c) 6 heures

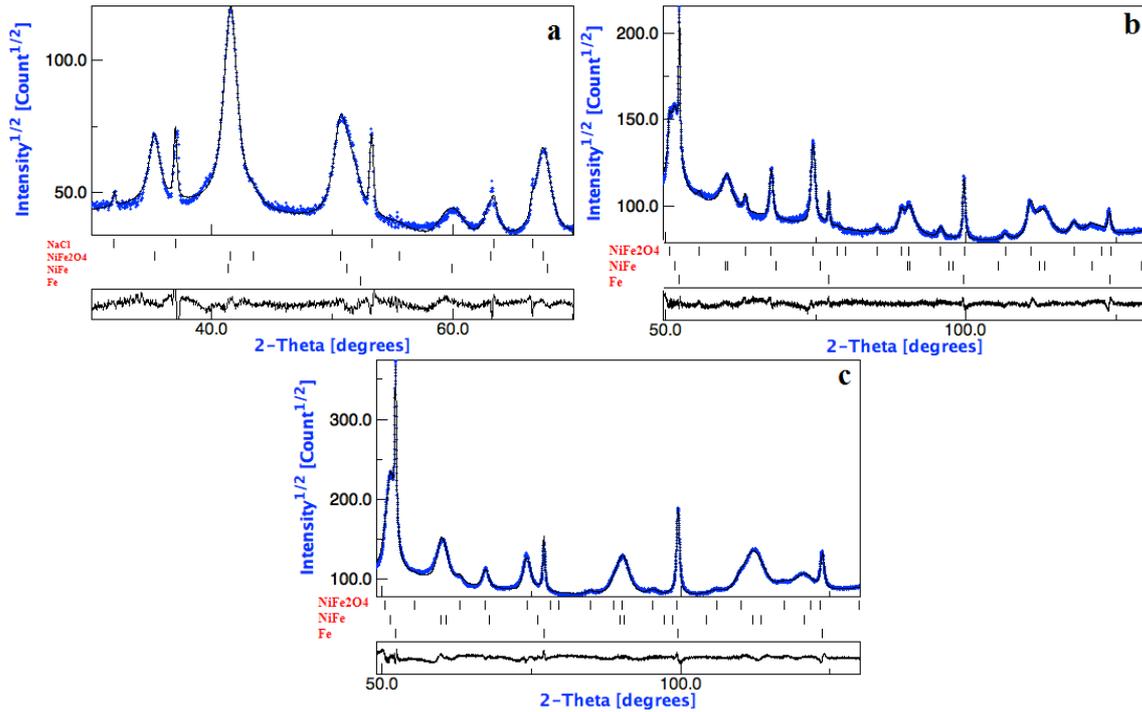


Figure III.19.b : Affinements Rietveld des Diffractogrammes de rayons X des poudres de NiFe_2O_4 recuites à 300 °C pendant (a) 3 h . $\sigma=3,3400$ et $R_w=6,4585$, (b) 4h30 . $\sigma= 2,4024$ et $R_w= 2,5168$ et (c) 6 h $\sigma=4,5097$ et $R_w=4,2062$

L'analyse des images MET des poudres calcinées à 300°C pendant 6 h permet d'observer des particules de composition NiFe de taille moyenne de 12 nm. En comparant la taille de ces particules obtenue par MET et la taille des cristallites calculée par DRX pour la même phase (10,86(3) nm), nous pouvons conclure que les particules de cet alliage sont monocristallines. Par microscopie électronique à balayage on observe des particules de diamètre moyen de 95 nm. Ces dernières correspondent certainement aux particules de fer, ce qui signifie que ces particules sont polycristallines.

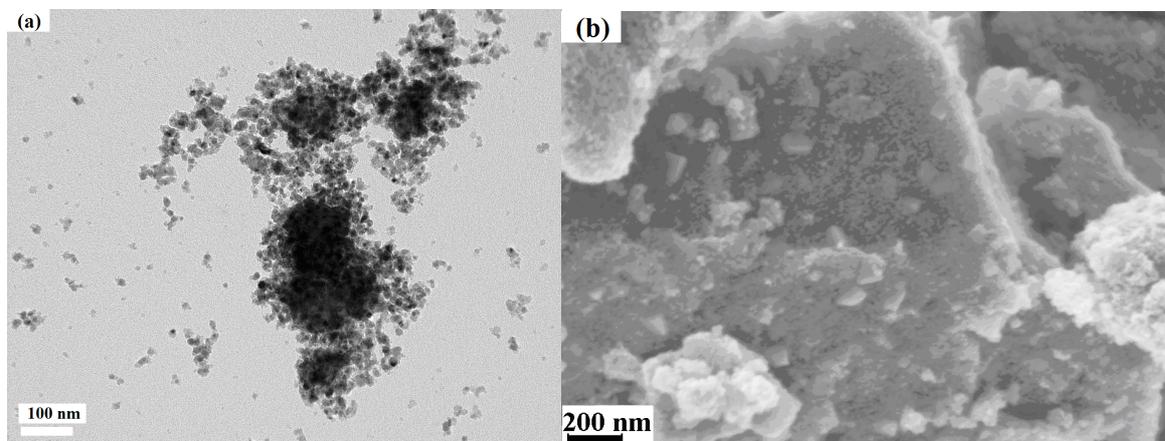


Figure III.20. : Cliché (a) MET et (b) MEB de l'échantillon réduit à 300 °C pendant 6 heures

II.2.3.2. Propriétés magnétiques

Les mesures des ZFC/FC sous un champ appliqué de 400 Oe et des cycles d'hystérésis à 4 et 380 K de l'échantillon recuit pendant 6 heures à 300 °C ont été effectuées (Figure III.21. et Figure III.22.). Il a été montré que cet échantillon est composé à 50,4(3) % de la phase NiFe, à 27,5(2) % de la phase Fe et à 22,0(8) % de la phase NiFe₂O₄.

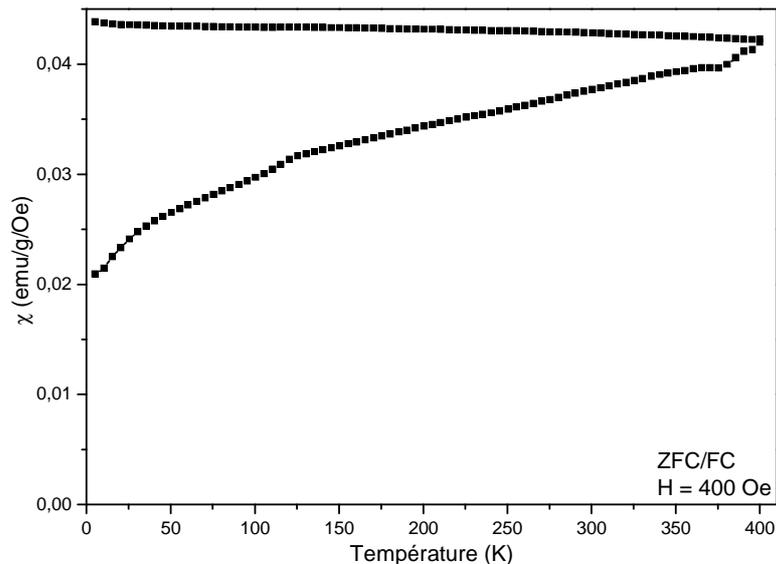


Figure III.21. : Courbes ZFC/FC mesurées pour un champ appliqué de 400 Oe pour l'échantillon réduit à 300 °C pendant 6 heures

Cet échantillon ne présente aucun maximum dans les courbes magnétiques ZFC/FC (Figure III.21.) en dessous de 400 K, révélant donc son caractère ferromagnétique. La taille des cristallites de fer de cet échantillon (66,2(5) nm) est bien supérieure à la taille critique annoncée dans la littérature (14 nm) [70]. Cependant, la taille des particules de NiFe (10,86(3) nm) est inférieure à la taille critique du Ni (21 nm) [71] et du Fe. Le magnétisme de cet échantillon peut être une combinaison du comportement superparamagnétique des particules de NiFe et NiFe₂O₄ monodomaines et du caractère ferromagnétique des particules de Fe polydomaines. Dans ce cas, l'irréversibilité entre les susceptibilités de la courbe ZFC et de la courbe FC peut être causée par un phénomène de « dépiégage des parois des domaines magnétiques » du fer [109] et/ou par le caractère superparamagnétique des particules de nickel-fer et de ferrite de nickel. Le pic observé sur la ZFC à 380 K provient d'un mouvement mécanique des particules. En effet, cette température correspondrait, comme signalé plus haut, à celle de la transition vitreuse de l'époxy dans laquelle sont bloquées mécaniquement nos poudres.

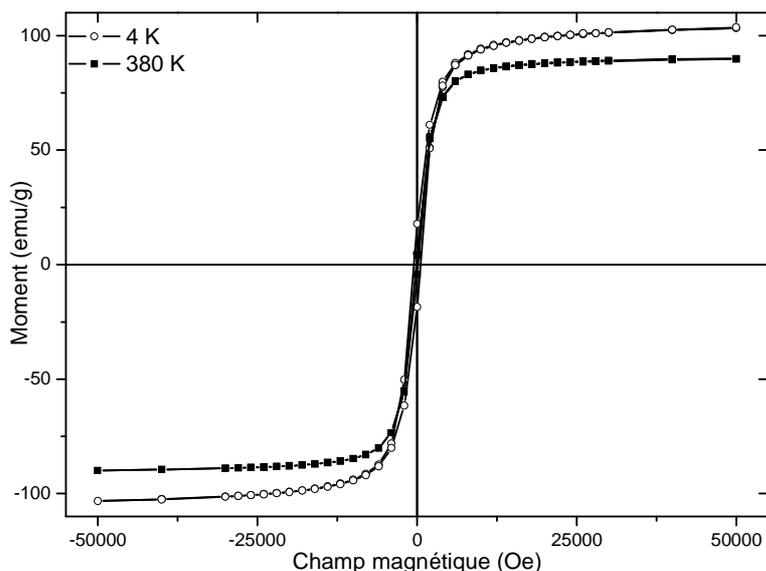


Figure III.22. : Cycles d'hystérésis mesurés à 4 et 380 K pour l'échantillon réduit à 300 °C pendant 6 heures

Tableau III.5. : Tableau récapitulatif des caractéristiques magnétiques de l'échantillon

Température de mesure (K)	$M^{50\text{ kOe}}$ (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
4	104	17	760
380	90	4	260

Les mesures réalisées à 4 K sur la poudre calcinée à 300 °C pendant 6 heures montrent que cette dernière présente une aimantation à saturation de 104 emu/g. Connaissant les aimantations à saturation à 5 K pour NiFe_2O_4 (53 emu/g [99]), NiFe (138 emu/g [102]) et Fe (220 emu/g), on peut calculer l'aimantation attendue pour cet échantillon (22,0(8)% NiFe_2O_4 , 50,4(3) % NiFe et 27,5(2) % Fe). Cette valeur (139 emu/g) est supérieure à celle obtenue expérimentalement. En appliquant une erreur sur la mesure de 15 % (due à la pesée et à l'erreur sur la mesure), l'aimantation à saturation à 4 K est de 120 emu/g maximum. La différence entre M_s théorique et M_s expérimentale peut provenir de couplages particuliers au sein de l'échantillon. Le champ coercitif de cette poudre est de 520 Oe à 4 K et 140 Oe à 380 K ce qui confirme son caractère ferromagnétique en dessous de 380 K.

II.2.3.3. Conclusion intermédiaire

Alors que la réduction du ferrite de cobalt et du ferrite conduit à des phases métalliques pures (CoFe_2 et Fe), la réduction de la ferrite de nickel conduit à un mélange de NiFe et Fe. La réduction conduite à 300 °C pendant 4h30 et 6 h ne permet pas l'obtention d'alliages purs puisqu'il subsiste respectivement 59(1)% et 22,0(8) d'oxyde NiFe_2O_4 . Le paramètre de maille de la phase NiFe cubique est de 3,529(1) Å (groupe d'espace Fm-3m) ce qui correspond à celui reporté dans la fiche JCPDS n°01-071-8322. Celui

Chapitre III – Synthèse de spinelles et réduction à basse température sous hydrogène

de la phase Fe cubique est de 2,866(1) Å (groupe d'espace Im-3m) et est similaire à celui de la fiche n°03-065-4899. Les tailles des cristallites calculées à l'aide des DRX sont de 10,86(3) et 66,2(4) nm pour les phases nickel-fer et fer respectivement. Cet échantillon présente un caractère ferromagnétique en dessous de 380 K avec une aimantation à saturation à 4 K de 104 emu/g.

III. Conclusion

L'objectif de ce travail était de synthétiser puis de réduire entièrement des nanoparticules de spinelles de cobalt, nickel et fer en fines particules de métal ou alliages métalliques purs avec une taille aussi proche que possible de celles des précurseurs spinelles de départ.

Les nanoparticules de spinelles MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ or Fe) ont été élaborées par hydrolyse forcée en milieu polyol. Ces nanoparticules de spinelles ont ensuite été réduites dans un four sous flux d'hydrogène à des températures relativement basses dans l'objectif de limiter la croissance des particules. Deux facteurs importants, le temps et la température de recuit, ont été étudiés lors de l'étape de réduction. L'étude des diffractogrammes de rayons X et l'analyse des images obtenues par la microscopie électronique en transmission ont permis de déterminer les conditions optimales d'obtention de particules réduites de taille la plus faible possible. Ces paramètres sont : une température fixée à $300^\circ C$ afin de limiter la croissance des particules et un temps de recuit suffisamment long (24 h pour $CoFe_2$). À plus basse température, aucune réduction n'a lieu. À plus haute température un grossissement significatif des particules est observé. Les résultats montrent que 6 heures est le temps minimal nécessaire à $300^\circ C$ afin d'obtenir des nanoparticules métalliques (pourcentage d'oxyde restant inférieur à 25 % en masse).

Pour conclure, il faut noter qu'en partant de nanoparticules de spinelles sphériques de tailles inférieures à 5 nm, une réduction douce sous flux d'hydrogène conduit à des particules de métaux ou d'alliages de taille nettement plus grande (entre 50 et 460 nm). Le mécanisme responsable de ce grossissement pourrait provenir de : (i) pendant la première étape de la réduction, les nanoparticules de spinelles sont réduites en de très petites nanoparticules de métal ou d'alliage et (ii) immédiatement après, dans une seconde étape, les particules de métal ou alliages diffusent les unes vers les autres et fusionnent ensemble en raison de leur haute réactivité, conduisant à des particules de tailles nettement plus élevées. On obtient alors des nanoparticules de $CoFe_2$, Fe et $NiFe$ avec des tailles élevées n'excédant cependant pas 160 nm pour une réduction à $300^\circ C$.

Les échantillons réduits obtenus sont ferromagnétiques et présentent des températures de transition supérieures à 380 K. Leurs aimantations à saturation et champs coercitifs sont en accord avec leur composition et leurs tailles.

CHAPITRE IV

SYNTHESE D'HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

ET REDUCTION A BASSE TEMPERATURE SOUS

HYDROGENE

Sommaire

I. INTRODUCTION.....	85
II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	87
II. 1. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) en milieu polyol.....	87
II.1.1. Hydroxyde double lamellaire de nickel-fer	87
II.1.1.1. Paramètres de synthèses en milieu polyol	88
II.1.1.2. Diffraction des rayons X.....	88
II.1.1.3. Microscopie électronique à transmission.....	90
II.1.1.4. Composition de l'hydroxyde double lamellaire Ni-Fe.....	91
II.1.1.5. Propriétés magnétiques de l'hydroxyde double lamellaire de nickel-fer.....	93
II.1.1.6. Conclusion intermédiaire	96
II.1.2. Hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer.....	97
II.1.2.1. Paramètres de synthèse en milieu polyol	97
II.1.2.2. Diffraction des rayons X.....	98
II.1.2.3. Microscopie électronique à transmission.....	100
II.1.2.4. Composition de l'hydroxyde double lamellaire Co-Fe.....	100
II.1.2.5. Propriétés magnétiques de l'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer	103
II.1.2.6. Conclusion intermédiaire	105
II.1.3. Hydroxyde double lamellaire de fer	106
II.1.3.1. Paramètres de synthèses en milieu polyol	106
II.1.3.2. Diffraction des rayons X.....	106
II.1.3.3. Conclusion intermédiaire	107
II.2. Synthèse de l'hydroxyde double lamellaire de fer	107
II.2.1. Microscopie électronique à transmission et diffraction.....	108
II.2.2. Propriétés magnétiques de l'hydroxyde double lamellaire de fer.....	109
II.3. La réduction des hydroxydes en métaux et alliages.....	112
II.3.1. Réduction de l'hydroxyde double lamellaire de nickel-fer.....	112
II.3.1.1. Propriétés magnétiques	116
II.3.1.2. Conclusion intermédiaire	117
II.3.2. Réduction de l'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer	118
II.3.2.1. Influence de la température de réduction.....	118
II.3.2.2. Influence du temps.....	121
II.3.2.3. Propriétés magnétiques	122
II.3.2.4. Conclusion intermédiaire	127
II.3.3. Réduction de l'hydroxyde double lamellaire de fer.....	127
II.3.3.1. Influence de la température	127
II.3.3.2. Influence du temps.....	128
II.3.3.2.1. À 300 °C.....	128
II.3.3.2.2. À 600 °C.....	128
II.3.3.3. Propriétés magnétiques	130
II.3.3.4. Conclusion intermédiaire	132
III. CONCLUSION.....	133

I. Introduction

Les composés inorganiques connus sous le nom d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), avec pour formule générale $[M^{II}_{(1-x)}L^{III}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$ ($M = Mg, \dots$, $L = Al, \dots$ et A^{m-} représentant les anions intercalés comme CO_3^{2-} , SO_4^{2-} or Cl^-) (x varie dans le domaine de 0,2 à 0,33 [110]) (Figure IV.1), ont été synthétisés [111] pour la première fois par Girard & Chaudron en 1935. Ces hydroxydes doubles lamellaires ont des propriétés électrochimiques et d'échanges anioniques prometteuses et présentent, de ce fait, un intérêt en catalyse hétérogène et en pharmaceutique [110] notamment pour la délivrance des médicaments. Plusieurs méthodes de synthèse de ces composés existent ; les trois principales étant (i) la coprécipitation qui met en jeu des métaux en solution aqueuse et une solution anionique, (ii) l'échange anionique qui associe des hydroxydes doubles lamellaires précurseurs et une solution de l'anion que l'on souhaite intercaler et enfin, (iii) la reconstruction où on retrouve un mélange entre des oxydes mixtes et une solution anionique [111].

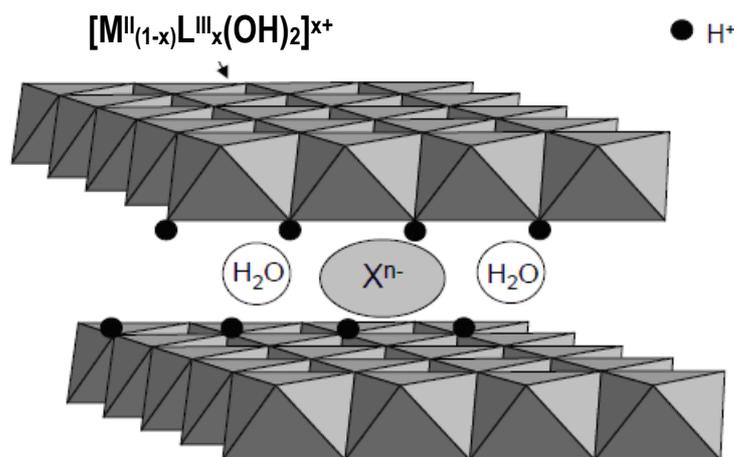


Figure IV.1. : Représentation schématique de la structure d'une phase d'hydroxyde double lamellaire [112]

Très récemment, il a été montré par Prevost *et al* [113] et Taïbi *et al.* [14] qu'il était possible d'élaborer ces composés par une nouvelle voie de synthèse, en l'occurrence, l'hydrolyse forcée en milieu polyol. Le premier groupe a ainsi élaboré l'hydroxyde double lamellaire à base de nickel *et* aluminium HDL-Ni-Al et le second groupe l'hydroxyde double lamellaire à base de nickel *et* fer HDL-Ni-Fe avec, dans les deux cas, l'acétate comme anion intercalé entre les couches.

Comme évoqué au chapitre I, la synthèse de matériaux inorganiques par chimie douce en milieu polyol a été initiée par Fiévet *et al.* [7] pour l'élaboration des métaux et a ensuite été étendue à la synthèse des oxydes et hydroxydes par Poul *et al.* [50]. Dans le milieu polyol, la compétition entre hydrolyse et

Chapitre IV – Synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires et réduction à basse température sous hydrogène

réduction a lieu mais elle est facilement contrôlée par le taux du ratio d'hydrolyse h défini par $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{M})$ permettant d'obtenir des métaux, des oxydes ou des hydroxydes lamellaires.

Dans la continuité de ces travaux, nous avons synthétisé, dans un premier temps, des hydroxydes doubles lamellaires de nickel-fer et cobalt-fer en milieu polyol. Pour la synthèse d'hydroxyde de fer, une autre méthode a été utilisée en raison des difficultés rencontrées avec celle en milieu polyol pour l'obtention d'un HDL à base de fer uniquement. Par la suite, ces hydroxydes ont été réduits dans un four sous flux d'hydrogène dans le but d'obtenir les métaux et alliages correspondants. La diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission ont été utilisées afin de déterminer la structure et la morphologie de ces oxydes et métaux correspondants. Pour finir, les propriétés magnétiques ont été étudiées et analysées.

II. Protocole expérimental

La première étape afin d'obtenir des métaux ou des alliages métalliques consiste à synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) de nickel-fer ou de cobalt-fer par hydrolyse forcée en milieu polyol. Pour l'hydroxyde double lamellaire au fer, il a été fait appel au protocole décrit par Genin *et al.* [114]. La seconde étape consiste ensuite à réduire ces poudres dans un four sous un flux d'hydrogène à basse température.

II. 1. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) en milieu polyol

Comme signalé en introduction, très peu de travaux ont concerné la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires en milieu polyol [14, 113]. De nombreux paramètres ont donc été étudiés et modifiés afin de définir les conditions optimales de synthèse. Nous avons notamment varié :

- le solvant,
- le taux d'hydrolyse,
- la concentration molaire des métaux en solution,
- le rapport des différents métaux,
- les sels précurseurs,
- la température de réaction, et,
- le pH.

Nous nous sommes inspirés pour cela des travaux de L. Poul portant sur la synthèse en milieu polyol des sels d'hydroxydes lamellaires (SHL) et notamment les hydroxyacétates lamellaires de nickel, cobalt et zinc [15, 49].

II.1.1. Hydroxyde double lamellaire de nickel-fer

La synthèse de l'hydroxyde double lamellaire de nickel-fer semble être la plus référencée dans la littérature. L'hydroxyde a notamment été obtenu par Iwasaki *et al.* [115] par une méthode de chimie-mécanique où le composé est élaboré par mécanosynthèse sous atmosphère inerte dans un récipient en téflon utilisé comme broyeur planétaire à partir des précurseurs NiCl_2 et FeCl_3 ; l'argon est introduit dans le récipient avant agitation. Des méthodes de coprécipitation avec des précurseurs de fer et de nickel en solution aqueuse basique puis, soit une mise en autoclave afin d'obtenir une meilleure cristallinité soit un vieillissement durant un mois avant les analyses, sont référencées notamment par Saiah *et al.* [116], Tezuka *et al.* [117] et Refait *et al.* [118]. Ici nous avons prolongé et approfondi la synthèse de l'hydroxyde double lamellaire Ni-Fe décrite précédemment par Taibi *et al.* [14].

II.1.1.1. Paramètres de synthèses en milieu polyol

Le protocole général utilisé est le suivant. L’hydroxyde NiFe est synthétisé à partir de sels précurseurs de nickel et de fer tels que $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et FeCl_3 anhydre. Les concentrations molaires totales des métaux varient entre 0,15 et 0,5 mol.l⁻¹. Le rapport Fe/Ni varie de 0,33 à 2 et le taux d’hydrolyse h défini par $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{M})$ (M étant la quantité totale d’éléments métalliques) est compris entre 6,32 et 40. Les sels en proportions désirées sont ajoutés au solvant : DEG ou 1,2-propanediol. Le mélange est ensuite chauffé à une température comprise entre 120 et 130 °C pendant 2 heures avec une montée en température de 6 °C/min [14]. Les mélanges sont ensuite refroidis jusqu’à la température ambiante. Les produits obtenus se présentent sous forme de gel dans la plupart des cas. Ces gels d’HDL sont séparés du liquide par centrifugation pendant 10 minutes à 6000 tr/min et lavés à l’éthanol et l’acétone. Ils sont ensuite séchés dans une étuve à 50°C.

Le Tableau IV.1 donne les conditions opératoires pour les 5 échantillons obtenus.

Tableau IV.1. : Tableau récapitulatif des différents paramètres de synthèse des échantillons

	Solvant	T (°C)	Rapport Fe/Ni	Taux d’hydrolyse	[FeCl ₃]	[Fe(CH ₃ COO) ₂]	[Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	[Na(CH ₃ COO)] + [Na(CH ₃ COO·4H ₂ O)]
A	DEG	120	2	40	0,13 M		0,07 M	0,4 M
B	1,2-propanediol	120	2	6,32	0,10 M		0,05 M	0,25 M
C	DEG	120	0,33	40		0,125 M	0,375 M	
D	DEG	120	0,33	40	0,05 M		0,15 M	0,15 M
E	DEG	130	0,33	40		0,05 M	0,15 M	

II.1.1.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée sur l’ensemble des échantillons élaborés (Figure IV.242).

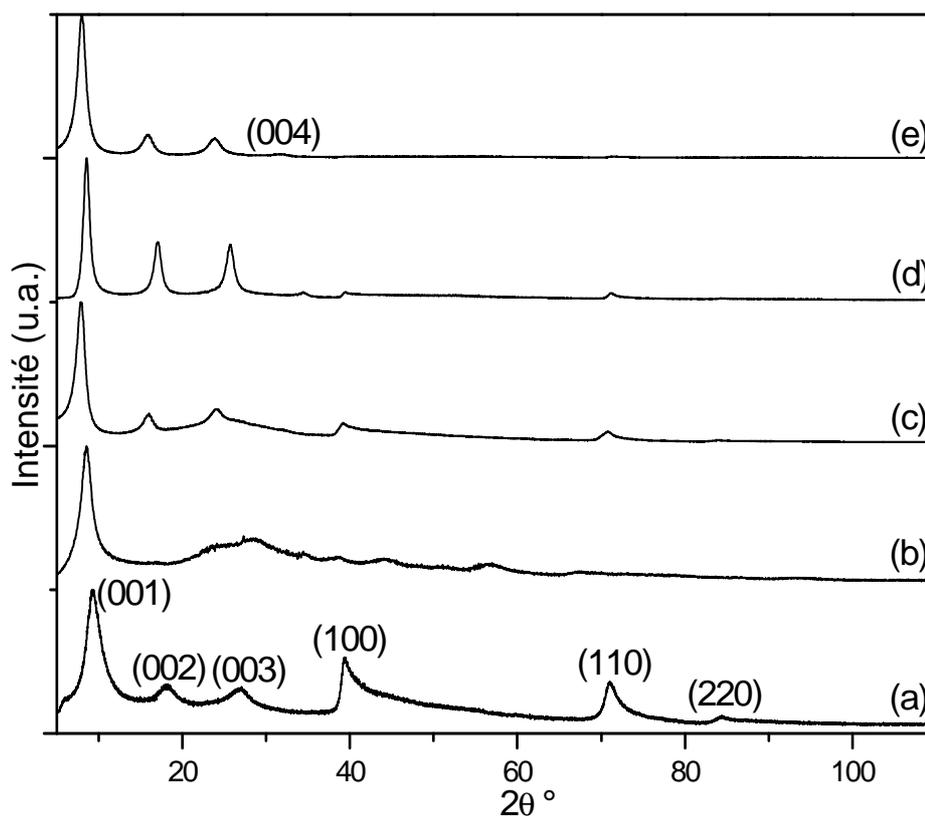


Figure IV.24. : Diffractogrammes des rayons X des échantillons (a) A, (b) B, (c) C, (d) D et (e) E

On remarque, sur les diffractogrammes de rayons X (Figure IV.242), que nous obtenons la phase de l’hydroxyde double lamellaire pour les échantillons A, C, D et E. En revanche, la synthèse B dans le 1,2-propanediol avec un taux d’hydrolyse de 6,32 ne mène pas à la phase HDL. Les pics ont été indexés dans le système hexagonal : les réflexions aux petits angles ont été indexées : $(00l)$ et les bandes asymétriques : $(hk0)$.

Afin de confirmer la présence de l’hydroxyde double lamellaire de nickel-fer, on calcule les distances inter-réticulaires en utilisant la formule de Bragg :

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{Équation IV.1.}$$

Avec $\lambda_{Co} = 0,1788976$ nm.

Tableau IV.2. : Tableau des distances inter-réticulaires des échantillons A, C, D et E

(hkl)	(001)	(002)	(003)	(004)	(100)	(110)	(200)	
d_{hkl} (Å)	A	11,2	5,7	3,9		2,7	1,5	1,3
	C	13,0	6,5	4,3		2,7	1,5	
	D	11,9	6,0	4,0	3,0	2,7	1,5	
	E	12,8	6,5	4,3	3,3	2,6	1,5	

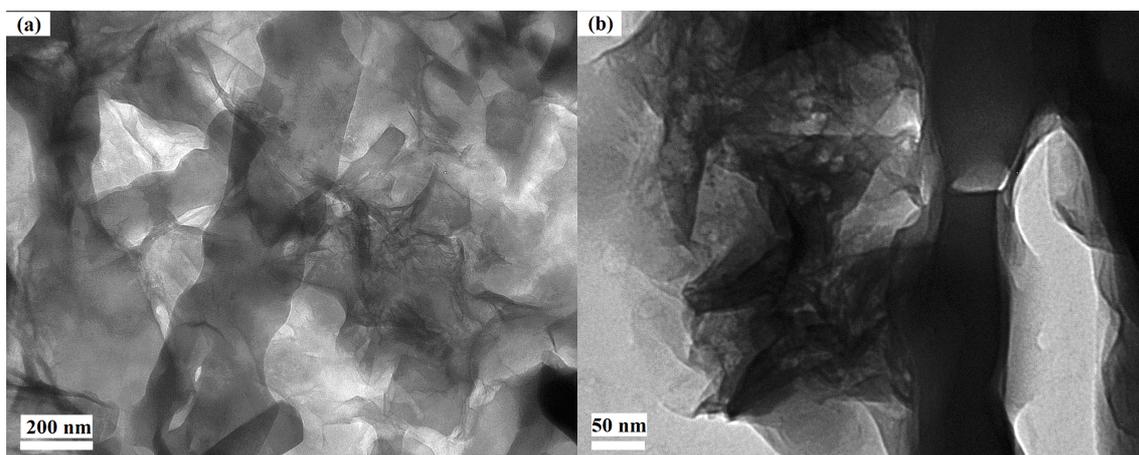
Les distances interlamellaires varient entre 11,2 et 13 Å. Elles sont proches de celle rapportée par Taibi *et al.* (12,86 Å) pour l’HDL à base de nickel et fer avec également l’acétate comme anion intercalé,

composé préparé avec le même procédé [14]. La légère variation dans notre cas (entre 11,2 et 13) peut s'expliquer par deux origines : (i) une légère variation de la composition de l'espace intercouche, (ii) une organisation différente des espèces intercalées (acétate, eau et aussi le polyol). Il faut par ailleurs signaler que la distance observée pour l'échantillon D est en revanche très proche de celle rapportée par Mendibourne pour un hydroxyde double lamellaire Ni-Fe-OAc élaboré par voie aqueuse [119]. Il est intéressant de noter aussi que les distances interlamellaires observées ici sont proches de celles des hydroxyacétates de nickel et cobalt SHL-Ni-OAc et SHL-Co-OAc [15]. Ces valeurs sont comprises entre celles de Co-Ac ($d_{001} = 12,84 \text{ \AA}$) et de Ni-Ac ($d_{001} = 10,64 \text{ \AA}$) [49]. Les distances inter-réticulaires ($hk0$) sont très proches pour les 4 échantillons, ceci indique que la nature et la géométrie des feuillets ne sont pas modifiées.

Les distances interlamellaires ($00l$) sont similaires pour les échantillons C et E. Il semble donc que la température de synthèse (120 ou 130 °C) et les concentrations molaires des précurseurs à base d'acétate entre 0,2 et 0,5 M n'ont pas d'influence sur la synthèse de l'hydroxyde double lamellaire de nickel-fer.

II.1.1.3. Microscopie électronique à transmission

L'hydroxyde double lamellaire HDL-Ni-Fe-OAc se présente sous la forme de films très fins, froissés et enchevêtrés (Figure IV.3) en bon accord avec les observations de Taibi *et al.* [14]. Cette morphologie est caractéristique des phases lamellaires turbostatiques et a déjà été observée pour des hydroxydes α -Ni(OH)₂ et les sels d'hydroxydes de nickel SHL-Ni-OAc [15, 120-122].



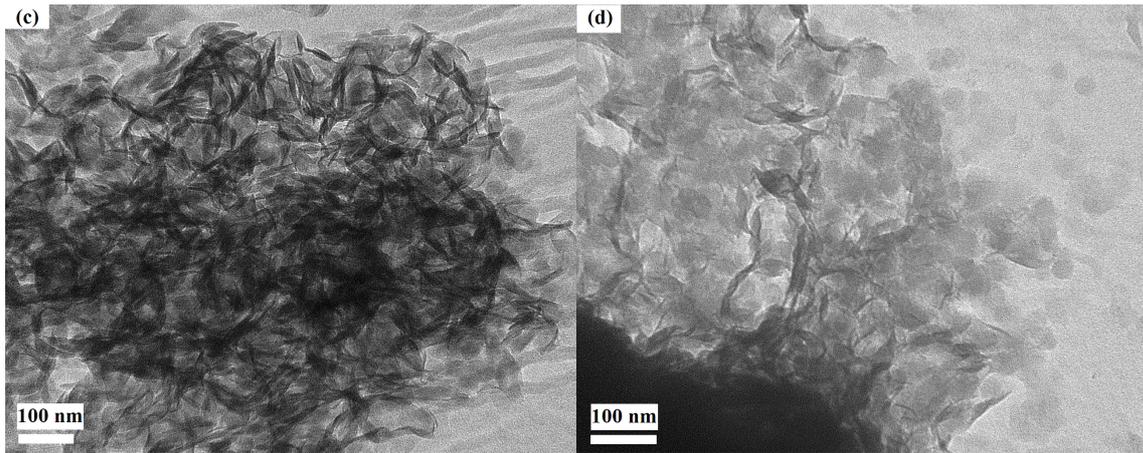


Figure IV.3. : Clichés MET des échantillons a) et b) échantillon C et c) et d) échantillon D

II.1.1.4. Composition de l'hydroxyde double lamellaire Ni-Fe

Une analyse FTIR sur l'échantillon C, présentant la phase d'hydroxyde double lamellaire Ni-Fe souhaitée, a été effectuée dans le but de définir l'anion intercalé A de la formule : $[M^{II}_{(1-x)}L^{III}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [A^{m-x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$.

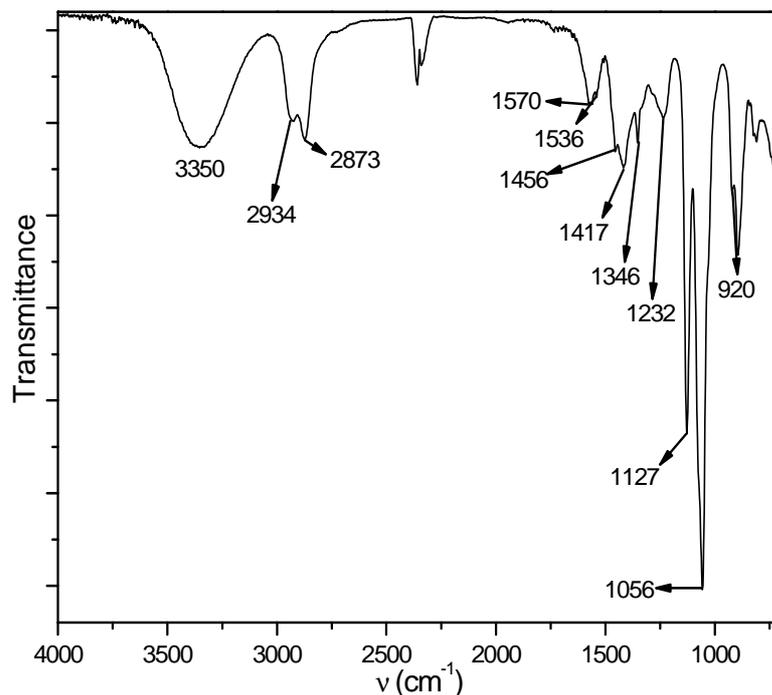


Figure IV.4. : Spectre d'absorption infrarouge de l'hydroxyde double lamellaire de nickel-fer

On observe deux bandes à 1570 et à 1417 cm^{-1} qui s'expliquent par la présence des anions acétates [123]. Dans les composés type HDL, les ions OH^- sont engagés dans des liaisons hydrogènes avec des molécules d'eau ou avec les anions. La présence de groupements hydroxyles liés est caractérisée par une large bande centrée aux alentours de 3500 cm^{-1} , ici elle est à 3350 cm^{-1} . Ceci confirme que les

Chapitre IV – Synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires et réduction à basse température sous hydrogène

groupements hydroxyles constitutifs des feuillets sont engagés dans des liaisons hydrogène. On remarque aussi la présence de bandes intenses caractéristiques du DEG présent dans le gel (1056, 1127 et 1232 cm^{-1}). Elles sont dues aux fonctions éther et alcool. L'ensemble des bandes de vibration et leur attribution est résumé au Tableau IV.3.

Tableau IV.3. : Attribution des bandes de vibration de l'hydroxyde double lamellaire Ni-Fe

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution
3350	$\nu(\text{OH})$
2934	$\nu_1 = \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2873	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1570	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$
1536	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) (= \nu_8^*) + \delta(\text{H}_2\text{O})$
1456	$\nu_9 = \delta(\text{CH}_3)$
1417	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
1346	$\nu_2^* = \delta(\text{CH}_3)$
1232	$\tau(\text{CH}_2) + \gamma(\text{CH}_2)$ (DEG)
1127	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$ (DEG)
1056	$\nu(\text{C}-\text{O})(\text{DEG}) + \nu_{14}^* = \rho_r(\text{CH}_3)$
920	$\nu_4^* = \nu(\text{C}-\text{C})$

L'étude infrarouge a permis de mettre en évidence la présence des anions acétates et de montrer que les groupements OH^- sont engagés dans des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau ou les anions. Par la suite, une étude ATG a été effectuée sur l'échantillon C afin de déterminer la quantité d'eau n de cet hydroxyde double lamellaire. La vitesse de montée en température est de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et l'analyse a été effectuée sous air.

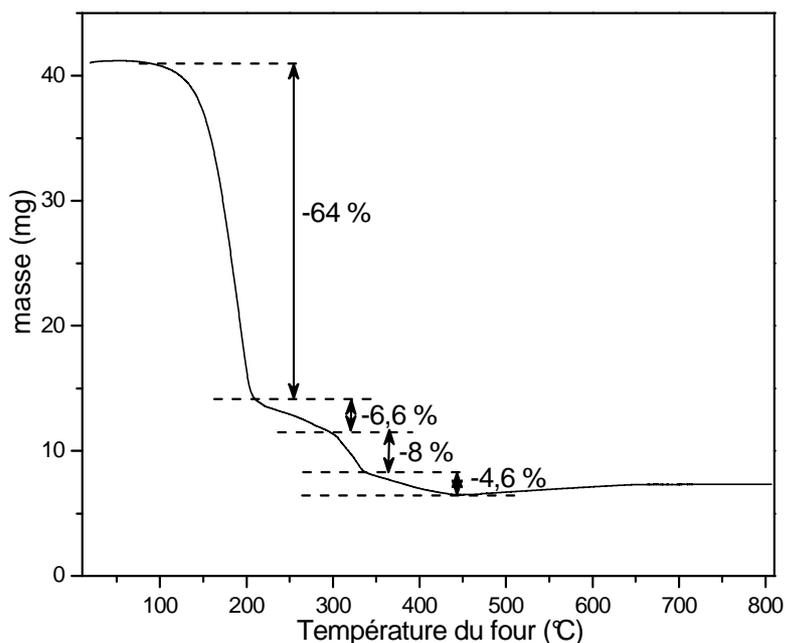


Figure IV.5. : ATG de l'hydroxyde double lamellaire Ni-Fe

On observe quatre types de perte. La plus importante (64%) a lieu entre 100 et 200°C et peut correspondre aux molécules d'eau soit adsorbées soit intercalées entre les couches mais aussi aux molécules organiques (polyol) adsorbées. La deuxième perte moins importante (8%) peut correspondre aux anions acétates intercalés entre les couches.

Par ailleurs, il faut signaler que le produit obtenu est un gel et, de ce fait, il renferme une quantité importante de polyol comme le confirment les analyses par ATG (perte totale très élevée avoisinant 90 %) et IR. Ceci rend la détermination exacte de la formule chimique très difficile sans une analyse chimique élémentaire de l'échantillon. On peut cependant supposer que le rapport Fe/Ni dans le produit final est identique au rapport initial dans le mélange réactionnel du départ. D'où la formule chimique proposée $[\text{Ni}^{\text{II}}_{0,75}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,25}(\text{OH})_2]^{0,25+} \cdot [(\text{CH}_3\text{COO})^{m-x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{0,25-}$. Comme on le verra plus bas, le rapport Fe/Ni égal à 0,33 sera confirmé notamment lors de la caractérisation du résidu de la réduction de cet HDL. Il est par ailleurs le même que celui rapporté par Taïbi *et al.* [14].

II.1.1.5. Propriétés magnétiques de l'hydroxyde double lamellaire de nickel-fer

Parmi les hydroxydes doubles lamellaires de nickel-fer obtenus, nous avons effectué les mesures magnétiques sur l'échantillon C. Ce dernier a été sélectionné car il présente les caractéristiques radiocristallographiques les plus proches de celles rapportées dans la littérature [14].

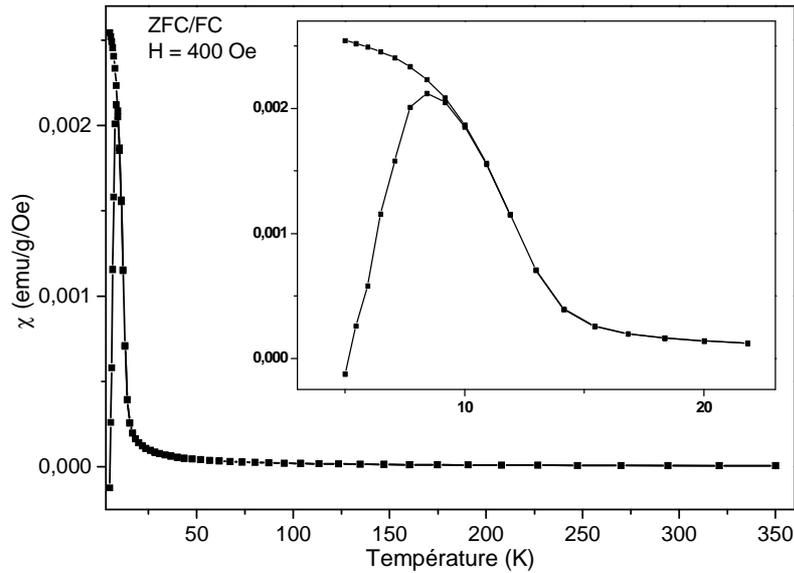


Figure IV.5. : Courbes ZFC/FC de l'hydroxyde double lamellaire de nickel-fer sous un champ magnétique de 400 Oe et en insert le zoom aux basses températures

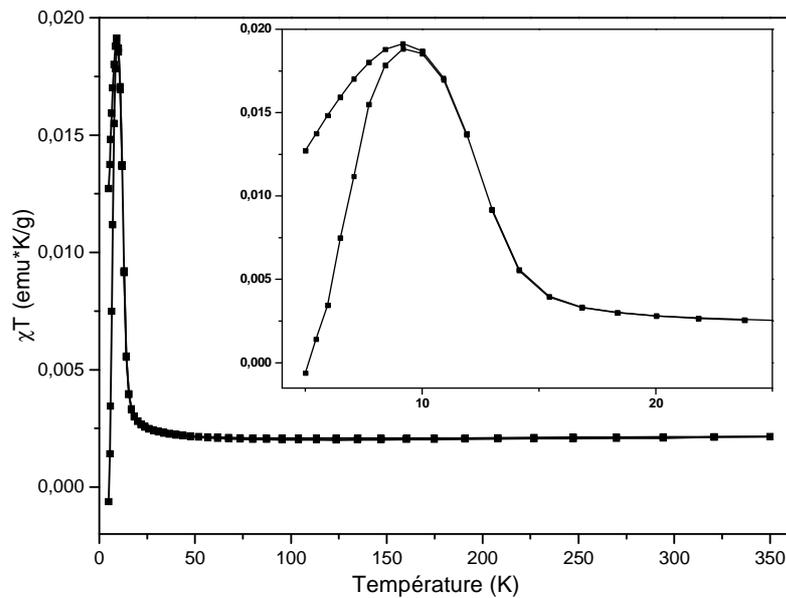


Figure IV.7. : Courbes de χT en fonction de T et en insert le zoom aux basses températures

Les susceptibilités, présentées Figure IV.56, de cet échantillon ont été obtenues en refroidissant sans champ magnétique et sous champ magnétique de 400 Oe (ZFC et FC respectivement) pour des températures allant de 4 à 350 K. Ces susceptibilités présentent une dépendance à la température similaire à celle des hydroxydes de NiFe [124] et aussi de NiMn [125]. La susceptibilité magnétique sous forme de produit χT , augmente très lentement pendant le refroidissement FC. À partir d'environ 35 K et jusqu'à 10 K, elle augmente rapidement. Enfin elle diminue jusqu'à 4 K. Ce comportement suggère l'apparition d'une aimantation spontanée due à l'établissement d'un ordre ferromagnétique. La température de transition à 10 K est clairement indiquée par le maximum $\chi T = f(T)$ (Figure IV.7). Cet

ordre ferromagnétique de nature 3D est dû au couplage des feuillets grâce aux interactions dipolaires en bon accord avec le modèle de Drillon-Panissod [126]. Les propriétés magnétiques de l’hydroxyde double lamellaire synthétisé ici par voie polyol sont donc déterminées par les interactions ferromagnétiques inter-plan et celles ferromagnétiques (ou ferrimagnétiques) intra-planaires [126, 127] comme l’indique la constante de Weiss (Voir ci-dessous), ce qui semble être cohérent avec la littérature citée plus haut.

L’inverse de la susceptibilité $1/\chi = f(T)$ est représentée Figure IV.8. $1/\chi$ suit une variation linéaire en fonction de la température pour des températures supérieures à 80 K.

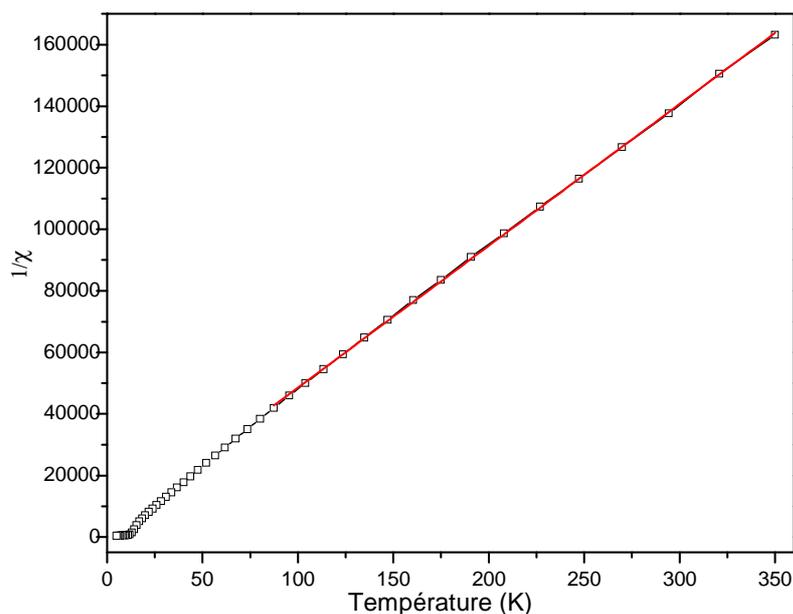


Figure IV.8. : Courbe $1/\chi$ en fonction de la température de l’hydroxyde double lamellaire Ni-Fe sous un champ magnétique de 400 Oe

En appliquant la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = C/(T-\theta) \quad \text{Équation IV.2.}$$

on obtient une constante de Weiss θ de 8,1 K et une constante de Curie C de 0,00217 emu*K/g. La valeur positive de la constante de Weiss indique que les interactions à courte distance (dans les feuillets) entre cations magnétiques sont de nature globalement ferromagnétique ou ferrimagnétique. Pour la constante de Curie, il n’est pas possible d’en tirer des informations précises sur les caractéristiques magnétiques des cations (moment effectif et facteur de Landé g) sans connaissance exacte de la formule chimique du composé. On remarque cependant que cette valeur est très faible même en supposant une formule chimique proche de celles rapportées dans la littérature [49, 124]. Nous attribuons cette différence à la présence dans le gel d’une forte proportion de molécules organiques (polyol) ce qui entraîne une faible concentration d’ions magnétiques en comparaison avec les travaux rapportés.

Les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué à 4 et 300 K sont présentées Figure IV.9.

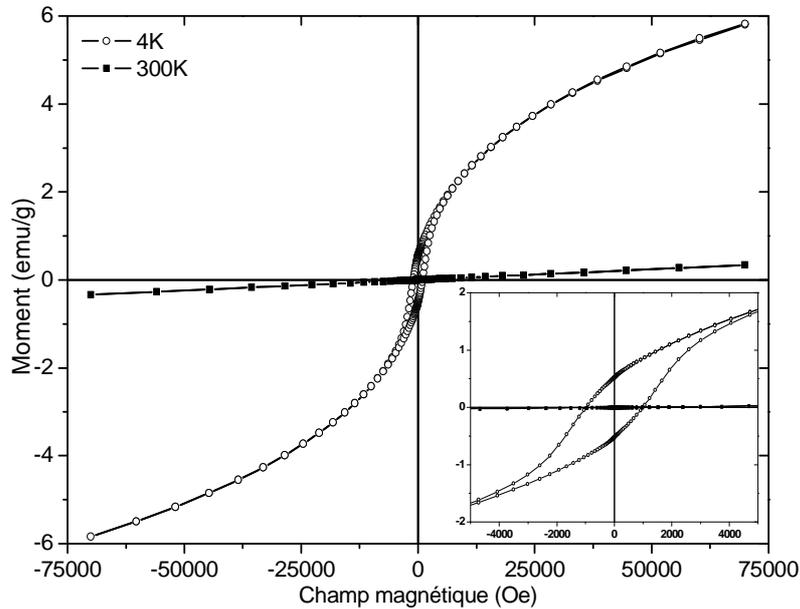


Figure IV.9. : Cycles d’hystérésis de l’hydroxyde double lamellaire de nickel-fer à 4 et 300 K et en insert le zoom aux alentours de l’origine

Le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique à 4 K, confirme le caractère ferromagnétique de l'hydroxyde double lamellaire à basse température par l'apparition d'une aimantation spontanée et d'un cycle d'hystérésis ouvert avec un champ coercitif de 990 Oe (Tableau IV.4). En revanche à 300 K, le cycle ne présente qu'une petite hystérésis et il est linéaire en champ appliqué comme attendu pour un système paramagnétique. Il convient de remarquer qu'à 4 K, la valeur de l'aimantation croît de façon non linéaire en fonction du champ appliqué mais elle ne rejoint jamais sa valeur à saturation même à 70 kOe comme attendu pour des systèmes ferromagnétiques ou ferrimagnétiques. Même en approchant l'aimantation à saturation par la loi :

$$M = M_s (1 - a/H) \quad \text{Équation IV.3. [97]}$$

la valeur obtenue reste très faible (12 emu/g pour un champ de 100 kOe).

Tableau IV.4. : Tableau récapitulatif des grandeurs magnétiques caractéristiques de cet échantillon

T (K)	M ^{70kOe} (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)
4	12	0,53	990
300	0,5*	0,0001	26

* aimantation non saturée sous 70 kOe

II.1.1.6. Conclusion intermédiaire

Il apparaît que les paramètres qui doivent impérativement être respectés pour l'obtention de ce composé sont un taux d'hydrolyse de 40 et l'utilisation du DEG comme solvant. Les distances inter-

réticulaires (hk0) sont constantes dans les hydroxydes obtenus. L’hydroxyde double lamellaire ici étudié présente des caractéristiques magnétiques cohérentes avec le magnétisme des hydroxydes à base de NiFe observés dans la littérature. Le comportement magnétique du matériau peut s’expliquer par les effets concomitants d’interactions de type ferromagnétique inter-plan et ferro ou ferrimagnétique intra-plan (deux sous réseaux magnétiques sont présents). Cette étude préliminaire reste à compléter et en particulier par la détermination de la formule chimique exacte qui permettra d’accéder aux caractéristiques des cations magnétiques Ni et Fe. Par ailleurs, une étude des susceptibilités alternatives χ' et χ'' semble nécessaire pour une connaissance précise de la nature des interactions à courte et à longue distance

II.1.2. Hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer

Quelques méthodes de synthèses des hydroxydes doubles lamellaires à base de Co-Fe ont été référencées. Nous trouvons notamment une méthode à base de nucléation séparée en milieu aqueux basique où une solution aqueuse de précurseurs de cobalt et de fer a été mélangée à une solution aqueuse de NaOH dans un broyeur colloïdal avec une vitesse de rotation de 3000 rpm pendant 1 min suivie d’une étape de vieillissement de 6 h [128]. Une méthode similaire à celle pour des HDL de Ni-Fe [115] utilise une solution de pH=5 avec un précurseur de cobalt dans un broyeur planétaire en Teflon avec des billes d’acier avec une teneur massique de fer supérieure à 99 %. L’atmosphère au sein du broyeur est composée à plus de 98 % d’argon. La réaction s’effectue à température ambiante à 140 rpm pendant 6 h pour synthétiser un hydroxyde double lamellaire de Co-Fe [129].

II.1.2.1. Paramètres de synthèse en milieu polyol

Nous avons ici poursuivi avec la méthode de chimie douce en milieu polyol bien qu’elle n’est encore jamais été appliquée au cobalt-fer. Le protocole général de synthèse est donné ci-dessous.

L’HDL-CoFe est obtenu en mélangeant des précurseurs de cobalt ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et fer (FeCl_3 .anhydre ou $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) avec des concentrations molaires totales comprises entre 0,2 et 0,5 mol.l⁻¹. Le rapport Fe/Co est compris entre 0,33 et 2 et le taux d’hydrolyse variant de 6,32 à 40 dans le DEG ou le 1,2-porpanediol. Le taux de basicité, défini par $n(\text{NaOH})/n(\text{M})$, est de 0 ou de 1. La solution est portée à une température comprise entre 120 et 170 °C pendant 2 heures avec une montée en température de 6 °C/min. Les mélanges sont ensuite refroidis jusqu’à température ambiante. Les gels d’HDL ont été séparés du liquide par centrifugation pendant 10 minutes à 6000 tr/min et lavés à l’éthanol et l’acétone. Ils sont ensuite séchés dans une étuve à 50 °C.

Chapitre IV – Synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires et réduction à basse température sous hydrogène

Tableau IV.5. : Tableau récapitulatif des différents paramètres de synthèse des échantillons

	Solva nt	T °C	Rapp ort Fe/N i	B	Taux d'hyd rolyse	[FeCl ₃]	[Fe(CH ₃ COO) ₂]]	[CoCl ₂)·6H ₂ O]	[Co(C H ₃ CO O) ₂ ·4H ₂ O]	[Na(CH ₃ C OO)] + [Na(CH ₃ C OO·4H ₂ O)]
A	1,2- propo anedi ol	170	2		6,32	0,1 M		0,05 M		0,25 M
B	1,2- propo anedi ol	120	2		6,32	0,1 M			0,05 M	0,3 M
C	DEG	120	0,33		40	0,05 M			0,15 M	0,15 M
D	DEG	120	0,33	1	40		0,125 M		0,375 M	
E	DEG	120	2	1	40		0,33 M		0,17 M	
F	DEG	130	0,33		40		0,05 M		0,15 M	
G	DEG	130	0,33	1	40		0,05 M		0,15 M	
H	DEG	130	0,5	1	40		0,08 M		0,16 M	

II.1.2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée sur les 8 échantillons obtenus (Figure IV.10.).

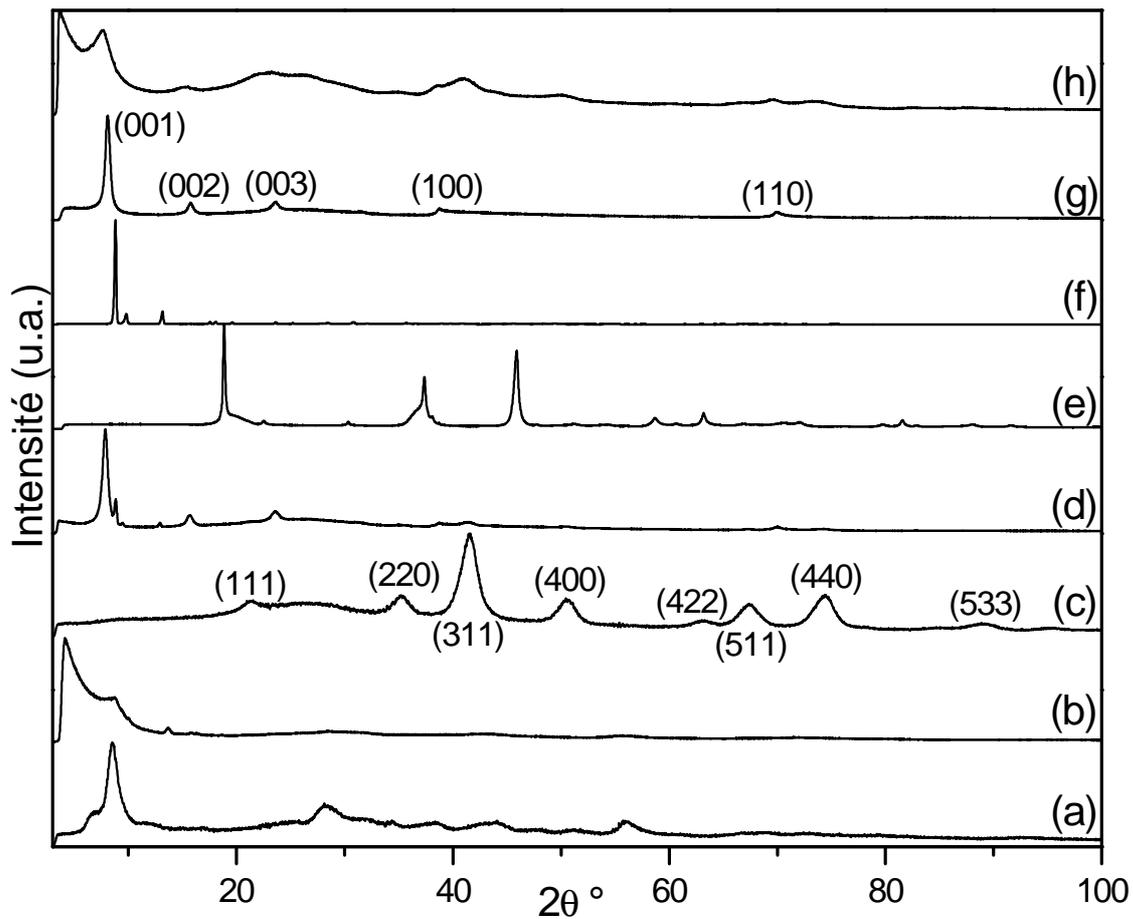


Figure IV.10. : Diffractogrammes de rayons X des échantillons (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G et (h) H

On remarque qu'un spinelle de cobalt-fer est obtenu dans le cas de la synthèse C. Uniquement la synthèse G mène à l'obtention de l'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer. Les distances inter-réticulaires pour cet échantillon ont été calculées à partir de l'Equation IV.1. et sont reportées dans le Tableau IV.6. Pour les synthèses A, B, C, D, E, F et H, la phase attendue n'est pas obtenue. En conservant tous les paramètres de synthèse constants sauf le taux de basicité (synthèses F et G), on remarque que l'hydroxyde double lamellaire est obtenu uniquement lorsque b est de 1.

Tableau IV.6. : Tableau des distances inter-réticulaires de l'échantillon G

(hkl)	(001)	(002)	(003)	(004)	(100)	(110)
d_{hkl} (Å)	12,7	6,6	4,4	3,3	2,7	1,6

Les valeurs des distances inter-réticulaires correspondent bien à celles des hydroxydes doubles lamellaires. Ces valeurs sont d'ailleurs très proches de celles des échantillons C et E de l'hydroxyde de nickel-fer. Les distances interlamellaires ($00l$) sont similaires puisque les anions d'intercalations sont, pour ces échantillons, des ions acétates.

II.1.2.3. Microscopie électronique à transmission

L'hydroxyde double lamellaire-Co-Fe-OAc présente une morphologie différente de son homologue au nickel discuté plus haut. On observe ici la présence de plaquettes de symétrie s'apparentant à une base hexagonale même si on observe aussi une texture filamentaire minoritaire rappelant celle de l'HDL-Ni-Fe. Cette morphologie semble être une caractéristique des hydroxydes lamellaires impliquant des ions cobalt. En effet ce type de morphologie a déjà été observé dans le cas d'un hydroxyde de cobalt de type α , ne présentant pas de désordre turbostatique, préparé par déposition cathodique à partir d'une solution de nitrate de cobalt [130] et pour le sel d'hydroxyde de cobalt SHL-Co-OAc obtenu par hydrolyse forcée en milieu polyol [15].

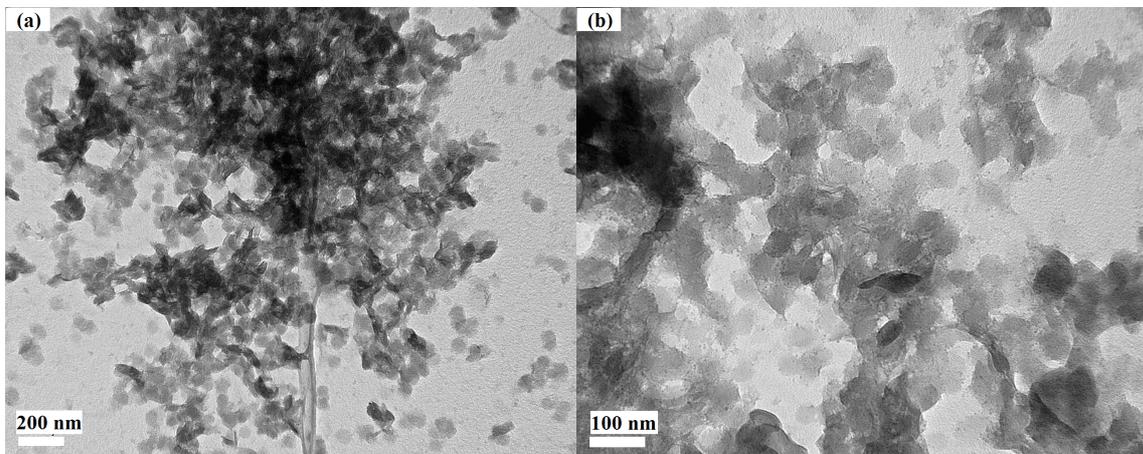


Figure IV.11. : Clichés MET de l'échantillon G

II.1.2.4. Composition de l'hydroxyde double lamellaire Co-Fe

De la même façon que pour l'HDL Ni-Fe, une analyse FTIR a été effectuée sur l'échantillon G dans le but de préciser la nature de l'anion A intercalé de la formule : $[M^{II}_{(1-x)}L^{III}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [A^{m-x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$.

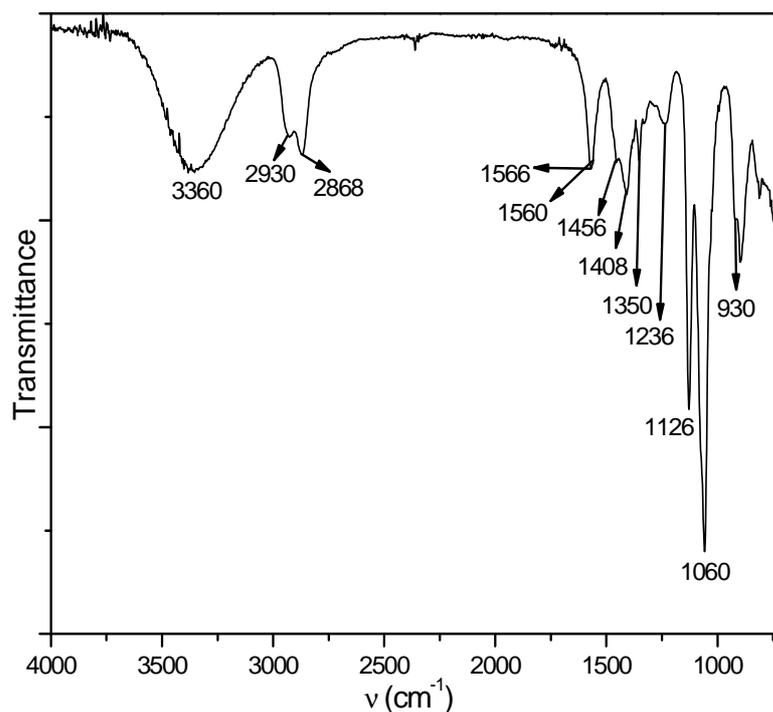


Figure IV.12. : Spectre d'absorption infrarouge de l'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer

On observe deux bandes à 1566 et à 1408 cm^{-1} qui s'expliquent par la présence des anions acétates. La présence de groupements hydroxyles liés est caractérisée par une large bande centrée aux alentours de 3500 cm^{-1} , ici elle est à 3360 cm^{-1} . Elle permet de mettre en évidence que les groupements hydroxyles constitutifs des feuillets sont engagés dans des liaisons hydrogène. Comme dans le cas de l'hydroxyde double lamellaire Ni-Fe, on observe ici des bandes intenses caractéristiques du polyol présent dans le gel (1236, 1126 et 1060 cm^{-1}).

Tableau IV.7. : Attribution des bandes de vibrations de l'hydroxyde double lamellaire Co-Fe

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution
3360	$\nu(\text{OH})$
2930	$\nu_1=\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2868	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1566	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$
1560	$\nu_{\text{as}}(\text{C=O}) (= \nu_8^*) + \delta(\text{H}_2\text{O})$
1456	$\nu_9 = \delta(\text{CH}_3)$
1408	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
1350	$\nu_2^* = \delta(\text{CH}_3)$
1236	$\tau(\text{CH}_2) + \gamma(\text{CH}_2)$ (DEG)
1126	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ (DEG)
1060	$\nu(\text{C-O})(\text{DEG}) + \nu_{14}^* = \rho_r(\text{CH}_3)$
930	$\nu_4^* = \nu(\text{C-C})$

Comme dans le cas du HDL Ni-Fe, l'étude infrarouge permet de confirmer la présence des anions acétates et l'existence de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles des feuillets et l'anion et l'eau intercalés dans l'espace inter-couche.

Par la suite, une étude ATG a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires que pour l'HDL Ni-Fe (montée en température de 5 °C/min sous air) afin de déterminer la quantité d'eau n de cet hydroxyde double lamellaire de Co-Fe.

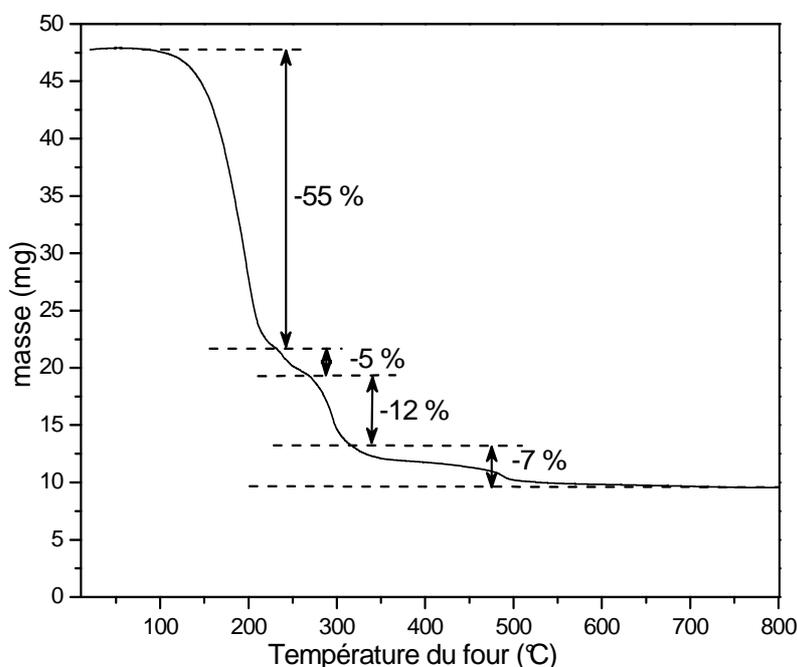


Figure IV.13. : ATG de l'hydroxyde double lamellaire Co-Fe

On observe sur cette figure quatre types de perte comme dans le cas de l'hydroxyde de Ni-Fe. La perte de masse la plus importante (55%) entre 100 et 200 °C peut correspondre à l'évaporation des molécules d'eau soit adsorbées soit intercalées entre les couches mais aussi au départ des molécules de polyol adsorbées. La deuxième perte de 12 % peut correspondre aux anions acétates intercalés entre les couches. La perte totale est très élevée et avoisine les 80 %. Le produit obtenu étant un gel, il n'a pas été possible, comme dans le cas du système Ni-Fe, d'accéder à la formule chimique du composé sans une analyse chimique complémentaire. Mais en supposant que le rapport Fe/Co reste identique à celui du mélange initial, la formule chimique de l'hydroxyde double lamellaire proposée serait la suivante $[\text{Co}^{\text{II}}_{0,75}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,25}(\text{OH})_2]^{0,25+} \cdot [(\text{CH}_3\text{COO})^{m-x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{0,25-}$.

II.1.2.5. Propriétés magnétiques de l'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer

Les mesures des susceptibilités ZFC/FC sous 400 Oe ainsi que les mesures des cycles d'hystérésis à 4 et 300 K ont été effectuées sur la phase d'hydroxyde double lamellaire de l'échantillon G.

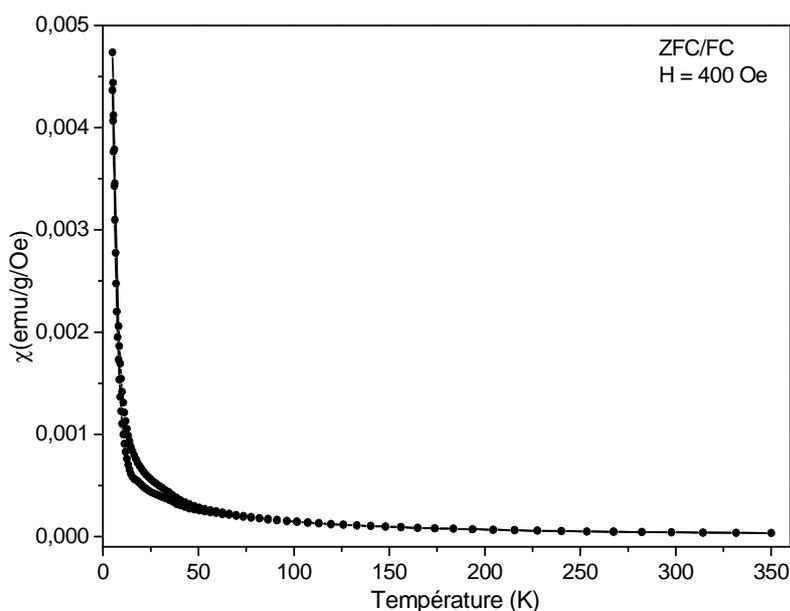


Figure IV.14. : Courbes ZFC/FC de l'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer sous 400 Oe

Contrairement à son homologue Ni-Fe, l'hydroxyde double lamellaire Co-Fe présente des susceptibilités ZFC et FC confondues jusqu' à 5 K, température limite de mesure. Au-dessus de cette température, l'hydroxyde présente donc un comportement paramagnétique.

L'inverse de la susceptibilité $1/\chi = f(T)$ est représentée Figure IV.15. $1/\chi$ suit une variation linéaire en fonction de la température pour des températures supérieures à 200 K.

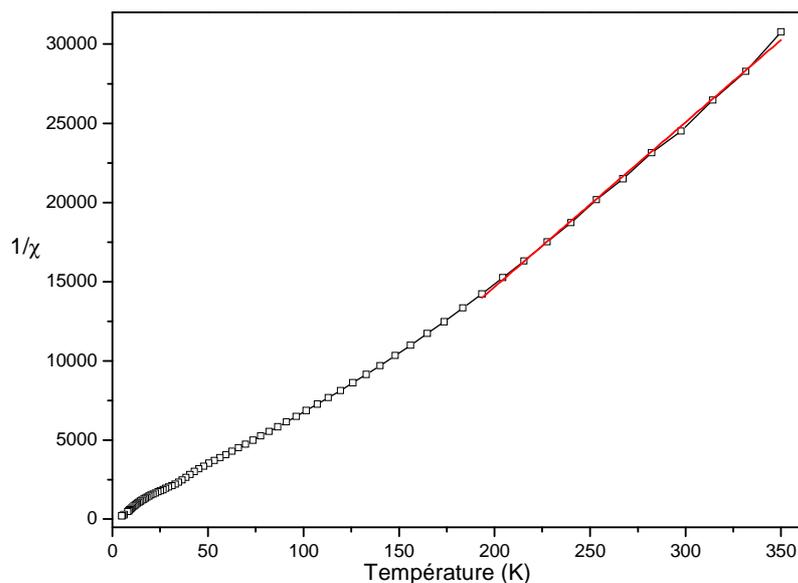


Figure IV.15. : Courbe $1/\chi$ de l'hydroxyde double lamellaire Co-Fe sous un champ magnétique de 400 Oe

En appliquant la loi de Curie-Weiss (Equation IV.2.), on obtient une constante de Weiss θ avoisinant 0 K et une constante de Curie C de $1,6 \cdot 10^{-4}$ emu*K/g. Là encore, comme pour l'hydroxyde Ni-Fe, la détermination de la constante de Curie ne permet pas d'accéder aux caractéristiques des cations magnétiques en l'absence de la formule chimique exacte du composé. La constante de Weiss proche de zéro indique que les interactions à courte distance en cations (dans les feuillets) sont globalement très faibles. Une étude comparative des différents systèmes reste à conduire pour discuter ce point.

Le comportement de l'aimantation en fonction du champ à 4 K et 300 K de l'hydroxyde de cobalt-fer est présenté Figure IV.16.

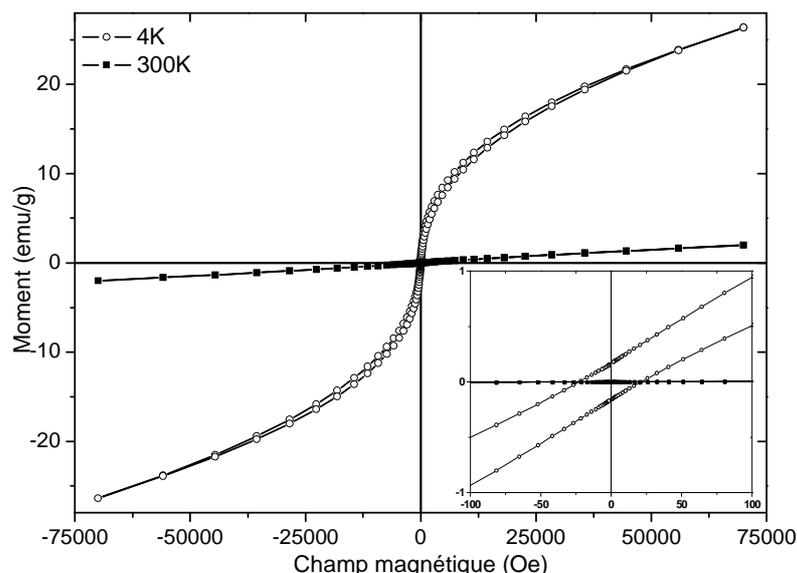


Figure IV.16. : Cycles d'hystérésis de l'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer à 4 et 300 K et en insert le zoom aux alentours de l'origine

On observe, sur ces cycles d'hystérésis, le caractère paramagnétique de l'échantillon à 300 K et un comportement type ferromagnétique à 4 K. Lors de ces mesures à 4 K, on remarque, comme pour le système HDL-Ni-Fe, que l'aimantation n'atteint pas la saturation même pour un champ de 70 kOe. Le comportement des hystérésis observé est cohérent avec les observations faites sur les ZFC/FC. L'échantillon présente des hystérésis très peu prononcés. Les valeurs des aimantations à saturation déduites de l'Equation IV.3, des aimantations rémanentes et des champs coercitifs sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.8. : Tableau récapitulatif grandeurs magnétiques caractéristiques de cet échantillon

T (K)	M^{70kOe} (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
4	25*	0,17	22
300	3*	0,001	27

* Aimantation non saturée sous 70 kOe

II.1.2.6. Conclusion intermédiaire

La synthèse de l'hydroxyde de cobalt-fer nécessite des paramètres de synthèses très précis. Ce composé a été uniquement obtenu dans le cas de la synthèse G. Les paramètres de synthèse sont : taux d'hydrolyse = 40, solvant = DEG, $C_m = 0,2$ M, $Fe/Co = 0,33$, $T = 130$ °C, $b = 1$ et $Fe(CH_3COO)$ et $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ comme précurseurs. Les distances inter-réticulaires obtenues pour cet échantillon sont semblables à celles obtenues pour l'hydroxyde double lamellaire de nickel-fer. L'hydroxyde double lamellaire CoFe possède un comportement magnétique différent de son homologue NiFe. Il est paramagnétique dans un large domaine de température et ne présente un comportement ferromagnétique qu'à une température très basse inférieure à 5 K. Les interactions

magnétiques intra-feuillets et celles inter-feuillets semblent plus faibles que celles observées pour le système HDL Ni-Fe.

II.1.3. Hydroxyde double lamellaire de fer

Aucune méthode de synthèse de l’hydroxyde de fer en milieu polyol n’a été référencée. Lors de ce travail, des essais ont été effectués à partir des résultats précédents sur les hydroxydes doubles lamellaires de cobalt-fer et de nickel-fer en milieu polyol.

II.1.3.1. Paramètres de synthèses en milieu polyol

Le protocole général de synthèse est similaire aux deux précédents.

Tableau IV.9. : Tableau récapitulatif des différents paramètres de synthèse des échantillons

	Solvant	T (°C)	B	Taux d’hydrolyse	[FeCl ₃]	[Fe(CH ₃ COO) ₂]	[Na(CH ₃ COO)] + [Na(CH ₃ COO.4H ₂ O)]
A	DEG	120		9,5	0,15 M		0,45 M
B	1,2-propanediol	120		40	0,20 M		0,60 M
C	DEG	160		9,5		0,20 M	
D	1,2-propanediol	130	1	40		0,20 M	

II.1.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée sur les échantillons A, C et D (Figure IV.17). La préparation B n’a donné lieu à aucune précipitation. Le mélange réactionnel reste entièrement à l’état liquide malgré un chauffage prolongé.

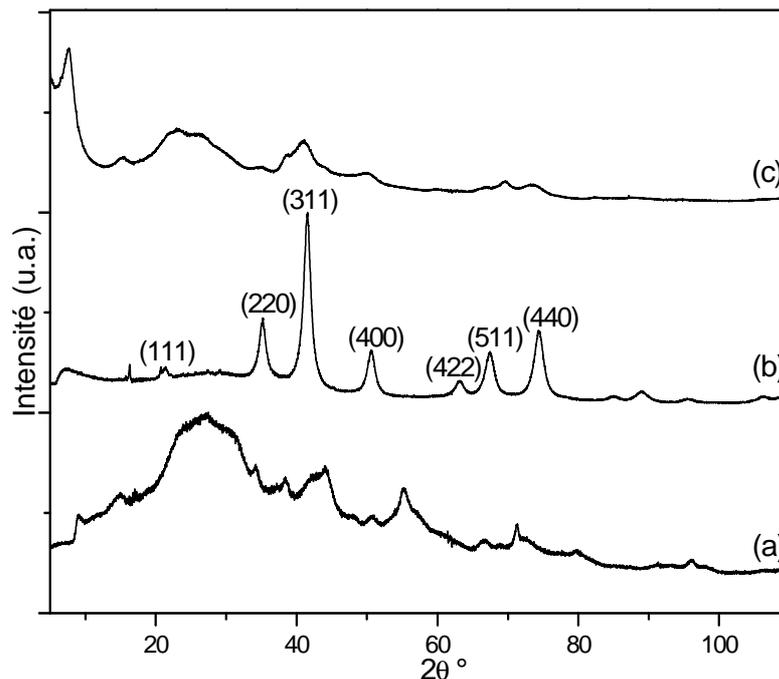


Figure IV.17. : Diffractogrammes de rayons X des échantillons (a) A, (b) C et (c) D

On remarque qu'aucun hydroxyde n'a été obtenu lors de ces synthèses. L'échantillon C présente les pics caractéristiques de la phase spinelle du fer.

II.1.3.3. Conclusion intermédiaire

Les hydroxydes doubles lamellaires à base de fer n'ont pas été obtenus en milieu polyol. Une méthode de coprécipitation, déjà bien connue en littérature [114], est alors sélectionnée pour synthétiser les hydroxydes de fer dans le but de les réduire par la suite.

II.2. Synthèse de l'hydroxyde double lamellaire de fer

La méthode utilisée pour synthétiser la rouille verte (HDL-Fe²⁺-Fe³⁺) est une méthode de coprécipitation, elle a été découverte par Drissi *et al.* en 1995 [114]. Cette méthode a été reprise maintes fois en raison de la multitude d'applications de ce matériau notamment dans l'environnement [131].

Le composé d'hydroxyde double lamellaire de fer a été synthétisé en mélangeant NaOH (0,30 mol/l) et FeSO₄·7H₂O dans 100 ml d'eau distillée selon la méthode de Drissi. Juste après précipitation, Na₂CO₃ a été ajouté. La température de réaction a été fixée à 25 °C. La solution a été mélangée à l'aide d'un barreau magnétique. La réaction a été menée en enregistrant les variations du pH et du potentiel dans la solution. La suspension a ensuite été filtrée sous flux d'azote pour limiter tout contact avec l'air, et le gel obtenu a été placé dans une boîte à gants sous argon.

La microscopie nous a permis de définir la phase qui compose l'échantillon obtenu. Des mesures magnétiques ont ensuite été effectuées.

II.2.1. Microscopie électronique à transmission et diffraction

Les clichés de microscopie électronique en transmission de l'échantillon sont présentés Figure IV.18.

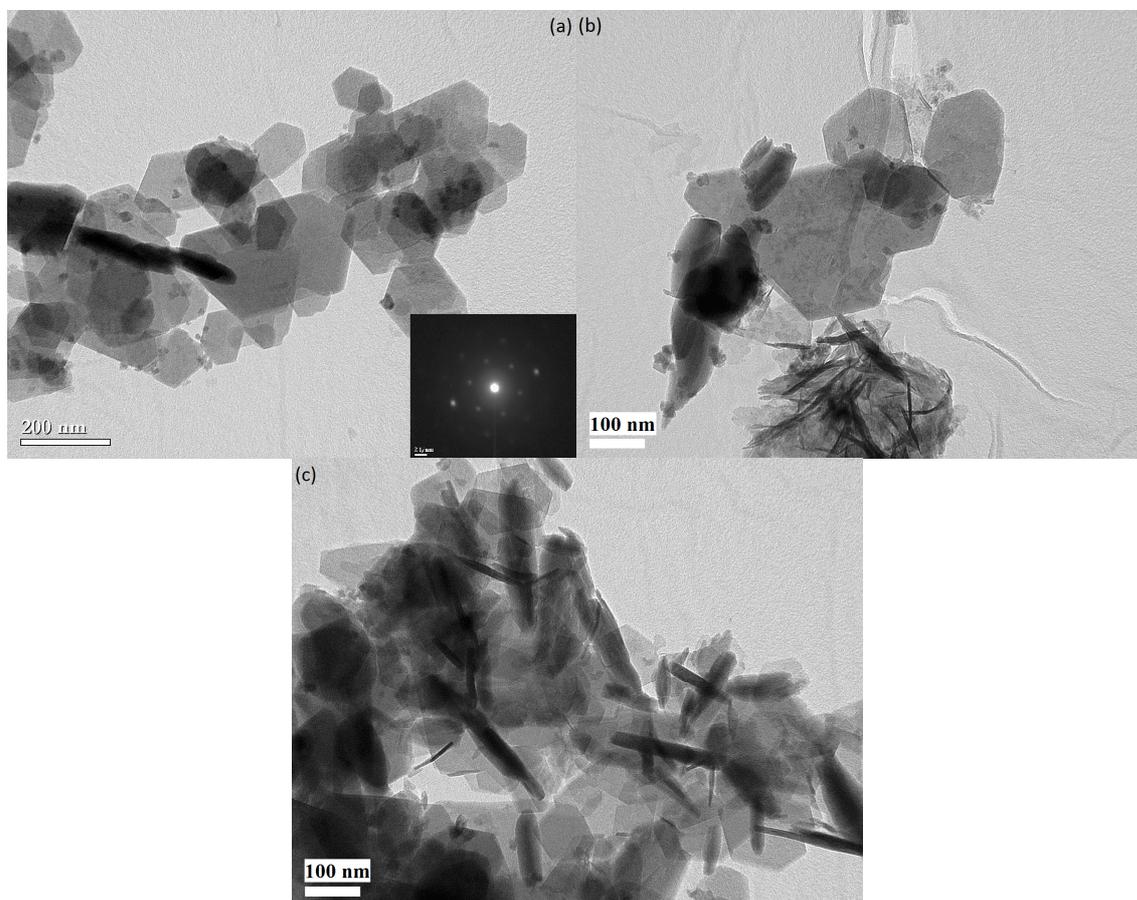


Figure IV.18. : Cliché MET et en insert, cliché de diffraction MET

Les clichés MET relatifs au HDL-Fe²⁺-Fe³⁺ présentent des plaquettes hexagonales ainsi que des éléments anisotropes, que l'on peut assimiler à des prismes hexagonaux sur la tranche. On remarque également l'existence de bâtonnets très fins rappelant les filaments observés dans le cas des HDL-Co-Fe et Ni-Fe discutés plus haut. Le cliché de diffraction MET des plaquettes présente une symétrie hexagonale caractéristique des hydroxydes doubles lamellaires à base d'ions ferreux et ferriques appelés « rouille verte » (ou « Green Rust » en anglais) GR1(CO₃²⁻) abondamment étudiés dans la littérature et plus particulièrement par le groupe de Nancy [114, 132-137].

L'échantillon s'oxydant rapidement à l'air, les petites particules observées, notamment sur la Figure IV.19, peuvent s'expliquer par une phase d'oxyde de fer. Cependant, la proportion reste faible car les analyses MET sont effectuées sous un vide secondaire.

Si les observations MET semblent indiquer que la phase obtenue correspond bien au HDL à base de fer II⁺ et fer III⁺ appelée « rouille verte », les analyses DRX révèlent principalement la présence d'une phase oxydée : la magnétite ou la maghémite de symétrie Fd-3m (Figure IV.19), en dépit des

précautions prises pour la confection des échantillons destinés à l'analyse des RX, cela peut s'expliquer par le fait que l'analyse par diffraction a lieu sous air.

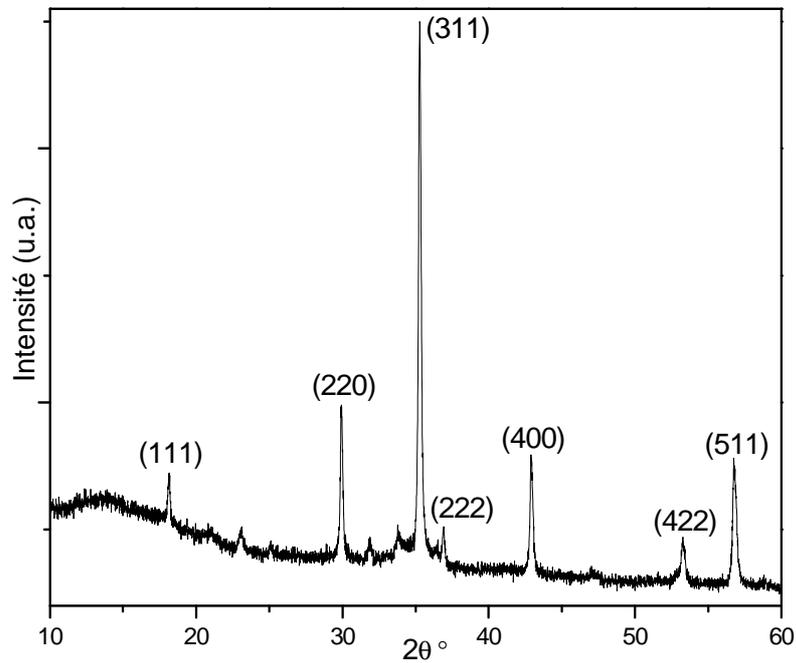


Figure IV.19. : Diffractogramme de rayons X de l'hydroxyde de fer

II.2.2. Propriétés magnétiques de l'hydroxyde double lamellaire de fer

La rouille verte a été placée dans une gélule et a été bloquée avec de l'époxy afin de faire les mesures magnétiques de cet échantillon. Au cours de cette manipulation l'échantillon a été mis au contact de l'air pendant quelques secondes. Les courbes ZFC/FC de l'hydroxyde mesurées sous 400 Oe sont présentées Figure IV.20.

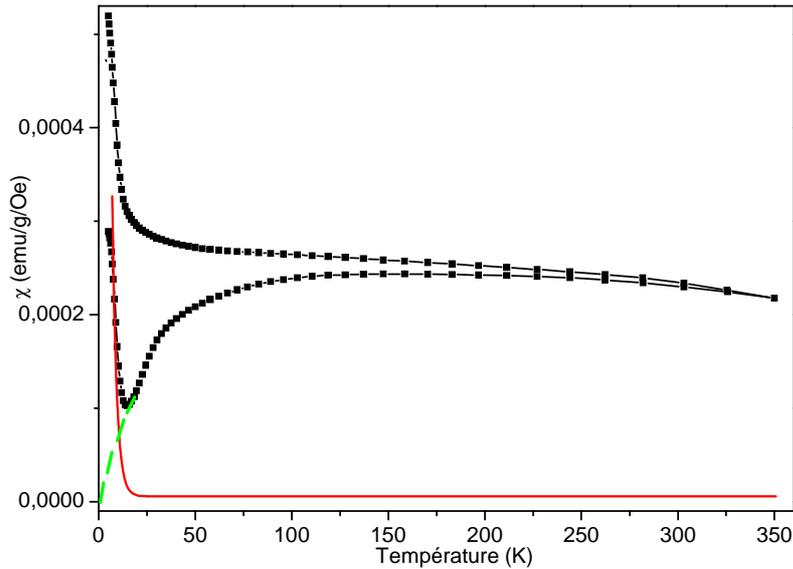


Figure IV.20. : Courbes ZFC/FC de l'hydroxyde de fer sous un champ magnétique de 400 Oe

On observe que ces courbes sont différentes de celles des hydroxydes doubles lamellaires Ni-Fe et Co-Fe. En effet, on remarque qu'il est possible de distinguer la présence de deux comportements magnétiques différents pour le même composé. À basse température ($4 < T < 15$ K), on observe un caractère paramagnétique rappelant celui du HDL Co-Fe, dont le comportement est simulé par la courbe rouge. Puis, à plus haute température ($T > 15$ K), la susceptibilité magnétique mesurée présente un comportement en température (ZFC/FC) de type ferromagnétique avec une température critique élevée proche de la température ambiante (courbe simulée en pointillés colorés). Comme indiqué sur le diffractogramme, l'échantillon s'oxyde très rapidement lorsqu'il rentre en contact avec l'air et ceci nous laisse envisager, dans le cas de l'échantillon ici caractérisé, la présence de toutes petites particules d'oxydes de fer (maghémite ou magnétite de taille nanométrique) et/ou d'une fine couche d'oxyde. Panda *et al.* [83] ont aussi obtenu une température de transition supérieure à la température ambiante (840 K) pour des particules de Fe_3O_4 de 12,4 nm.

Ceci est confirmé par les cycles d'hystérésis représentés à la Figure IV.21.

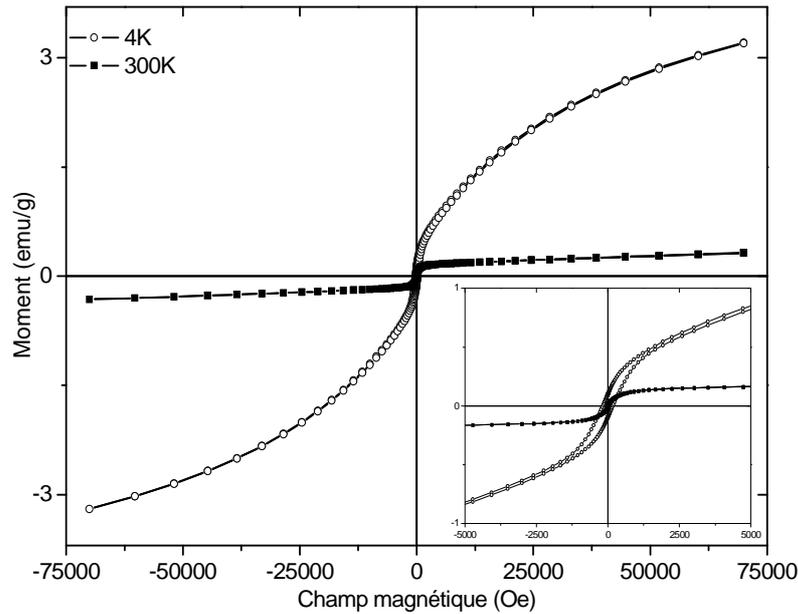


Figure IV.21. : Cycles d'hystérésis de l'hydroxyde de fer à 4 et 300 K et en insert le zoom aux alentours de l'origine

Il est important de souligner que dans ce cas nous ne pouvons pas estimer la taille et/ou l'épaisseur de l'oxyde dont le comportement magnétique est bien présent dans nos caractérisations structurales et magnétiques puisque les températures critiques et les aimantations à saturation des oxydes de fer connus, comme par exemple la magnétite, varient drastiquement pour des faibles variations de la taille [83, 138, 139]. Cependant, comme nous l'expliquons dans la suite, les résultats disponibles dans la littérature nous permettent de rendre compte des comportements observés dans les Figure IV.20 et Figure IV.21.

Pour des particules de Fe_3O_4 de 12,4 nm de diamètre, Panda *et al.* [83] ont observé une température de Curie supérieure à la température ambiante (840 K). Ces auteurs montrent donc la possibilité d'un comportement plutôt ferrimagnétique sur la gamme de température sondée ici, pour des nanoparticules pour lesquelles les interactions dipolaires détermineraient leurs propriétés magnétiques au dépend du comportement superparamagnétique (cycles d'hystérésis ouverts à T ambiante et pour toute $T < T_C$). Au contraire, Parvin *et al.* reportent pour des nanoparticules de même composition (Fe_3O_4) et de taille de 4 nm environ, une température de blocage de 20 K et donc des cycles d'hystérésis fermés pour $T > T_b$ avec une aimantation à saturation qui diminue jusqu'à 10 emu/g [10, 139]. En essayant d'estimer donc le pourcentage d'oxyde présent dans notre échantillon par une simple loi de proportion massique sur les aimantations à saturation, comme déjà proposé dans le chapitre III de ce manuscrit, nous commettrions une erreur trop importante sur la valeur de l'aimantation à saturation de l'oxyde.

D'autre part nous observons dans la Figure IV.22 que les cycles ne sont pas saturés sous un champ maximal appliqué de 70 kOe (Equation IV.3. [97]) : nous estimons une aimantation à saturation à 4 K

de 5 emu/g, ce qui est plus faible que la valeur attendue pour des nanoparticules d’oxydes de fer bien cristallisées. En revanche, on remarque une ouverture de nos cycles de 180 Oe à 4 K et 30 Oe à 300 K. En effet, ces valeurs de champs coercitifs sont voisines de celles trouvées dans le Chapitre III de ce travail pour l’oxyde Fe_3O_4 synthétisé, qui sont de 110 Oe à 10 K et 40 Oe à 300 K et aussi aux coercitifs observés pour le même oxyde dans la littérature [10, 138-140].

Nos résultats magnétiques, en fort accord avec nos caractérisations structurales effectuées par diffraction des rayons X montrent donc l’impossibilité de s’affranchir de l’oxydation de l’hydroxyde de fer dans des conditions standard de manipulations à l’air. Nos expériences montrent que même un temps très court de contact avec l’air change drastiquement les propriétés magnétiques de l’hydroxyde.

II.3. La réduction des hydroxydes en métaux et alliages

Les hydroxydes doubles lamellaires de nickel-fer, cobalt-fer et fer ont ensuite été réduits dans un four sous flux continu d’hydrogène en suivant la technique de réduction précédemment utilisée au chapitre III. 200 mg de chaque gel ont été introduits dans le four dans une nacelle en céramique. Les températures de palier varient de 300 à 600 °C pendant des temps de 3 à 12 heures. Les poudres obtenues ont ensuite été collectées dans une boîte à gants sous argon.

II.3.1. Réduction de l’hydroxyde double lamellaire de nickel-fer

La réduction de l’hydroxyde double lamellaire de nickel-fer a été effectuée sous flux d’hydrogène à 300 °C pendant 6 et 12 heures et à 400 °C pendant 6 heures. La réduction de 12 heures est effectuée en deux étapes : tout d’abord, on effectue un premier traitement thermique de 6 heures, puis après refroidissement sous H_2 , les poudres sont de nouveau broyées afin d’optimiser la réactivité de surface puis elles sont réduites à nouveau pour 6 heures. Les diffractogrammes des rayons X obtenus pour ces échantillons sont présentés à la Figure IV.22.a.

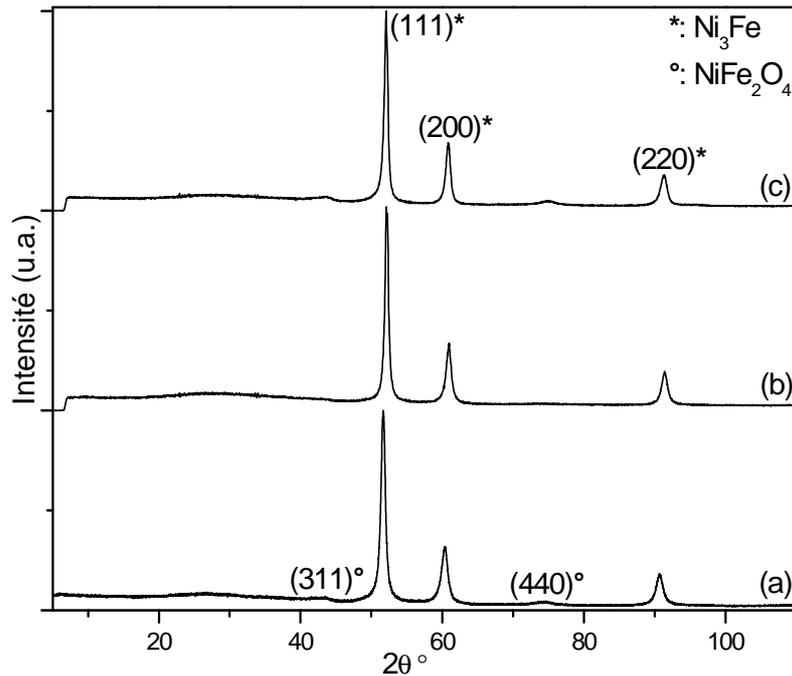


Figure IV.22.a : Diffractogrammes de rayons X des réduits pendant (a) 6 h à 300 °C, (b) 12 h à 300 °C et (c) 6 h à 400 °C

On observe sur les trois diagrammes des pics intenses correspondant à l'alliage de composition définie Ni_3Fe de symétrie cubique (groupe d'espace Fm-3m). On remarque cependant la présence du spinelle nickel-fer (NiFe_2O_4) dans des proportions massiques relativement faibles (7-13 %) dans les échantillons (a) et (c). Il semble donc que les conditions optimales pour l'obtention de l'alliage pur sont une température de 300 °C et une durée de 12 h.

Le paramètre de maille de l'échantillon réduit pendant 12 h à 300 °C obtenu par affinement Rietveld (Figure IV.22.b) est égal à 3,548(1) Å. Le paramètre de maille pour une solution solide doit vérifier la loi de Vegard:

$$\bar{a} = a_{\text{Ni}}(1-x) + a_{\text{Fe}}(x) \quad \text{Équation IV.4.}$$

$a_{\text{Ni}} = 3,5238 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS n°00-004-0850) et $a_{\text{Fe}} = 3,6544 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS n°03-065-9094) ce qui donne un paramètre a moyen de 3,5564 Å proche de la valeur observée.

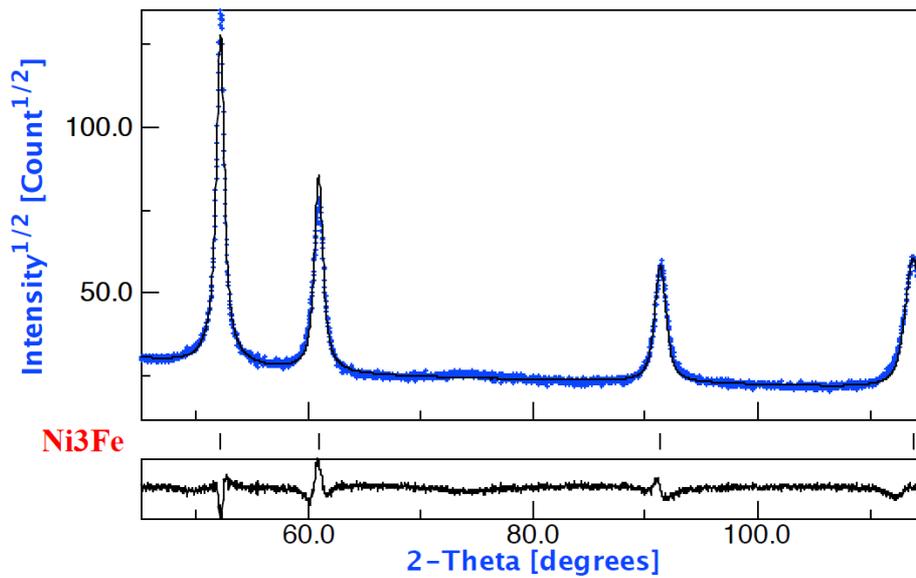


Figure IV.22.b : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'échantillon réduit pendant 12 h à 300 °C

Nous pouvons donc en conclure que la phase Ni₃Fe obtenue est une solution solide. La taille des cristallites la plus faible (de 22 ± 2 nm), calculée à partir des diffractogrammes, est obtenue pour la réduction à la plus basse température (300°C) et avec le temps de réduction le plus court (6 h). Une élévation de la température ou un temps plus long de recuit ne semble cependant pas augmenter de façon significative la taille des cristallites puisqu'on obtient une taille de 33 ± 1 nm et 32 ± 1 nm pour les recuits à 300°C 12 h et 400 °C 6 h respectivement.

Les observations MET montrent que l'alliage Ni₃Fe se présente sous forme de nanoparticules sphériques plus ou moins agglomérées (Figure IV.23). Les tailles des particules sont de l'ordre de 30 nm ce qui est proche de la taille des cristallites.

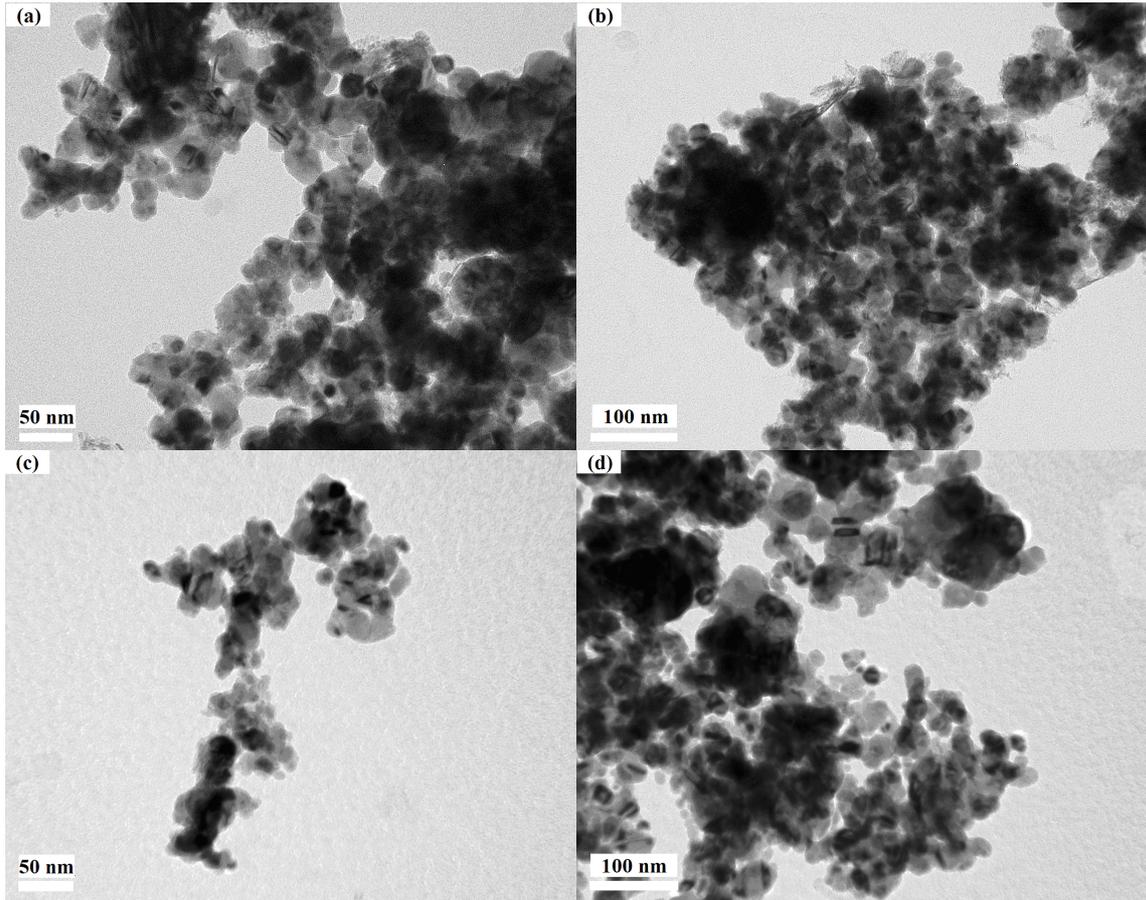


Figure IV.23. : Clichés MET de (a) et (b) l'alliage réduit à 300 °C pendant 6 h et de (c) et (d) l'alliage réduit à 300 °C pendant 12 h

Une analyse EFTEM a été effectuée à l'aide du MET sur l'échantillon réduit pendant 6 heures à 300 °C (Figure IV.24).

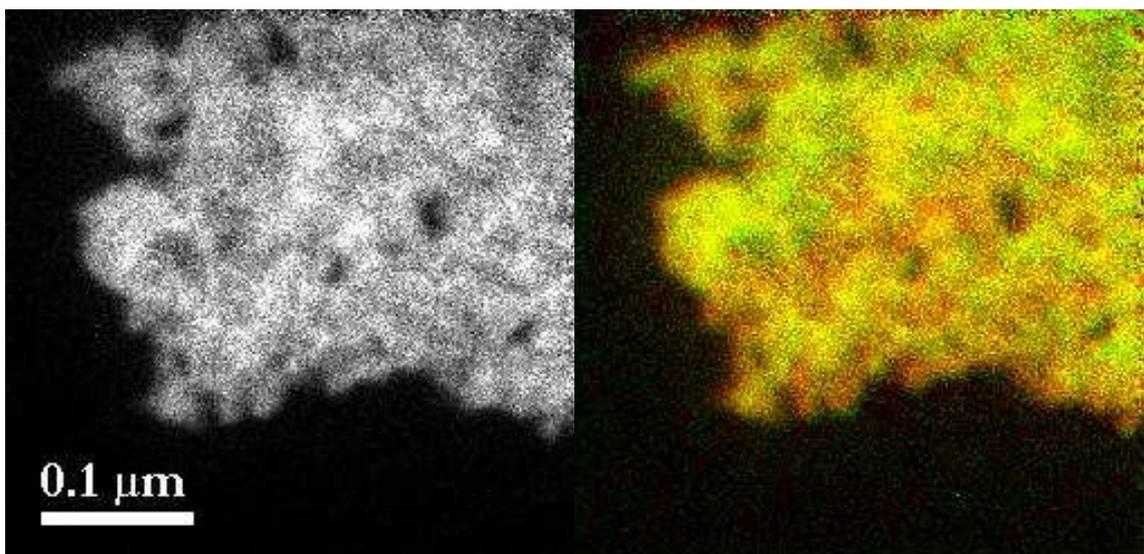


Figure IV.24. : (a) Cliché MET de l'échantillon réduit à 300 °C pendant 6 h et (b) son analyse EFTEM, en rouge le nickel et en vert le fer

On remarque que les deux éléments chimiques (Ni et Fe) sont répartis de façon assez homogène au sein de l'échantillon, le nickel (en rouge sur la Figure IV.24) étant tout de même plus présent ce qui est en accord avec la proportion de nickel/fer dans l'alliage

II.3.1.1. Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur l'échantillon présentant uniquement l'alliage métallique Ni₃Fe (réduit pendant 12 heures à 300 °C). Les courbes ZFC/FC effectuées sous 400 Oe et les cycles d'hystérésis à 10 et 300 K sont présentés Figure IV.25 et Figure IV.26.

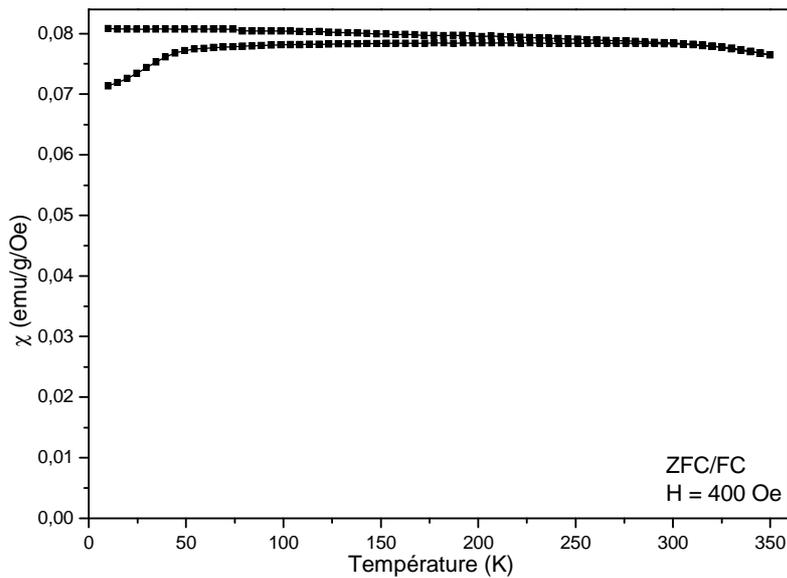


Figure IV.25. : Courbes ZFC/FC sous 400 Oe de l'échantillon réduit 12 h à 300 °C

La taille des particules monocristallines de Ni₃Fe de cet échantillon (environ 30 nm) est inférieure à la taille critique des monodomains du nickel (55 nm) [108] mais elle est supérieure à celle du fer (14 nm) [70]. On observe, à la Figure IV.26., une faible irréversibilité dans le comportement de la susceptibilité magnétique ZFC/FC. Ce type de comportement pourrait être caractéristique d'un système ferromagnétique doux mais aussi d'un système superparamagnétique avec une température de blocage très élevée ($T_b > 300$ K). Dans notre cas, le comportement à basse T de la susceptibilité mesurée en refroidissant sans champ (ZFC) diffère très peu (10 %) du comportement mesuré sous champ (FC), ce qui suggère un comportement ferromagnétique doux pour toute la gamme de température mesurée. Dans le cas d'un comportement superparamagnétique, nous nous attendrions à une variation plus importante (>40 %) de l'aimantation. La température critique semble donc être très élevée (le comportement ZFC et FC commence à coïncider au-delà de la température ambiante). Nous rappelons ici que des températures de Curie de 728 K et 873 K ont déjà été observées respectivement pour des nano-alliages de 20 nm de Ni₇₀Fe₃₀. [141] et pour un alliage de Ni₃Fe d'environ 10 nm [142].

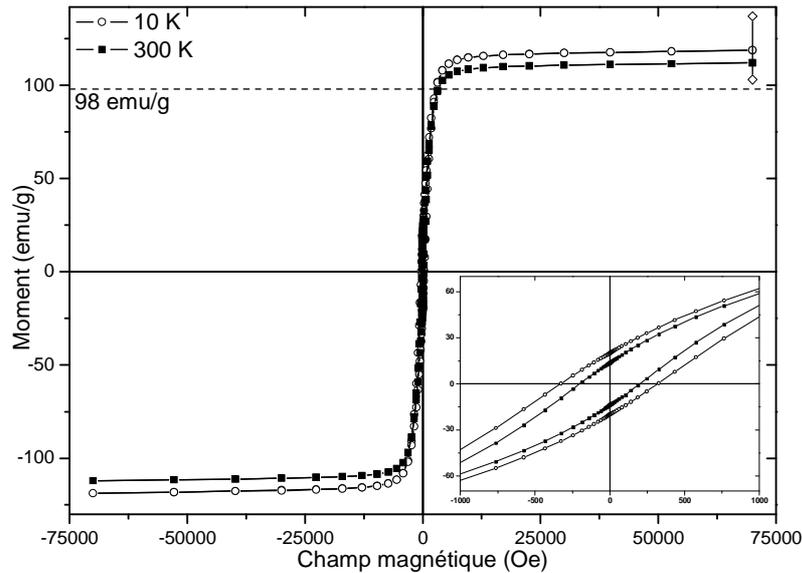


Figure IV.26. : Cycles d'hystérésis à 10 et 300 K de l'échantillon réduit 12 h à 300 °C et en insert le zoom aux alentours de l'origine

Tableau IV.8. : Tableau récapitulatif des grandeurs magnétiques caractéristiques de cet échantillon

Température de mesure (K)	M^{70kOe} (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
10	120	20	330
300	112	14	200

Le cycle d'hystérésis à 10 K présente une aimantation à saturation de 120 emu/g. Dans le travail de thèse de F. Popa [142], une aimantation à saturation de 114 emu/g est obtenue à température ambiante pour l'alliage Ni_3Fe avec une taille comprise entre 30 et 40 nm (très proche de la taille des particules ici obtenue) ce qui confirme la valeur obtenue dans les mêmes conditions de température et que nous reportons dans le Tableau IV.8. Les cycles d'hystérésis restent ouverts dans la gamme de température étudiée (voir Tableau IV.8), ce qui confirme le comportement ferromagnétique doux de l'alliage ici obtenu.

II.3.1.2. Conclusion intermédiaire

La réduction de l'HDL-NiFe sous flux d'hydrogène pendant 12 heures à 300 °C mène à l'obtention d'une phase pure Ni_3Fe cubique avec pour groupe d'espace $Fm-3m$ et un paramètre de maille de 3,548(1) Å, ce qui correspond à la fiche JCPDS n°00-038-0419. La taille des cristallites calculée à l'aide du diffractogramme est de 33 ± 1 nm et la taille des particules déterminée par analyse des images MET est de 30 nm. Il semble donc que les particules obtenues sont monocristallines. L'étude EFTEM montre qu'il y a une répartition homogène des éléments nickel et fer au sein des particules. Les mesures magnétiques montrent que les nanoparticules Ni_3Fe possèdent un comportement ferromagnétique doux en accord avec la littérature

II.3.2. Réduction de l'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer

II.3.2.1. Influence de la température de réduction

L'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer a été réduit pendant 6 heures à 300, 400 et 500 °C. Les diffractogrammes des différentes phases obtenues sont présentés à la Figure IV.27.

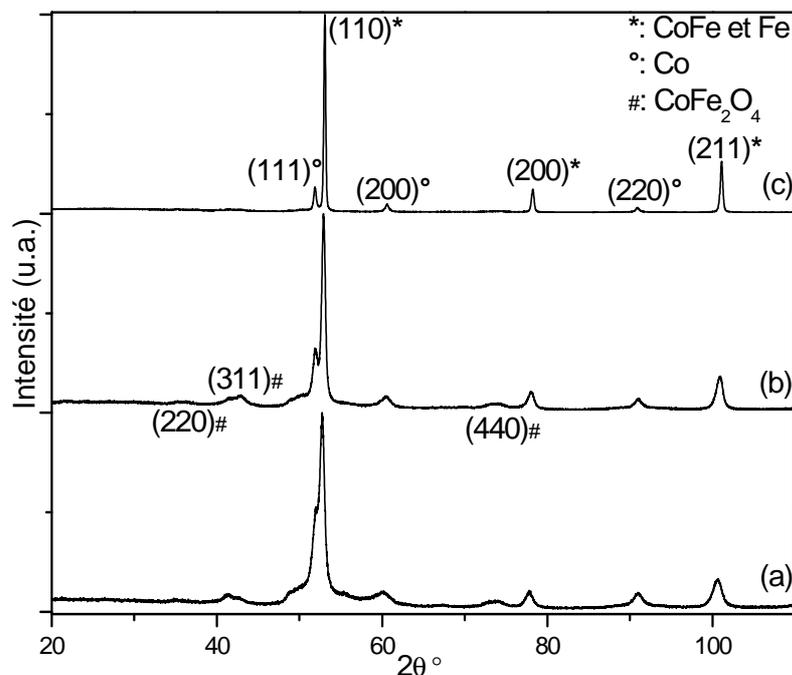


Figure IV.27.a : Diffractogrammes de rayons X des réduits pendant 6 h à (a) 300 °C, (b) 400 °C et (c) 500 °C

Dans le cas des réductions à 300 et à 400 °C, on obtient le diffractogramme des phases CoFe_2O_4 , Co (cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) et CoFe (cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) ou Fe (cubique $\text{Im}\bar{3}\text{m}$). Par DRX, il n'est pas possible de différencier les phases CoFe et Fe car leurs paramètres de maille sont très proches : 2,857 Å pour CoFe (fiche JCPDS n°00-044-1433) et 2,866 Å pour Fe (fiche JCPDS n°00-006-0696) et les pics (100), (111) et (210) de la phase CoFe ont une intensité relative < 1 . Chiriac *et al.* [24] ont aussi observé uniquement les pics (110), (200) et (211) pour la phase $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$.

Même un traitement thermique à 500 °C d'une durée de 6 h ne permet pas une réduction totale de l'hydroxyde. Il subsiste environ 6% d'oxyde CoFe_2O_4 qui semble se former lors du traitement de l'hydroxyde LDH-Co-Fe. On obtient alors un mélange de cobalt, de CoFe (ou Fe) et du spinelle CoFe_2O_4 avec respectivement les pourcentages massiques 18, 75,5 et 6,5. Cela permet de déduire un pourcentage de 60 % en Co et de 40 % en Fe alors que le mélange initial correspondait à 75% Co et 25 % Fe. Par analyse des DRX, il est possible de montrer que les cristallites de cobalt ont un diamètre moyen de 52 nm et ceux de CoFe (ou Fe) un diamètre de 165 nm pour cet échantillon. Les paramètres de maille déduits du diagramme de diffraction par la méthode Rietveld sont : 3,549(1) Å pour le cobalt,

2,837(1) Å pour CoFe (ou Fe) et 8,404(4) Å pour le spinelle (Figure IV.27.b). Ces valeurs sont similaires à celles données dans les fiches JCPDS n°00-015-0806 pour le cobalt (3,54 Å) et JCPDS n°00-044-01433 pour le cobalt-fer ou n°00-006-0696 pour le fer et JCPDS n°00-022-1086 pour CoFe_2O_4 .

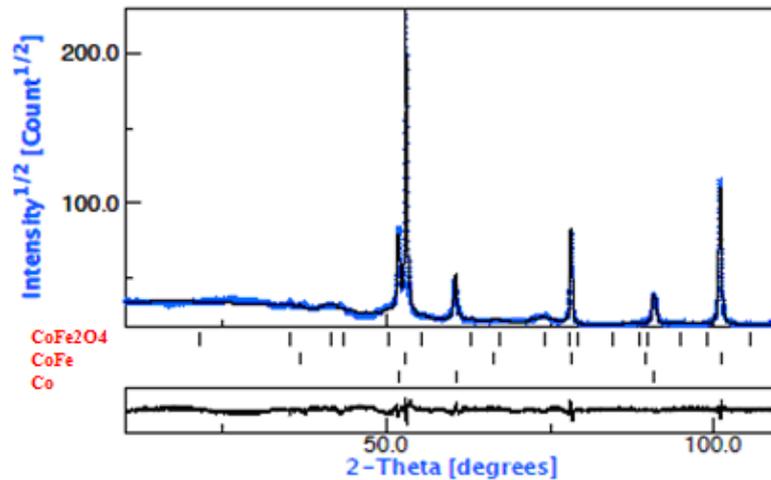


Figure IV.27.b. : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'échantillon réduit 6 h à 500 °C

Des analyses EFTEM (Figure IV.28) ont été réalisées à l'aide du MET sur l'échantillon recuit à 500 °C pendant 6 heures. On observe, sur cette analyse, la superposition des éléments cobalt et fer sur les particules de tailles importantes (jaune-orange). En revanche, les particules de plus petite taille semblent être composées soit de fer (en vert) soit de cobalt (en rouge) uniquement. L'analyse EFTEM vient compléter les analyses DRX et montre que l'échantillon réduit correspond à un mélange de Co, de Fe, de l'alliage CoFe et du spinelle CoFe_2O_4 en faible proportion.

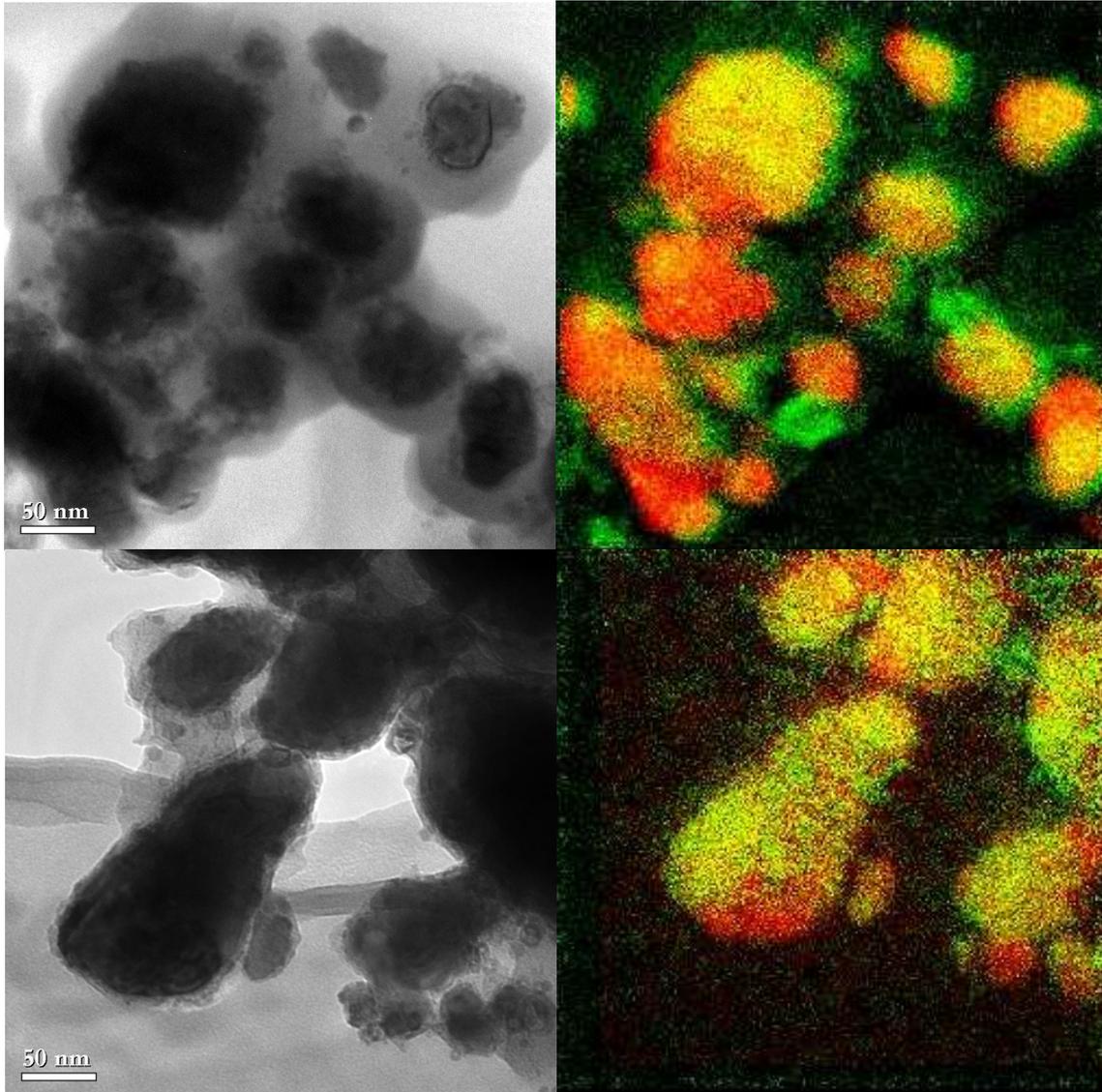


Figure IV.28. : Clichés MET et leurs analyses EFTEM correspondantes de l'échantillon réduit à 500 °C pendant 6 h (en vert : Fe, en rouge : Co)

A la lumière des analyses DRX, des observations EFTEM et MET on peut proposer une attribution des tailles aux différents composés observés : la taille la plus faible, environ 10 nm, peut correspondre au spinelle n'ayant pas encore été réduit ou à des particules de Co et CoFe (comme on le verra grâce aux mesures magnétiques), la taille d'environ 60 nm correspondrait aux nanoparticules de cobalt et de fer et, enfin, la taille d'environ 160 nm et plus correspondrait à l'alliage CoFe. L'analyse EFTEM montre également que le fer se trouve aussi à la surface des particules de l'alliage CoFe.

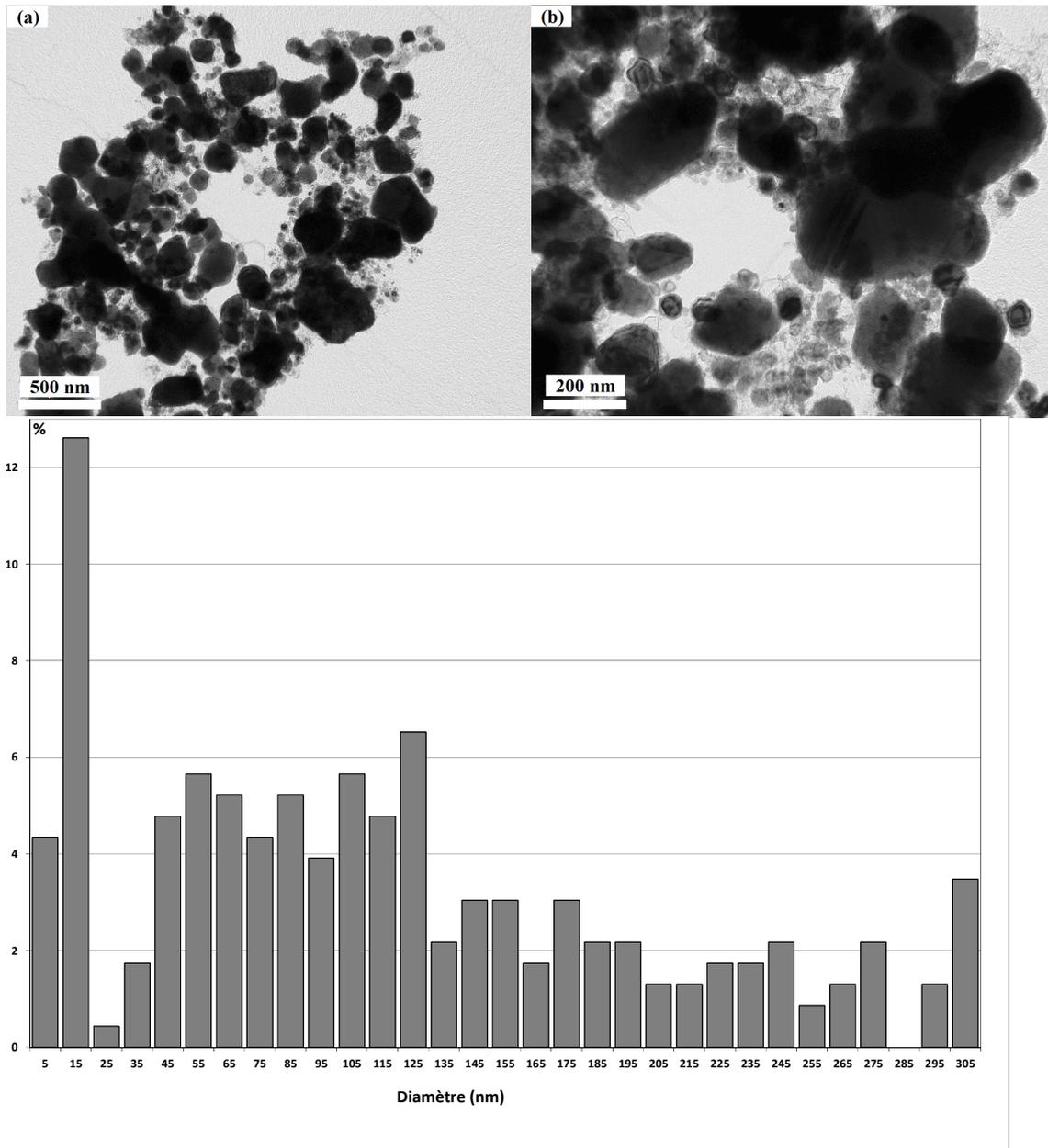


Figure IV.29. : Clichés MET de l'échantillon réduit à 500 °C pendant 6 heures et histogramme de la distribution en taille

Il apparaît que la dispersion des diamètres des particules de cet échantillon est très large.

II.3.2.2. Influence du temps de recuit

L'hydroxyde a été réduit sous H_2 à une température palier de 300 °C pendant 6 h et 12 h. La réduction de 12 h est effectuée en deux étapes : tout d'abord, on effectue une première réduction de 6 heures, puis après refroidissement sous H_2 suivi d'un broyage d'homogénéisation les poudres sont de nouveau réduites pour 6 h.

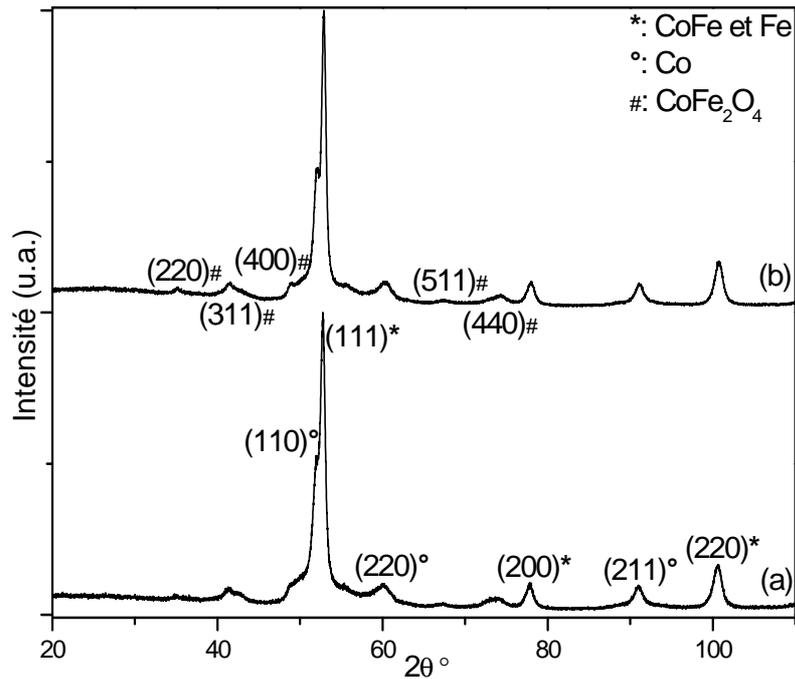


Figure IV.30. : Diffractogrammes de rayons X des réduits à 300 °C pendant (a) 6 h et (b) 6 h + 6 h

Dans les deux types de réduction, on obtient les phases CoFe_2O_4 , Co et CoFe (ou Fe comme vu auparavant). On remarque que lorsque le temps de recuit est plus long, le pourcentage massique d'oxyde diminue de 28 % à 25 %. La taille des cristallites n'augmente que légèrement lors du deuxième recuit, la taille des particules de Co passe de 6 à 8 nm et celle de CoFe (ou Fe) de 20 à 22 nm entre la réduction de 6 h et celle de 12 h.

II.3.2.3. Propriétés magnétiques

L'échantillon d'hydroxyde double lamellaire de cobalt-fer réduit à 500 °C est caractérisé magnétiquement par des mesures des susceptibilités ZFC/FC sous 400 Oe et des cycles d'hystérésis à 10 et 300 K.

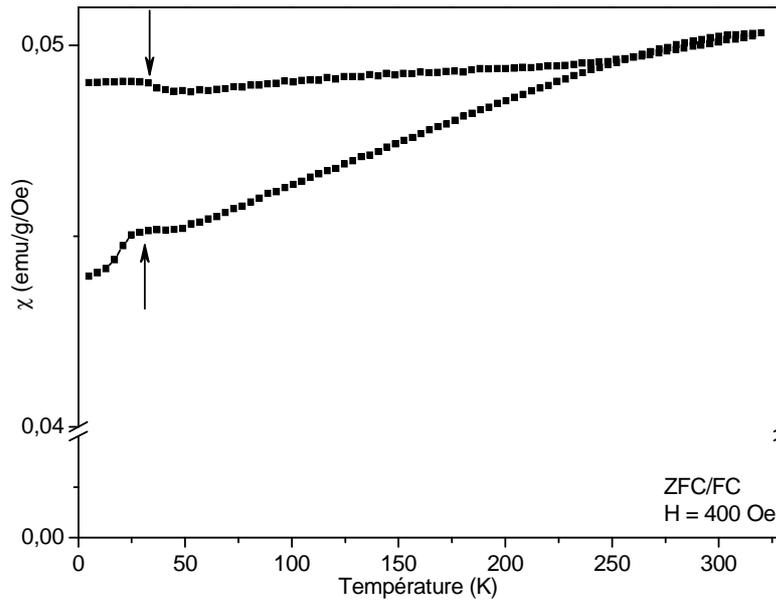


Figure IV.31. : Courbes ZFC/FC sous 400 Oe de l'échantillon réduit à 500 °C pendant 6 h

Les courbes ZFC/FC sont caractéristiques d'un caractère ferromagnétique (comme déjà discuté pour l'alliage Ni/Fe) avec une température critique supérieure à 300 K. Cependant, ce composé présente une anomalie (un saut) sur la susceptibilité magnétique (ZFC et FC) aux alentours de 30 K. Cette anomalie a déjà été observée dans des nano-poudres présentant des populations de nanoparticules avec des tailles moyennes très différentes, le saut à basse température pouvant être dû à la présence d'une température de blocage pour des tailles plus petites que la taille critique du composé. Dans notre système, comme observé dans les paragraphes précédents, la dispersion en taille est très importante et la statistique sur les images MET montre bien un pic de la distribution aux alentours de 10-15 nm à côté de nanoparticules avec un diamètre plutôt de la centaine des nanomètres. L'anomalie observée nous fait donc penser à une population de particules de taille très faible dont la température de blocage est attendue pour environ 30 K. La distribution en taille montre effectivement une taille d'environ 15 nm (Figure IV.29 et Figure IV.32). Comme discuté plus haut ces nanoparticules peuvent correspondre au spinelle CoFe_2O_4 ou aux métaux Co et CoFe. Afin de répondre à cette question, nous avons effectué des mesures de susceptibilité alternative à basse température (Figure IV.33).

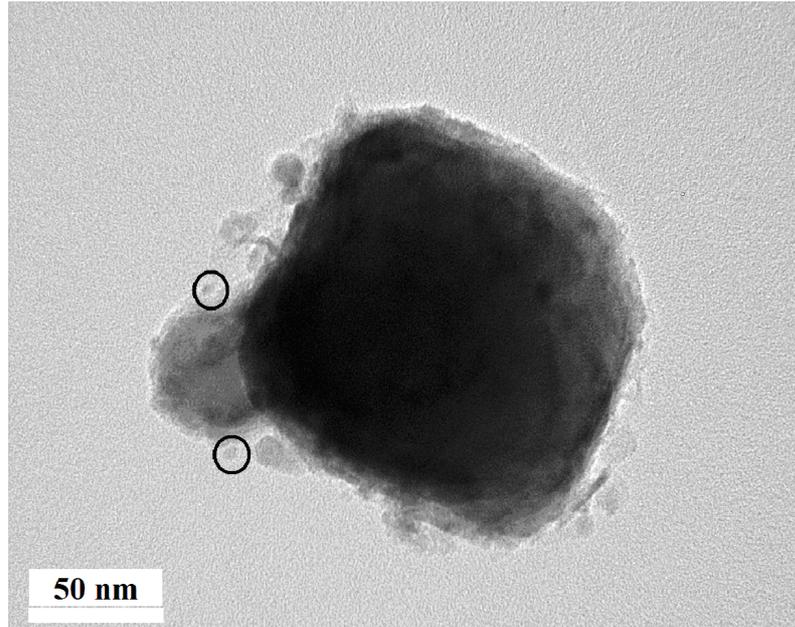


Figure IV.32. : Cliché MET de l'échantillon réduit à 500 °C pendant 6 h présentant de très petites particules.

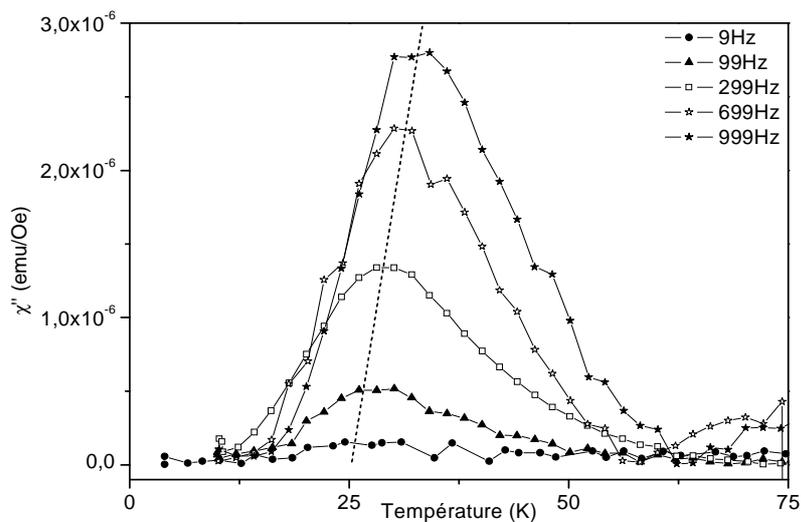


Figure IV.33. : Courbes de χ'' en fonction de la température à différentes fréquences

On constate que la température de blocage dépend de la fréquence de mesure : elle augmente quand cette fréquence augmente. Ce type de comportement en fonction de la fréquence (donc du temps de mesure), est typique d'une transition superparamagnétique. La température à laquelle les particules se bloquent dépend du temps de mesure. En étudiant la dépendance en temps de la température de blocage et à l'aide de l'équation bien connue de Néel Brown [143] :

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + Ea/(k_B T_b) \quad \text{Équation IV.5.}$$

il est possible en analysant l'évolution de $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T_b$ (avec $\tau = 1/\omega$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) (Figure IV.34) d'obtenir l'énergie d'anisotropie des nanoparticules bloquées en dessous de la T_b .

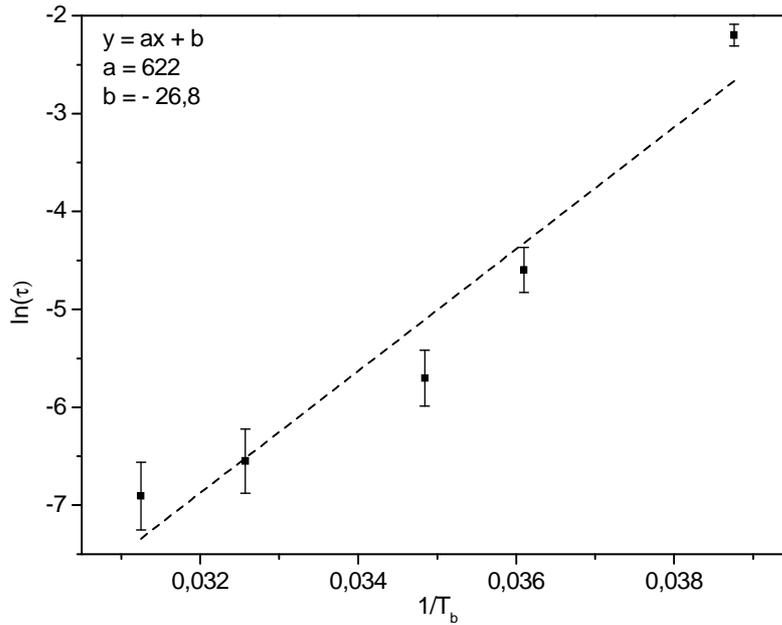


Figure IV.34. : Droite de $\ln(\tau)=1/T_b$

A partir de cette analyse (Figure IV.34), nous trouvons une fréquence τ_0 de $5,11 \cdot 10^{-12}$ s. Cette valeur est en accord avec les τ_0 référencés dans la littérature pour des particules de taille nanométrique [97]. À l'aide de l'Equation IV.5, nous en déduisons l'énergie $E_a = K_a \cdot V = 622 k_B$, avec $K_{a(\text{Co}(\text{cfc}))} = 6,6 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, $K_{a(\text{CoFe})} = 2 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, $K_{a(\text{CoFe}_2\text{O}_4)} = 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ et nous obtenons alors des tailles de particule de 3,1 nm (Co(cfc)), de 5,9 nm (CoFe) et de 6 nm (CoFe₂O₄).

Au vu de ces calculs, il n'est pas possible de trancher entre les différentes hypothèses sur la nature des nanoparticules manifestant un caractère superparamagnétique avec une température de blocage de 30 K donnant lieu à l'anomalie observée dans le comportement de la susceptibilité magnétique mesurée. Cependant, nous soulignons ici que des observations expérimentales d'une température de blocage de 30 K pour des nanoparticules de Co d'environ 3,1 nm de diamètre ont déjà été reportées dans la littérature [20]. Une population de nanoparticules de cette taille est aussi observée dans nos images MET.

En conclusion, nos mesures sont cohérentes avec la présence d'une population de nanoparticules très grandes ($t >$ taille critique) ayant une température critique élevée et une population de nanoparticules très petites ($t <$ taille critique) ayant une température de blocage de 30 K.

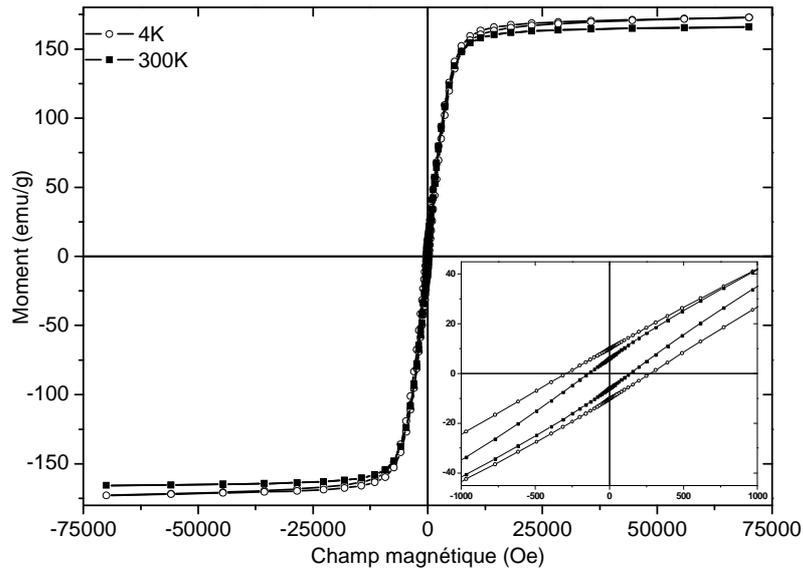


Figure IV.35. : Cycles d'hystérésis à 10 et 300 K de l'échantillon réduit à 500 °C pendant 6 h et en insert le zoom autour de l'origine

Tableau IV.93. : Tableau récapitulatif des grandeurs magnétiques caractéristiques de cet échantillon

	M^{70kOe} (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
4 K	173	10	290
300 K	166	6	140

L'aimantation à saturation de l'échantillon est de 173 emu/g à 4 K. Sachant que nous sommes dans des proportions globales de 75 % de Co et 25 % de Fe et que l'aimantation à saturation du cobalt massif est de 162 emu/g et celle du fer massif de 220 emu/g, l'aimantation attendue de l'échantillon à 4 K est de 177 emu/g valeur très proche de la valeur expérimentale obtenue. Le champ coercitif à 300 K (140 Oe) est proche de celui obtenu par Kalyan Kamal *et al.* (109 Oe) pour des particules de cobalt pur de 35 nm [46]. Nous rappelons ici que cette valeur est significativement plus faible que celle obtenue dans le Chapitre III pour les particules de $CoFe_2$ de 63,9(8) nm où elle était de 760 Oe à 380 K. La diminution du champ coercitif avec l'augmentation de la taille de nanoparticules et la diminution de leur constante d'anisotropie (avec l'augmentation du pourcentage de phase cfc au dépend de la phase hcp), est un phénomène déjà observé dans les nanoparticules à base de Co [46], ce qui peut expliquer la diminution observée ici. Li *et al.* [104] ont déjà reporté de champs coercitifs de 500 à 1400 Oe pour des particules d'alliage $Co_{1-x}Fe_x$ (x allant de 1 à 0) de tailles comprises entre 10 et 100 nm. Encore une fois, les faibles champs coercitifs et le faible ratio de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation peuvent s'expliquer par la présence de fortes interactions dipolaires entre nanoparticules qui détermineraient le comportement ferromagnétique doux de l'ensemble des agrégats.

II.3.2.4. Conclusion intermédiaire

L'HDL de cobalt-fer est réduit, à 500 °C pendant 6 h, en une solution solide avec un pourcentage massique de 18 % en Co cubique avec pour groupe d'espace Fm-3m et paramètre de maille de 3,549(1) Å (JCPDS n°00-015-0806) et 75,5 % en CoFe avec pour groupe d'espace Im-3m et paramètre de maille 2,837(1) Å (JCPDS n°01-071-7171). Les cristallites de cobalt ont un diamètre moyen de 52 nm et ceux de cobalt-fer de 165 nm.

L'échantillon présente un caractère ferromagnétique avec une température de blocage supérieure à 300 K. Le saut à 30 K sur les courbes ZFC/FC provient de la température de blocage de nanoparticules superparamagnétiques de taille très faible. Après corrélation des clichés MET et des mesures de susceptibilité magnétique, ces nanoparticules peuvent correspondre au Co (cfc) [20], à l'alliage CoFe et/ou au spinelle CoFe_2O_4 .

II.3.3. Réduction de l'hydroxyde double lamellaire de fer

L'hydroxyde de fer obtenu est réduit sous hydrogène à des températures variant de 300 à 600 °C et des temps de 6 à 16 heures.

II.3.3.1. Influence de la température

L'hydroxyde a été réduit sous hydrogène pendant 6 heures à des températures de 300, 400, 500 et 600 °C (Figure IV.36).

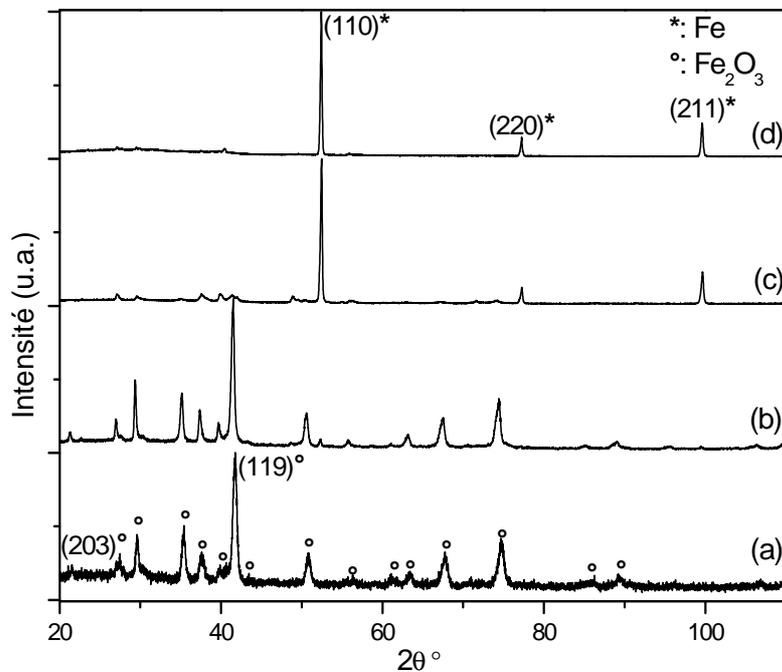


Figure IV.36. : Diffractogrammes de rayons X des réductions pendant 6 h à (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C et (d) 600 °C

Pour l'échantillon réduit à 300 °C, on observe uniquement la phase maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cubique avec pour groupe d'espace $P4_232$ (208) et pour paramètre de maille 8,349(1) Å (fiche JCPDS n°00-024-0081). Lorsque la température de réduction augmente, la proportion massique de la phase cubique $\text{Im}3m$ du fer augmente jusqu'à atteindre 96 % pour l'échantillon réduit à 600 °C.

II.3.3.2. Influence du temps

II.3.3.2.1. À 300 °C

Pour ces réductions, la température a été fixée à 300 °C et le temps de recuit varie entre 6 heures, 10 heures (6 + 4 h) et 16 heures (6 + 4 + 6 h). Lors des recuits en plusieurs étapes, les poudres sont refroidies sous hydrogène puis subissent un broyage d'homogénéisation avant d'être calcinées à nouveau dans le four à 300 °C sous flux d'hydrogène.

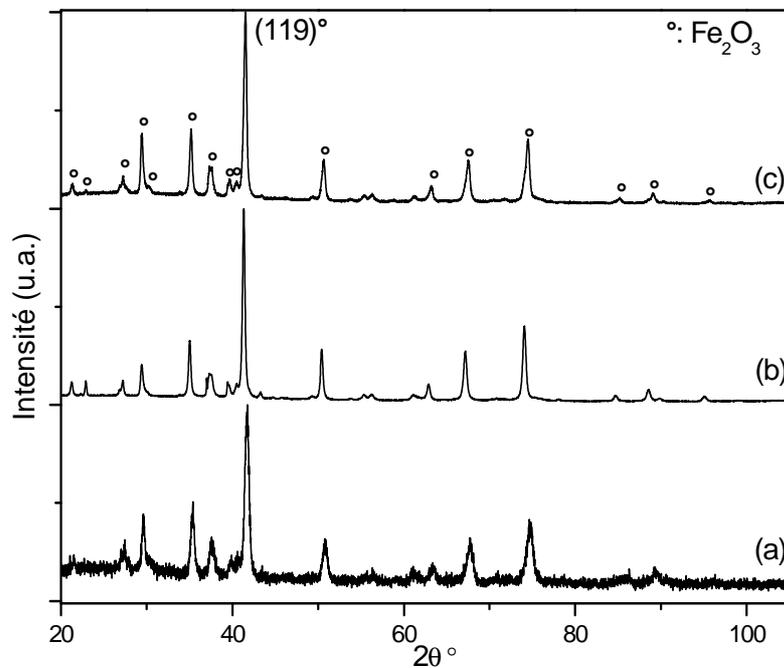


Figure IV.37. : Diffractogrammes de rayons X des réduits à 300 °C pendant (a) 6 h, (b) 6 + 4 h et (c) 6 + 4 + 6 h

Dans les trois types de réduction, nous observons uniquement l'oxyde de fer cubique avec pour groupe d'espace $P4_232$. On peut alors conclure qu'il existe une barrière énergétique thermique à dépasser pour obtenir du fer pur. Dans ce cas-là, le temps ne semble pas avoir une influence significative sur le taux de réduction.

II.3.3.2.2. À 600 °C

L'influence du temps de recuit a aussi été étudiée à 600 °C. Des réductions pendant 6 heures et 12 heures (6 + 6 h) sont comparées.

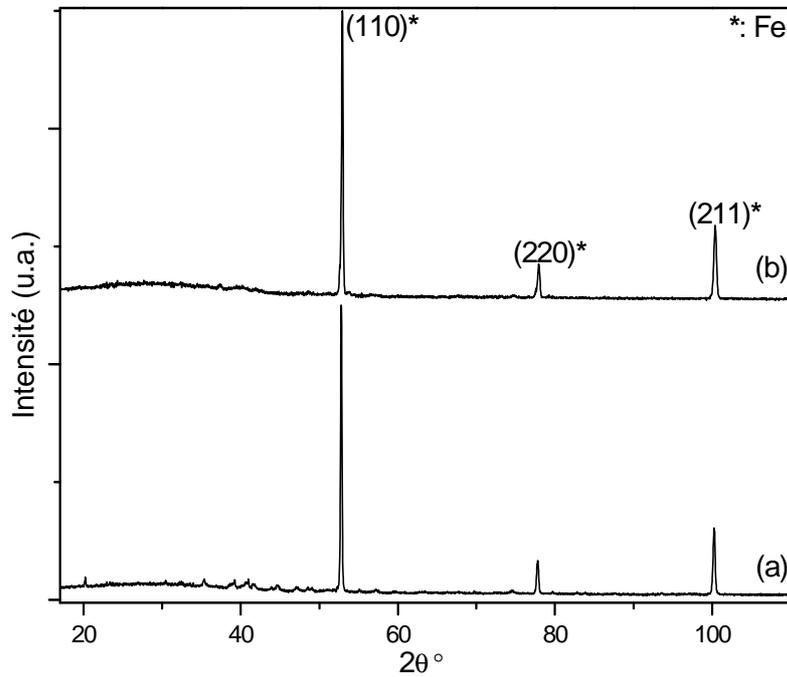


Figure IV.38.a. : Diffractogrammes de rayons X des réduits à 600 °C pendant (a) 6 h et (b) 6 h + 6 h

Pour le recuit de 6 heures, on observe la présence d'oxyde de fer et de fer sur le diffractogramme. En revanche, pour le recuit de 12 heures, uniquement la phase du fer avec pour paramètre de maille 2,861(1) (Figure IV.38.b) Å est observée. La taille des cristallites déduite des DRX ici est de 3 µm.

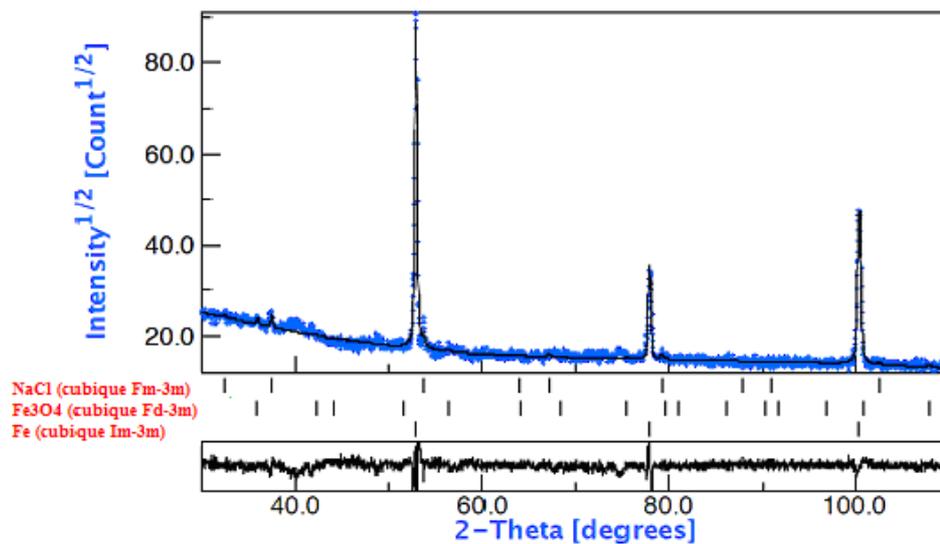


Figure IV.38.b. : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'échantillon réduit pendant 12 h à 600 °C

II.3.3.3. Propriétés magnétiques

Les courbes ZFC/FC sous 400 Oe et les cycles d'hystérésis à 10 et 300 K de l'échantillon réduit pendant 12 heures à 600 °C ont été réalisés (Figure IV.39 et Figure IV.40).

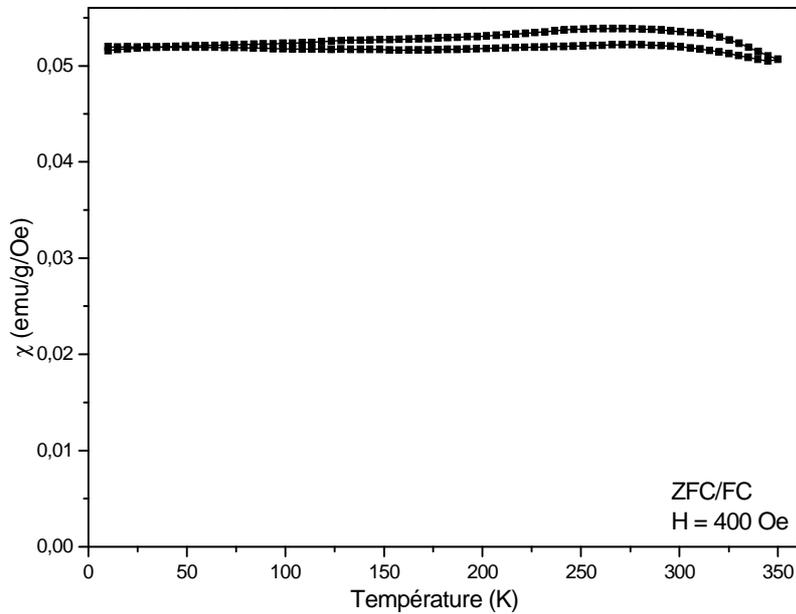


Figure IV.39. : Courbes ZFC/FC sous 400 Oe de l'échantillon réduit 12 h à 600 °C

Au vu de la taille des cristallites de l'échantillon et de l'allure des courbes ZFC/FC qui présentent un hystérésis faible de l'aimantation, on peut en conclure que cet échantillon est ferromagnétique, ce qui est en accord avec la phase pur de Fe et la taille micrométrique des cristallites déduite par l'analyse du diffractogramme RX. Les courbes $M(H)$ (Figure IV.40), confirment le caractère ferromagnétique de l'échantillon obtenu. L'aimantation à saturation de 150 emu/g à 10 K est, en revanche, inférieure à celle du matériau massif (220 emu/g à 4 K).

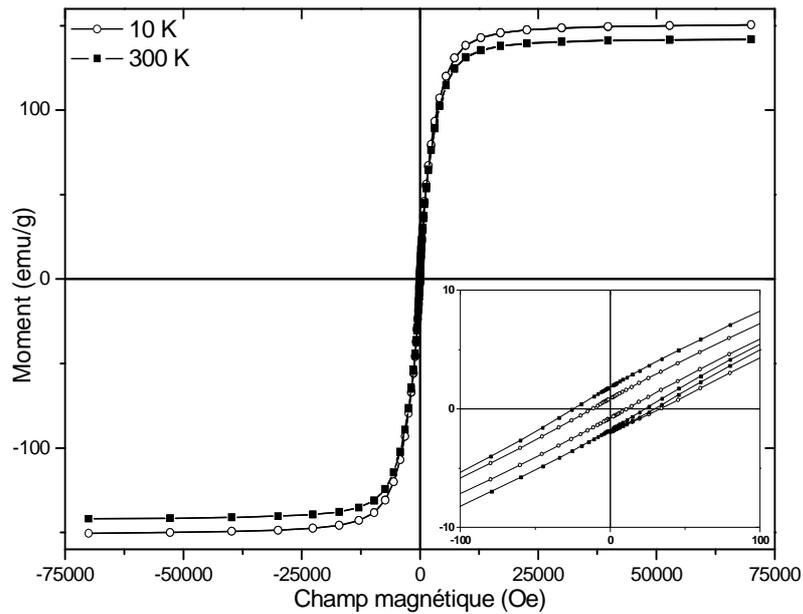


Figure IV.40. : Cycles d’hystérésis à 10 et 300 K de l’échantillon réduit 12 h à 600 °C et en insert le zoom aux alentours de l’origine

Tableau IV.10. : Tableau récapitulatif des grandeurs magnétiques caractéristiques de l’échantillon

Température (K)	M^{70kOe} (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
10	150	1	12
300	141	2	24

Dans le cas des objets submicrométriques à base de fer, il a été démontré [144] que la morphologie et la taille des objets ont une influence sur le degré de l’oxydation du matériau. L’épaisseur de la coquille et/ou la taille des particules d’oxydes formées, varient en fonction de la géométrie et la taille des systèmes de fer synthétisés au départ. Ceci peut rendre très difficile la détection de l’oxyde par diffraction X dans certains cas [10] et pourrait expliquer pourquoi dans notre cas les mesures magnétiques ne sont pas en adéquation avec les analyses DRX qui ne montrent pas la présence d’oxyde. Les effets dramatiques sur les propriétés magnétiques et notamment l’aimantation à saturation, dus à l’oxydation superficielle d’un métal ferromagnétique en contact avec l’air, ont été largement observés dans la littérature. Ceci explique le comportement observé dans nos cycles d’hystérésis. Comme pour l’hydroxyde de départ, la manipulation de ces composés doit s’effectuer sous atmosphère inerte. Un temps très court de contact avec l’air est suffisant pour entraîner l’oxydation des particules métalliques en surface, ce qui induit une détérioration du comportement magnétique (diminution de l’aimantation à saturation). Par ailleurs, la couche d’oxyde formée est généralement amorphe et donc difficile à détecter par diffraction des rayons X.

II.3.3.4. Conclusion intermédiaire

Dans le cas de l'hydroxyde de fer, la réduction n'a été totale qu'après un traitement thermique de 12 heures à 600 °C. Les particules obtenues présentent une taille de cristallite de 3 µm et un groupe d'espace Im-3m avec pour paramètre de maille 2,861(1) Å. Cet échantillon est ferromagnétique.

III. Conclusion

Les hydroxydes doubles lamellaires de nickel-fer et cobalt-fer ont été élaborés par hydrolyse forcée en milieu polyol. Ces hydroxydes sont paramagnétiques au-dessus d'une température de blocage de quelques Kelvins sous 400 Oe. Le caractère ferromagnétique de ces échantillons en dessous de cette température de blocage résulte d'une contribution ferromagnétique inter-plan et ferro ou ferrimagnétique intra-plan. L'hydroxyde de fer a été obtenu par une méthode de coprécipitation. L'exposition à l'air libre de cet échantillon conduit à son oxydation spontanée et donc à la formation d'oxyde de fer. Cet échantillon est paramagnétique à 300 K et présente un caractère ferromagnétique en raison de la présence de l'hydroxyde de fer et de l'oxyde de fer à 4 K.

Ces échantillons ont ensuite été réduits à différentes températures durant différents temps. Lors de ces réductions, les hydroxydes perdent leur forme et sont transformés en particules d'oxydes ou de métaux de morphologie équiaxiale.

La réduction de l'hydroxyde de nickel-fer à 300 °C pendant 12 heures conduit à l'alliage pur Ni₃Fe sous forme de nanoparticules de 33 nm de diamètre présentant un caractère ferromagnétique doux.

A l'inverse, la réduction de l'hydroxyde de cobalt-fer à 500 °C pendant 6 heures conduit à un mélange de cobalt (18 %), de cobalt-fer (75,5 %) avec un résidu de CoFe₂O₄ (6,5 %). L'oxyde est sans doute formé comme produit intermédiaire. Les cristallites de Co ont un diamètre moyen de 52 nm et celles de CoFe de 165 nm. L'échantillon présente un caractère ferromagnétique au-dessus d'une température de blocage supérieure à 300 K.

Dans le cas de la réduction de l'PHDL-Fe²⁺-Fe³⁺, nous avons pu obtenir une phase métallique pure après un réduct à 600 °C pendant 12 heures. Les cristallites de fer ont une taille de 3 μm et présentent un caractère ferromagnétique.

CHAPITRE V

SYNTHESE DE MATERIAUX ANISOTROPES EN MILIEU

POLYOL SOUS CHAMP MAGNETIQUE ET LEUR

REDUCTION SOUS HYDROGENE

Sommaire

I. INTRODUCTION.....	138
II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	139
II.1. Synthèse des systèmes anisotropes en milieu polyol.....	139
II.1.1. Synthèse à base de Co/Fe.....	139
II.1.1.1. Influence du temps.....	139
II.1.1.1.1. Sous un champ de 500 Oe.....	139
II.1.1.1.2. Sous un champ de 10000 Oe.....	143
II.1.1.2. Influence du champ magnétique appliqué.....	149
II.1.1.3. Influence du réacteur ouvert ou fermé.....	152
II.1.1.4. Influence du champ magnétique lors du refroidissement.....	153
II.1.1.5. Influence de l'ajout de matière.....	155
II.1.1.6. Influence des solvants.....	157
II.1.1.7. Influence du temps et du champ magnétique dans le butanediol.....	163
II.1.1.8. Etudes morphologiques : MET haute résolution, EDS, EFTEM, et diffraction MET.....	165
II.1.1.8.1. Analyse dispersive en énergie (EDS) sur le produit obtenu dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe.....	166
II.1.1.8.2. Analyse dispersive en énergie sur le produit obtenu dans le Butanediol pendant 3 h sous 10000 Oe.....	166
II.1.1.8.3. Analyse EFTEM sur le produit obtenu dans le DEG pendant 2 h sous 10000 Oe.....	167
II.1.1.8.4. Analyse des anneaux de diffraction sur le produit obtenu dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe.....	168
II.1.1.9. Conclusion intermédiaire sur les synthèses sous champ à base de Co/Fe.....	170
II.1.2. Synthèses à base de Fe.....	170
II.1.2.1. Influence du temps.....	170
II.1.2.2. Influence du champ magnétique.....	175
II.1.2.3. Analyse ATG sur le produit obtenu dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe.....	176
II.1.2.4. Etude morphologique.....	177
II.1.2.5. Conclusion intermédiaire sur les synthèses sous champ à base de fer.....	180
II.1.3. Synthèses à base de Ni/Fe.....	180
II.1.4. Synthèse à base de Co.....	183
II.1.5. Propriétés magnétiques : comparaison des différents systèmes.....	185
II.1.6. Discussion générale sur les synthèses sous champ.....	186
II.2. Réduction des systèmes anisotropes.....	188
II.2.1. Systèmes à base de Co/Fe.....	188
II.2.1.1. Influence de la température de réduction sur le produit obtenu de la synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h.....	188
II.2.1.2. Réduction pendant 6 h à 300 °C sur le produit obtenu de la synthèse dans le butanediol sous 10000 Oe pendant 3 h.....	190
II.2.1.3. Conclusion intermédiaire sur la réduction des produits obtenus des synthèses à base de cobalt et fer.....	194
II.2.2. Systèmes à base de Fe.....	195
II.2.2.1. Influence du temps sur la réduction du produit obtenu de la synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h.....	195
II.2.2.2. Influence de la température sur la réduction du produit obtenu de la synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h.....	199
II.2.2.3. Conclusion intermédiaire sur la réduction des produits obtenus des synthèses à base de fer.....	200

**Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous
champ magnétique et leur réduction sous hydrogène**

II.2.3. Conclusion sur la réduction des systèmes obtenus par synthèse sous champ	200
III. CONCLUSION.....	202

I. Introduction

Les nano-objets anisotropes présentent des propriétés physiques corrélées non seulement à leur composition chimique et à leur structure mais aussi à leur morphologie, propriétés absentes dans les nano-objets isotropes. Dans ce cadre, nous avons réalisé des travaux sur la synthèse en milieu polyol de nano-objets anisotropes à base de cobalt-fer, fer et nickel-fer. La synthèse de ces nano-objets est assistée d'un champ magnétique afin de contrôler la morphologie et l'anisotropie des nanopoudres et imposer ainsi une anisotropie magnétique au matériau final. Nous nous sommes également intéressés à la possibilité de la réduction de ces nano-objets pour l'obtention d'alliages métalliques à base de fer (aimantation à saturation élevée) susceptibles de garder cette anisotropie, matériaux que nous n'avons pas réussi à obtenir par synthèse directe (tendance à une oxydation rapide et difficulté de contrôle de la taille). Les travaux effectués par He *et al.* [61] ont permis d'obtenir des nanofils de fer de 10 à 100 nm de diamètre et de 8 à 16 μm de long avec des nanoparticules de NaCl greffées tout autour des nanofils. Soumare *et al.* [54] ont élaboré des nanofils de nickel en milieu polyol sous champ magnétique.

Pour la synthèse des nano-objets anisotropes sous champ, il a été important d'optimiser les facteurs expérimentaux permettant de contrôler les étapes de germination et de croissance de la phase recherchée à partir de la solution. Pour cela, nous avons apporté quelques modifications au protocole déjà utilisé dans le chapitre III de ce mémoire. En particulier, un champ magnétique a été appliqué lors des étapes de nucléation et de croissance cristalline afin de favoriser la croissance des nanoparticules magnétiques selon une direction préférentielle et induire ainsi une anisotropie magnétique. L'influence des différents paramètres de synthèse (température, temps, intensité du champ magnétique, ajout de matière au cours de la réaction) sur la formation des nano-objets et sur leur structure a été étudiée en détail. Par la suite, certains de ces objets ont été réduits sous hydrogène dans le but d'obtenir, sous forme anisotrope, des objets métalliques. A nouveau, l'influence du temps et de la température de réduction a été étudiée et optimisée.

II. Protocole expérimental

Nous avons procédé en deux étapes pour la synthèse des systèmes anisotropes métalliques : tout d'abord nous avons effectué la synthèse des précurseurs (oxyhydroxydes) en milieu polyol sous champ magnétique puis les poudres ainsi obtenues ont été soumises à un traitement thermique dans un four tubulaire sous flux d'hydrogène.

II.1. Synthèse des systèmes anisotropes en milieu polyol

Les synthèses sont effectuées dans le réacteur avec un volume de solvant de 50 ml. Le réacteur est placé entre les bobines d'un électro-aimant. Le montage ainsi que les explications des différents outils utilisés ont été décrits dans le chapitre II paragraphe I.1.2.

II.1.1. Synthèse à base de Co/Fe

Les précurseurs $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaCH_3COO ou $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisés. La quantité molaire totale de métaux est de 15 mmol, le rapport Fe/Co est de 2, $A = 3$ ($A = n(\text{NaAc})/n(\text{MCl}_3)$) et $h = 11,33$. Les solvants utilisés sont le DiEthylèneGlycol (DEG), 1,2-propanediol (PEG), TétrathylèneGlycol (TEG), EthylèneGlycol (EG) ou le 1,2-butanediol et la température de synthèse est fixée à 180 °C avec une montée en température de 6 °C/min. Le temps de synthèse varie de 1 à 6 heures et le champ magnétique de 0 à 11200 Oe. Le champ magnétique est appliqué dès le début de la montée en température et maintenu également dans l'étape de refroidissement jusqu'à la température de 50 °C. La solution est ensuite séparée par centrifugation à 6000 tr/min. Le résidu solide ainsi obtenu est lavé à l'eau, l'acétone et l'éthanol. Les poudres sont finalement séchées à l'étuve à 50 °C.

II.1.1.1. Influence du temps

II.1.1.1.1. Sous un champ de 500 Oe

Le solvant choisi ici est le DEG et le champ magnétique appliqué au réacteur a été fixé à 500 Oe. Le temps de synthèse varie entre 3, 4 et 6 heures. Les Figure V.1.a et b. et Figure V.3 représentent les diffractogrammes des échantillons élaborés, leurs affinements Rietveld et leurs clichés MET.

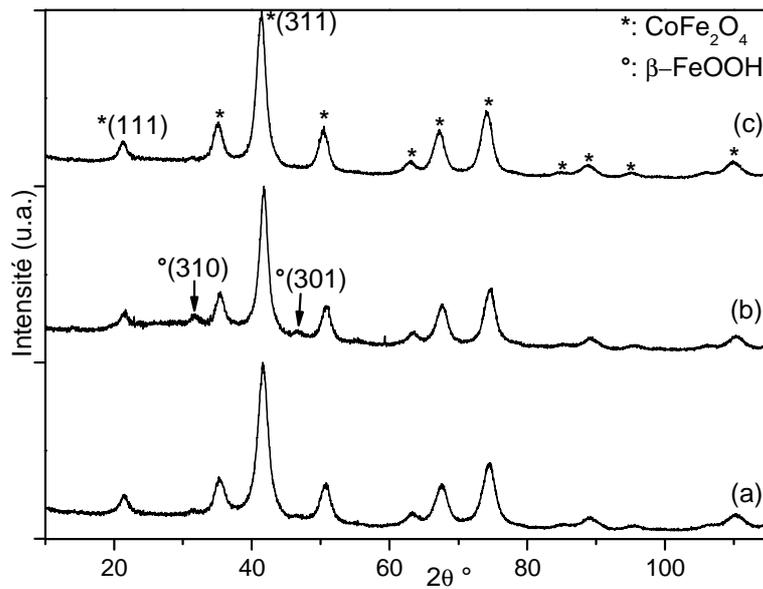


Figure V.1.a. : Diffractogrammes des produits obtenus pour une synthèse sous 500 Oe dans le DEG pendant (a) 3 h, (b) 4 h et (c) 6 h

On observe sur les diffractogrammes que l'on obtient un spinelle de cobalt-fer dans les trois cas. Le spinelle est cubique avec pour groupe d'espace $Fd\text{-}3m$. Son paramètre de maille est de $8,374(1) \text{ \AA}$, $8,380(2) \text{ \AA}$ et $8,396(1) \text{ \AA}$ dans le cas des synthèses de 3, 4 et 6 h respectivement. La taille des cristallites de CoFe_2O_4 pour ces synthèses est de $10 \pm 2 \text{ nm}$. On remarque aussi la présence d'oxyhydroxyde de fer, sous la forme akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$), dans les échantillons synthétisés pendant 3 et 4 heures avec un pourcentage massique de 4 et 6 % respectivement. Sa structure est tétragonale avec pour groupe d'espace $I4/m$ (Figure V.2). Les paramètres de maille sont $a = 10,61(3) \text{ \AA}$ et $c = 2,99(2) \text{ \AA}$ pour la synthèse de 3 h et $a = 10,57(1) \text{ \AA}$ et $c = 2,96(1) \text{ \AA}$ pour la synthèse de 4 h, ce qui est en accord avec la fiche JCPDS n°00-034-1266.

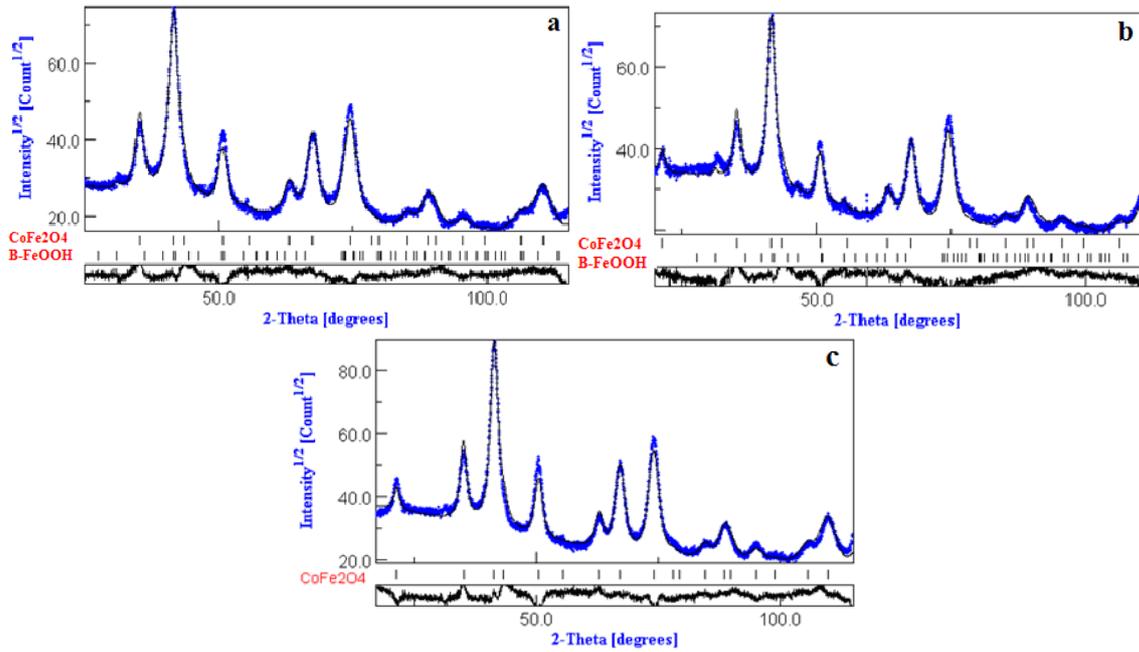


Figure V.1.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées dans le DEG sous 500 Oe pendant (a) 3 h, (b) 4 h et (c) 6 h

On observera au cours de ce chapitre que les affinements Rietveld obtenu à l'aide du logiciel MAUD ne sont pas parfait. Ceci est notamment dû à la cristallinité faible de la structure akaganéite ainsi qu'à la présence régulière de plusieurs phases dans ces échantillons. Cependant, ces affinements nous permettent de comparer les différents paramètres de maille, les pourcentages de phases ainsi que les tailles de cristallites obtenus.

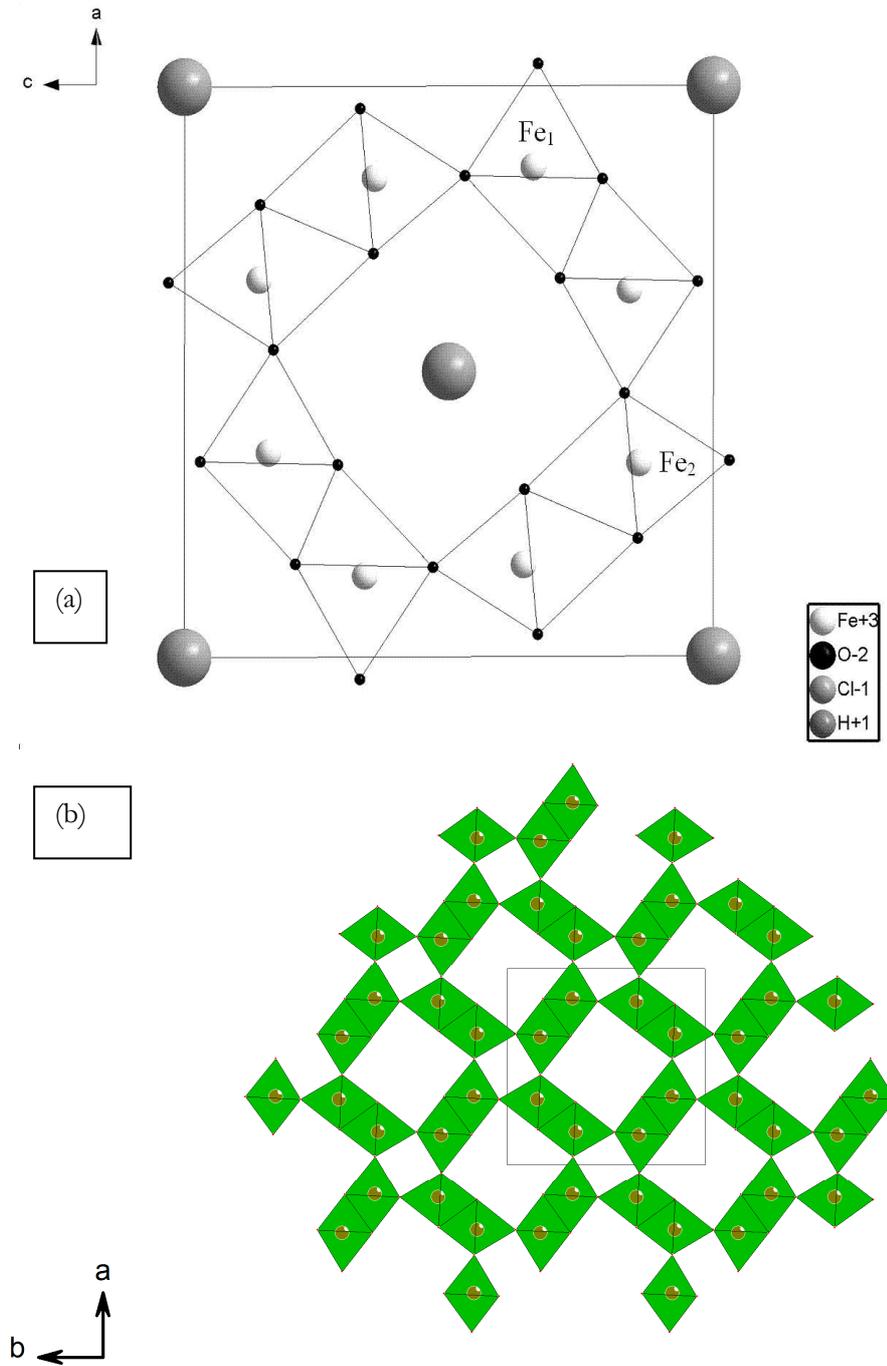


Figure V.2. : Projection de la structure de Pakaganéite (a) selon la direction b (plan ac) et (b) selon la direction c (plan ab)

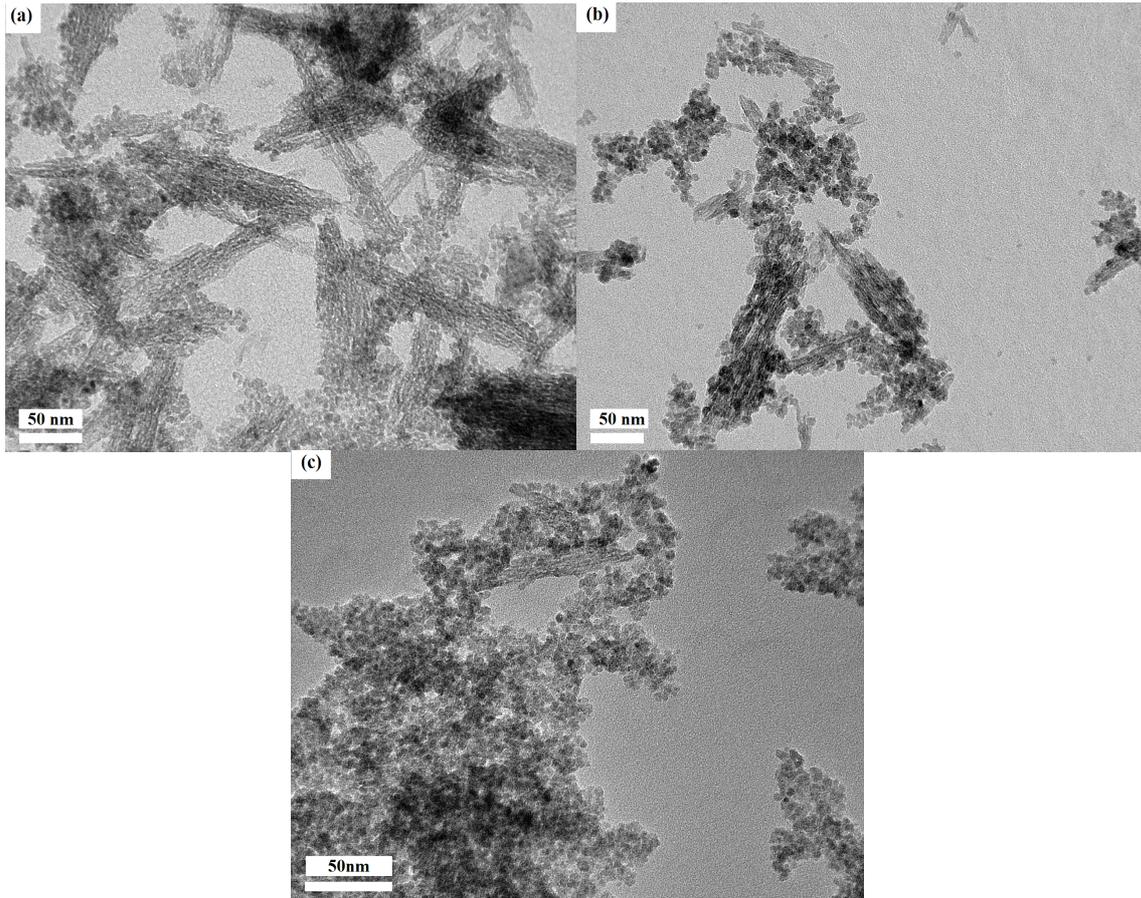


Figure V.3. : Clichés de microscopie électronique en transmission des produits obtenus lors des synthèses sous 500 Oe dans le DEG pendant (a) 3 h, (b) 4 h et (c) 6 h

Sur la Figure V.3.(a), on observe deux types de nano-objets : des nanofils formés d'agrégats de nanoparticules d'environ 5 nm de diamètre et des particules isotropes de 5 ± 1 nm. La proportion de nanofils est plus importante pour les synthèses de 3 et 4 h. Pour la synthèse de 6 heures, on remarque uniquement, ou presque, la présence des particules isotropes.

II.1.1.1.2. Sous un champ de 10000 Oe

Le temps de synthèse varie de 1 à 6 heures sous un champ magnétique appliqué de 10000 Oe dans le solvant DEG.

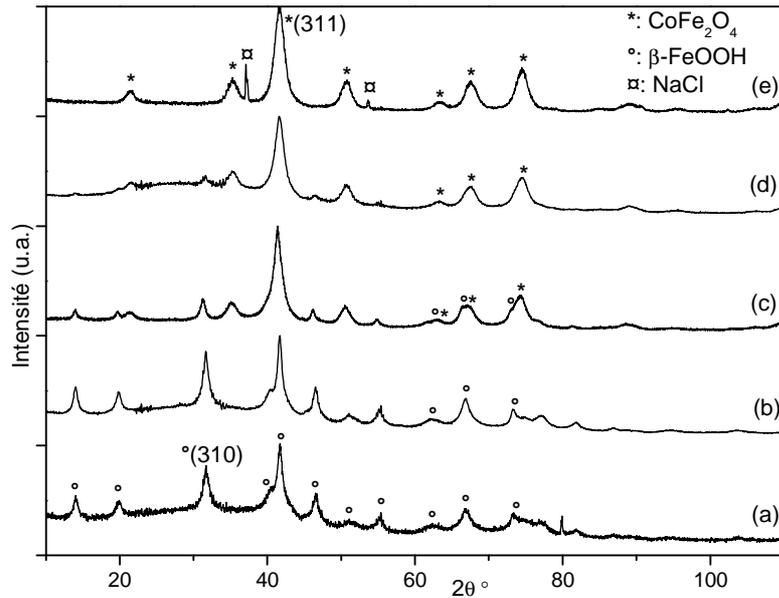


Figure V.4.a : Diffractogrammes des produits obtenus pour les synthèses sous 10000 Oe dans le DEG pendant (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h et (e) 6 h

On observe l'évolution des diffractogrammes des échantillons en fonction du temps de synthèse (Figure V.4.a). Pour une synthèse de courte durée (1 et 2 heures), l'akaganéite pure est obtenue alors que pour une synthèse de longue durée (6 heures) le spinelle de cobalt-fer pur est obtenu. Pour des temps intermédiaires (3 et 4 heures), on observe un mélange des deux composés. Le pourcentage massique de l'oxyde varie en fonction du temps : 80 % pour 3 heures et 90 % pour 4 heures avec des tailles de cristallite de 8 ± 1 nm dans les deux cas (Figure V.4.b). Pour l'échantillon synthétisé pendant 6 heures, on remarque la présence de NaCl dû à un lavage insuffisant de l'échantillon. Pour 1 et 2 heures, l'akaganéite seule est le produit de la synthèse. Les paramètres de maille obtenus sont $a = 10,419(6)$ Å et $c = 3,005(2)$ Å pour 1 h et $a = 10,427(4)$ Å et $c = 3,001(1)$ Å pour 2 h. L'akaganéite étant la seule phase obtenue, on peut se poser alors la question sur le devenir du cobalt : il peut venir substituer le fer dans la phase akaganéite ou alors demeurer sous forme de cations dans la solution.

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

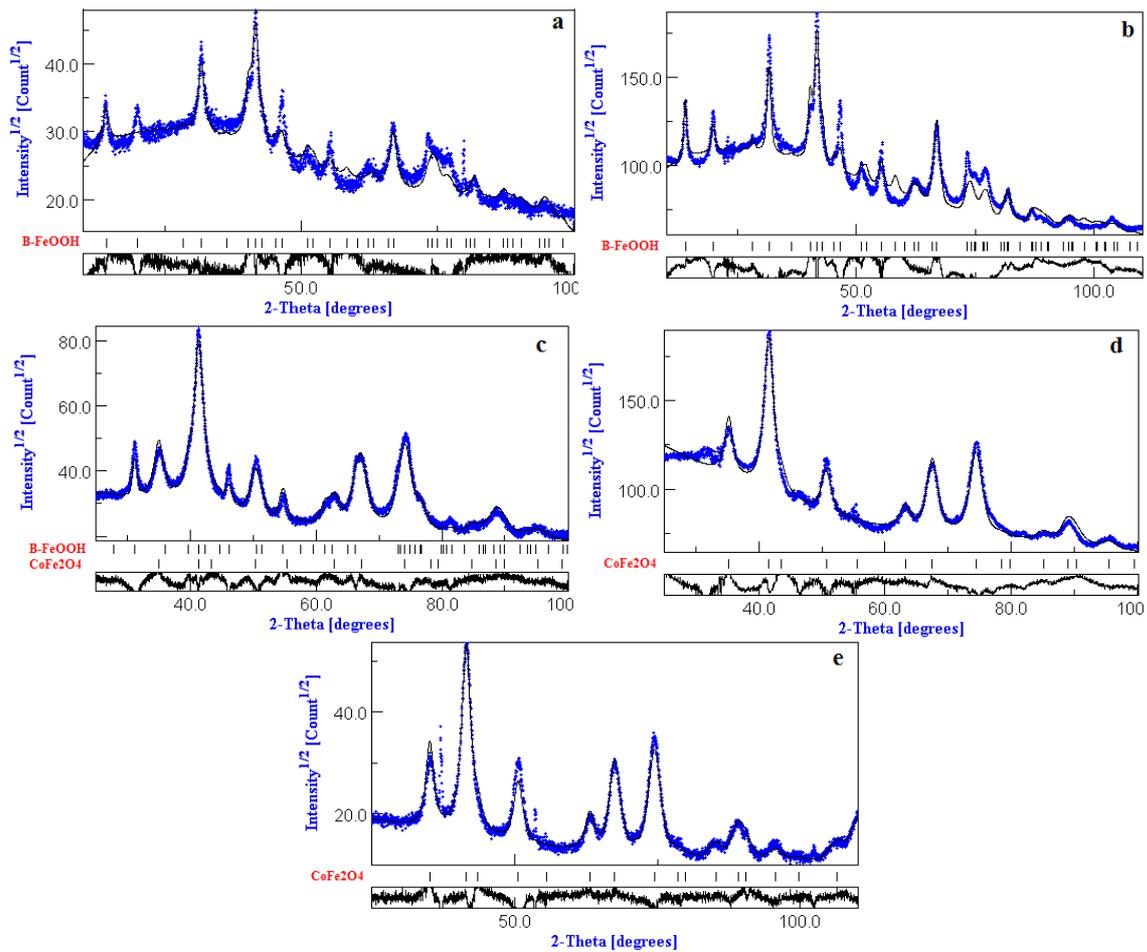


Figure V.4.b : Affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées dans le DEG sous 10000 Oe pendant (a) 1 h, (b), 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h et (e) 6 h

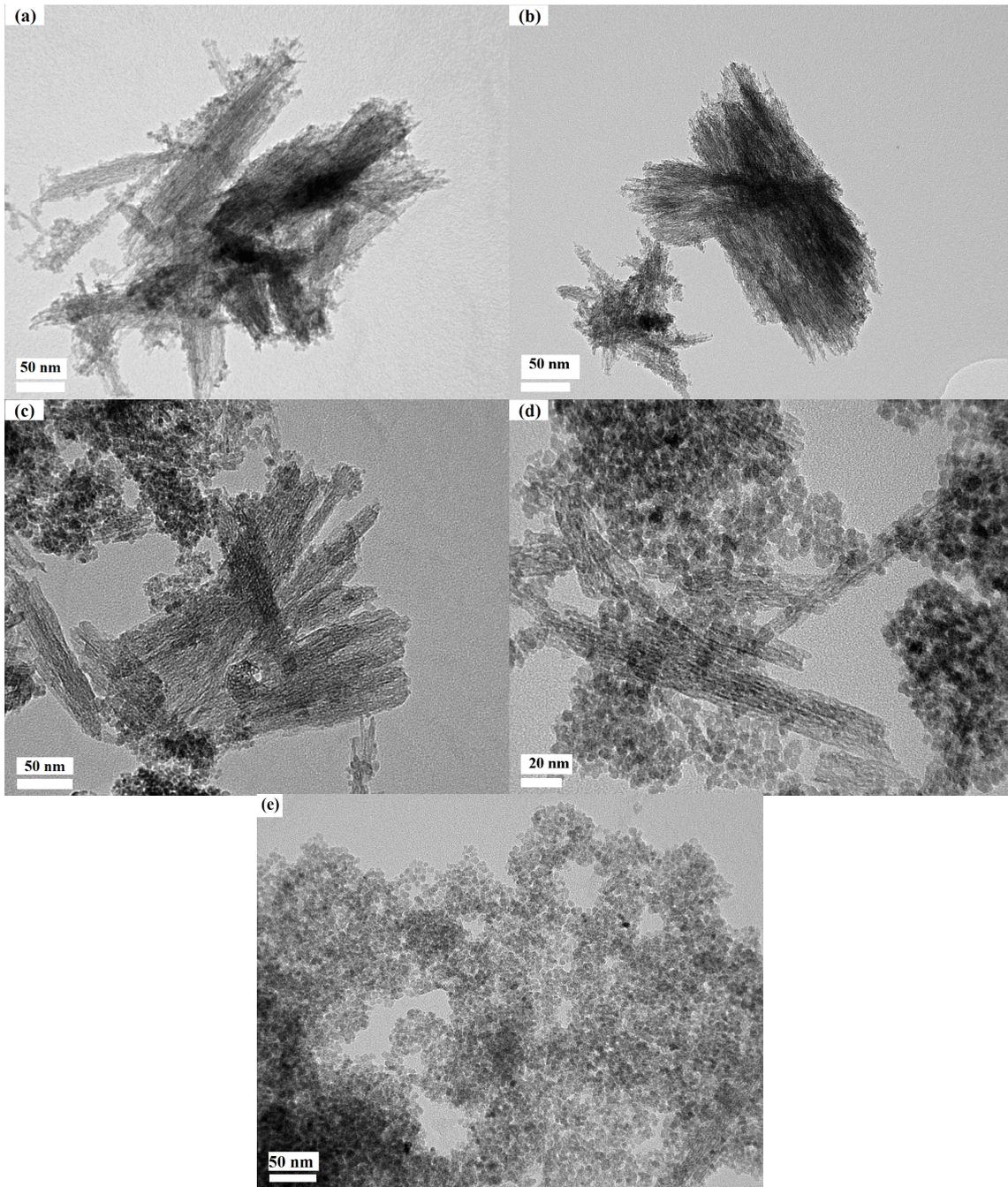


Figure V.5. : Clichés de microscopie électronique en transmission des produits obtenus pour les synthèses sous 10000 Oe dans le DEG pendant (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h et (e) 6 h

On observe sur les clichés MET que l'augmentation du temps de synthèse mène à la diminution en proportion des nanofils formés d'agrégats de nanoparticules. Il apparaît que pour 1 et 2 heures nous obtenons uniquement, ou presque, des nanofils, pour 3 et 4 heures un mélange de nanofils et de particules isotropes puis pour 6 heures uniquement, ou presque, des particules isotropes. En corrélant l'analyse DRX et les images MET, les nanofils peuvent être assimilés à la phase β -FeOOH et les particules isotropes au CoFe_2O_4 .

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

Pour conclure, il apparaît que plus le temps de synthèse est court, plus la proportion de nanofils d'akaganéite élevée. À l'inverse, plus le temps de synthèse est long, plus la proportion de particules isotropes de spinelle de cobalt-fer est élevée.

Les courbes ZFC/FC sous 400 Oe et les cycles d'hystérésis à 10 et 300 K de ces échantillons sont présentés Figure V.6 et Figure V.7.

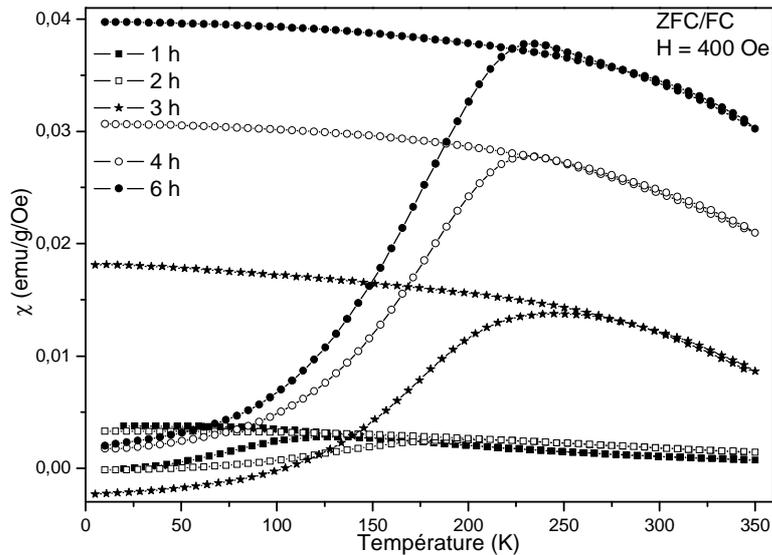


Figure V.6. : ZFC/FC sous 400 Oe des échantillons synthétisés dans le DEG sous un champ de 10000 Oe pendant 1, 2, 3, 4 et 6 h

La branche ZFC de l'échantillon synthétisé pendant 3 heures a une susceptibilité négative en dessous de 100 K, ceci est dû à une composante diamagnétique, provenant certainement du scotch utilisé lors de la préparation de nos pastilles.

Tableau V.1. : Tableau des températures de blocage pour différents temps de synthèse

Temps de synthèse	Température de transition (K)
1 heure	130
2 heures	190
3 heures	240
4 heures	230
6 heures	230

Les courbes ZFC/FC montrent que les échantillons présentent un comportement magnétique caractérisé par une température de transition (Tableau V.1). L'allure de ces courbes pour la synthèse de 6 heures (composé du spinelle pur) est en bon accord avec les courbes pour les particules superparamagnétiques de tailles similaires (5 nm) de spinelle cobalt-fer décrite au chapitre III [11]. Pour les synthèses de 1 et 2 heures, les courbes ZFC présentent un pic à 130 et 190 K respectivement alors

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

que dans la FC aucun pic n'est présent. Ceci est typique d'un caractère superparamagnétique au-dessus de cette température de blocage. Ce type de comportement a déjà été observé par Wirnsberger *et al.* [145] pour des particules d'akaganéite. En revanche, les températures de blocage que nous obtenons sont très élevées par rapport à celles de la littérature. Des analyses complémentaires sont réalisées plus loin dans ce chapitre et permettront alors d'expliquer ce phénomène. Les échantillons synthétisés pendant 3 et 4 heures semblent correspondre à un mélange des deux phases. Cependant, l'échantillon obtenu après 3 heures de synthèse a des propriétés magnétiques particulières puisque sa température de blocage est la plus élevée.

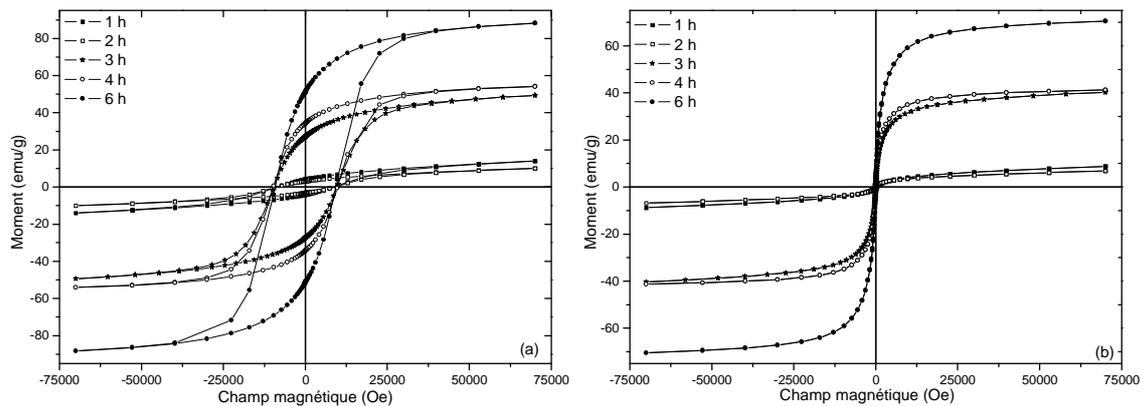


Figure V.7. : Cycles d'hystérésis à (a) 10 et (b) 300 K des échantillons synthétisés dans le DEG sous un champ de 10000 Oe pendant 1, 2, 3, 4 et 6 h

Les grandeurs magnétiques caractéristiques des cycles d'hystérésis des échantillons sont présentées Tableau V.. Les valeurs de M sous 7 T pour l'échantillon synthétisé 3 heures sont extrapolées des cycles puisque la composante diamagnétique évoquée plus haut diminue son aimantation à haut champ.

Tableau V.2. : Tableau récapitulatif de grandeurs magnétiques obtenues pour différents temps de synthèse

Temps de synthèse	Température de mesure	$M^{70\text{ kOe}}$ (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
1 heure	10 K	10*	3	8700
	300 K	7*	0,04	36
2 heures	10 K	14*	4	8800
	300 K	9*	0,09	36
3 heures	10 K	50*	27	9600
	300 K	40*	1,2	34
4 heures	10 K	54	34	9800
	300 K	41	1,4	34
6 heures	10 K	88	51	9200

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

	300 K	70	1,7	34
--	-------	----	-----	----

* : Aimantation non saturée sous 70 kOe

Pour 1 et 2 heures, nous avons observé par DRX la présence d'akaganéite uniquement. L'allure des cycles d'hystérésis correspond bien à des cycles d'oxyhydroxyde de fer car ils ne sont pas saturés et présentent des aimantations faibles sous 7 Tesla [146]. On observe pour ces échantillons un champ coercitif à 10 K de 8000 Oe ce qui est en accord avec un caractère ferromagnétique en dessous de la température de blocage [145]. En revanche, ces champs sont très élevés pour un oxyhydroxyde. Une analyse ultérieure nous permettra d'expliquer ce phénomène. Pour la synthèse de 6 heures, uniquement le spinelle CoFe_2O_4 a été obtenu. Nous observons bien les caractéristiques magnétiques (H_c et M_s) [147] de cette phase. Pour 3 et 4 heures de synthèse, les aimantations à saturation sont comprises entre celles des oxyhydroxydes et du spinelle puisque nous avons un mélange des deux phases. Le champ coercitif (à 10 K) est maximal pour l'échantillon synthétisé 3 heures, ce qui est en accord avec les observations faites sur les courbes ZFC/FC.

II.1.1.2. Influence du champ magnétique appliqué

Des synthèses ont été effectuées dans le DEG pendant 3 heures avec différents champs magnétiques appliqués : 0, 500, 5000, 10000 11200 Oersted (1,12 Tesla étant le maximum que nous pouvons atteindre avec notre alimentation).

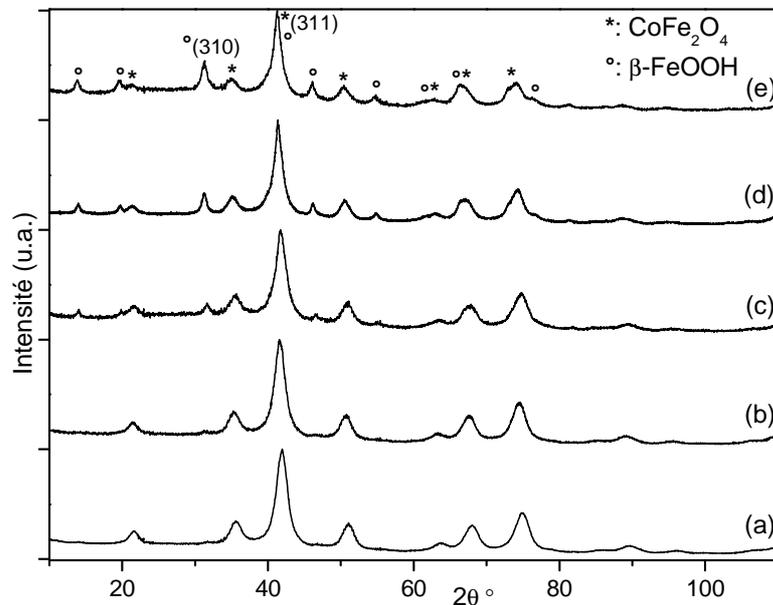


Figure V.8.a : Diffractogrammes des produits obtenus dans le DEG pendant 3 h sous (a) 0 Oe, (b) 500 Oe, (c) 5000 Oe, (d) 10000 Oe et (e) 11200 Oe

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

Sur les diffractogrammes correspondants, on observe la présence du spinelle CoFe_2O_4 et de l'oxyhydroxyde $\beta\text{-FeOOH}$. A champ nul, on obtient uniquement un spinelle de cobalt-fer avec un paramètre de maille de $8,347(1) \text{ \AA}$ (Figure V.8.b). Puis, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, on observe l'apparition de l'akaganéite et l'augmentation de son pourcentage massique avec l'augmentation de la valeur du champ appliqué, allant de 4 % pour l'échantillon synthétisé sous 500 Oe à 26 % pour celui sous 11200 Oe. Le paramètre de maille du spinelle est de $8,374(1) \text{ \AA}$, $8,362(2) \text{ \AA}$, $8,394(1) \text{ \AA}$ et $8,420(2) \text{ \AA}$ pour les synthèses sous 500, 5000, 10000 et 11200 Oe respectivement. Ceux de l'akaganéite sont $a = 10,61(3) \text{ \AA}$ et $c = 2,99(1) \text{ \AA}$ sous 500 Oe, $a = 10,462(9) \text{ \AA}$ et $c = 2,997(5) \text{ \AA}$ sous 5000 Oe, $a = 10,509(3) \text{ \AA}$ et $c = 3,004(1) \text{ \AA}$ sous 10000 Oe et enfin $a = 10,524(4) \text{ \AA}$ et $c = 3,015(2) \text{ \AA}$ sous 11200 Oe.

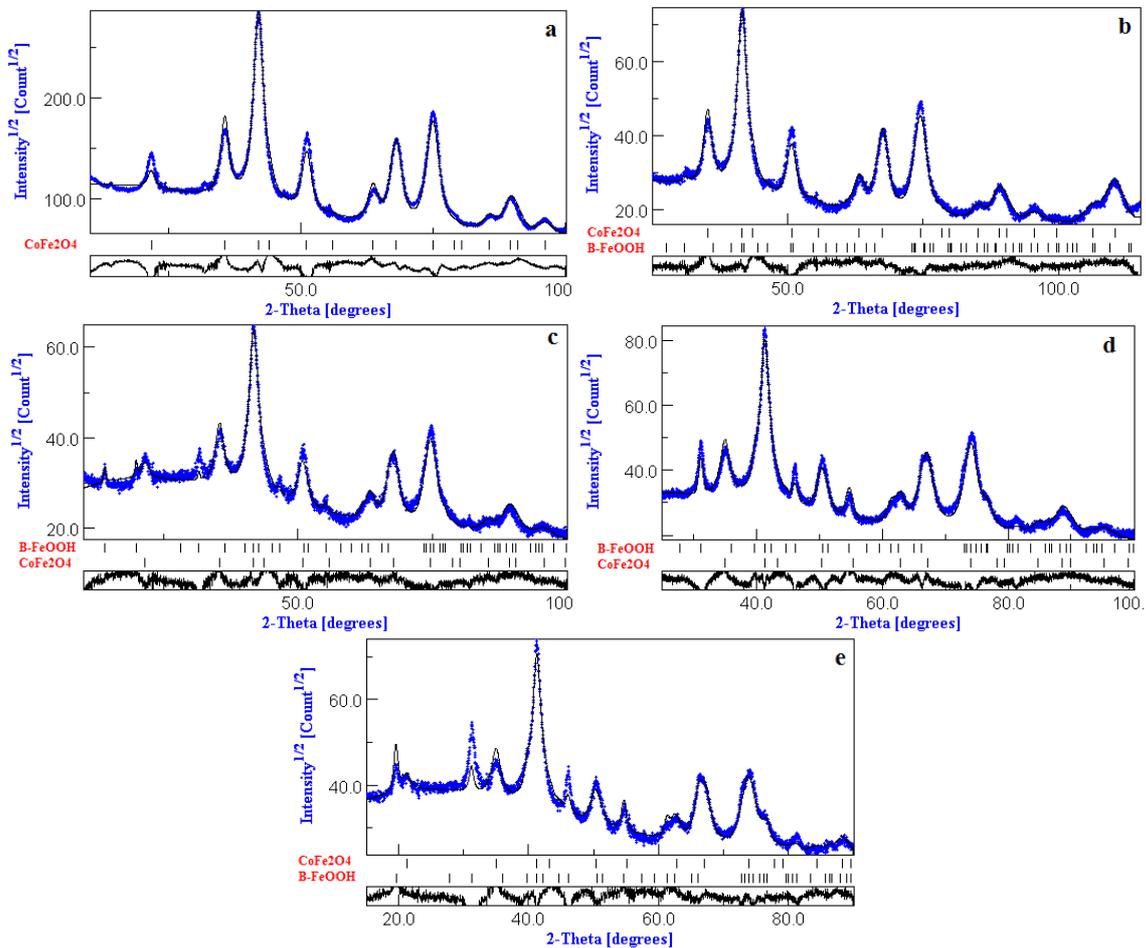


Figure V.8.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées dans le DEG pendant 3 h sous (a) 0 Oe, (b) 500 Oe, (c) 5000 Oe, (d) 10000 Oe et (e) 11200 Oe

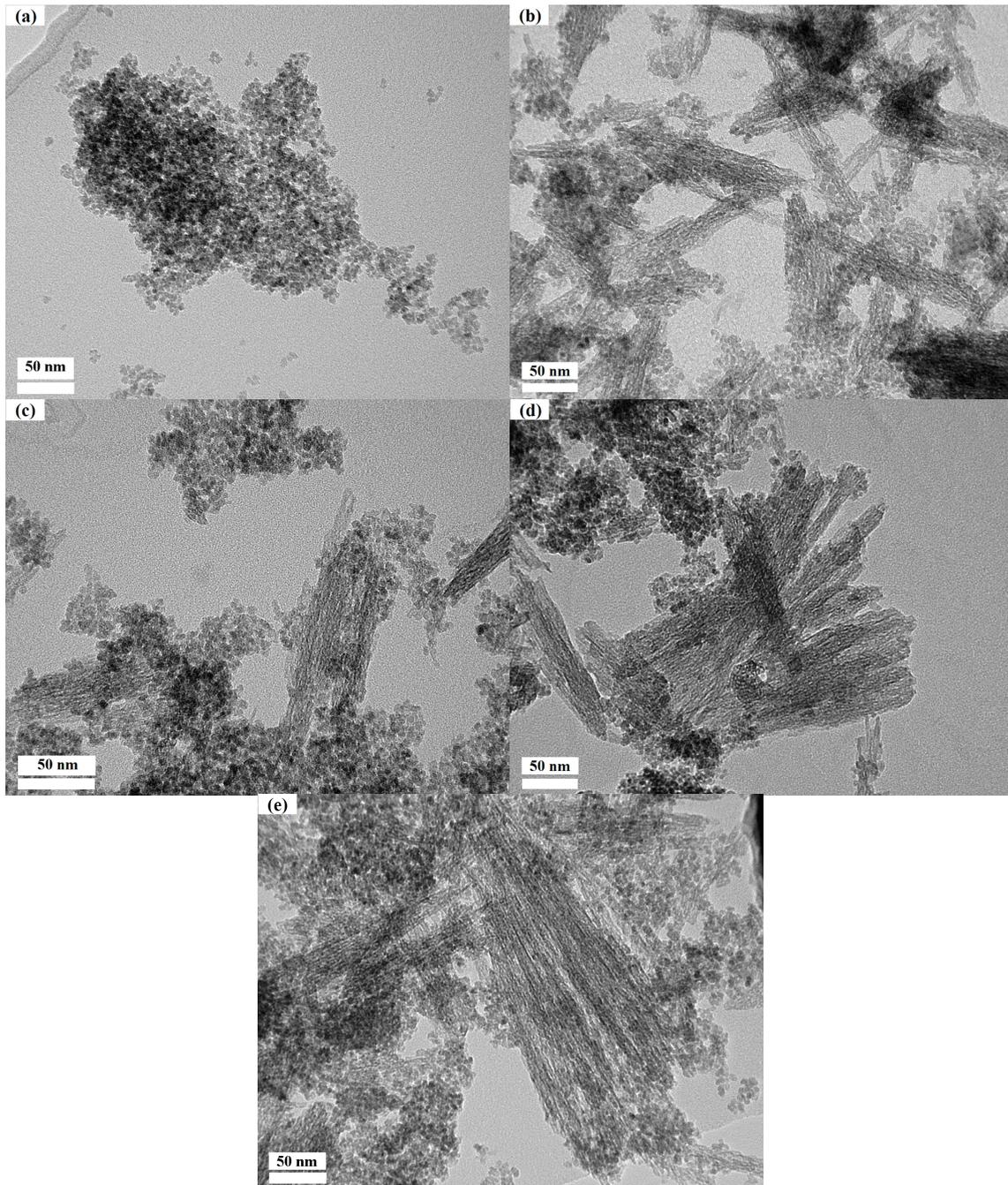


Figure V.9. : Clichés de microscopie électronique en transmission des produits obtenus dans le DEG pendant 3 h sous (a) 0 Oe, (b) 500 Oe, (c) 5000 Oe, (d) 10000 Oe et (e) 11200 Oe

Lorsqu'aucun champ magnétique n'est appliqué, seules les particules isotropes sont obtenues. Puis, lorsque le champ magnétique appliqué augmente, on remarque l'apparition puis l'augmentation de la proportion des nanofils formés d'agrégats de nanoparticules. De plus, ces nanofils sont de plus en plus longs lorsque le champ appliqué augmente. On observe une longueur apparente de 280 nm pour un champ appliqué de 500 Oe alors que pour un champ appliqué de 11200 Oe, cette longueur des fils atteint la valeur de 400 nm. De la même façon que précédemment, en corrélant l'analyse DRX et les

clichés MET, il apparaît que lorsque seul le spinelle CoFe_2O_4 est obtenu on observe sur les clichés uniquement des particules isotropes et lorsqu'il y a apparition des particules anisotropes, il y a apparition de la phase $\beta\text{-FeOOH}$ en diffraction.

On conclut alors que lorsque le champ magnétique appliqué augmente, il y a augmentation de la quantité d'objets anisotropes $\beta\text{-FeOOH}$ ainsi que de leur longueur.

II.1.1.3. Influence du réacteur ouvert ou fermé

Le réacteur a été utilisé en mode ouvert pour l'ensemble des manipulations comme vu au chapitre II paragraphe I.1.2. Dans le cas du mode ouvert, le réacteur est équipé d'un réfrigérant à bulles permettant de travailler sous reflux. Pour le mode fermé, le réfrigérant a été retiré et un bouchon à jupe rabattable a été installé à la place, ceci permet une légère montée en pression au sein du réacteur. Nous comparons ces manipulations avec réacteur ouvert et réacteur fermé pour une synthèse de 3 heures dans le DEG sous 10000 Oe. En effet, cette synthèse donne lieu à la formation des deux phases : CoFe_2O_4 isotropes et $\beta\text{-FeOOH}$ anisotropes ce qui permet de mieux observer l'évolution structurale et morphologique des produits obtenus lorsqu'un paramètre est modifié.

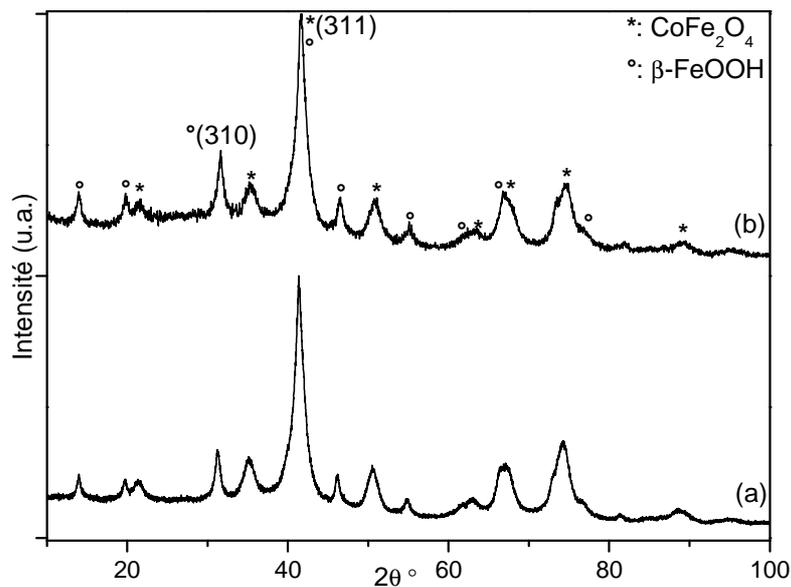


Figure V.10.a. : Diffractogrammes des produits obtenus dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe avec le réacteur (a) ouvert et (b) fermé

En diffraction de rayons X, nous observons que les deux échantillons présentent les mêmes phases : $\beta\text{-FeOOH}$ et CoFe_2O_4 . Pour l'échantillon synthétisé en réacteur ouvert, le pourcentage massique de $\beta\text{-FeOOH}$ est de 21 % alors qu'il est de 27 % pour l'échantillon synthétisé en réacteur fermé. Le paramètre de maille $a=b=c$ de la phase CoFe_2O_4 est de 8,394(1) et 8,379(3) Å en milieu ouvert et fermé respectivement (Figure V.10.b). Ceux de la phase akaganéite sont $a = 10,509(3)$ Å et $c = 3,004(1)$

Å pour la synthèse en milieu ouvert et $a = 10,470(5)$ Å et $c = 3,004(3)$ Å pour la synthèse en milieu fermé.

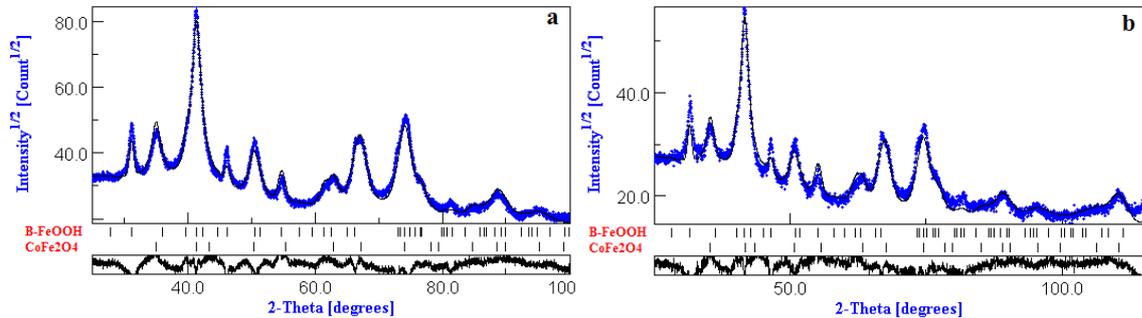


Figure V.10.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe avec le réacteur (a) ouvert et (b) fermé

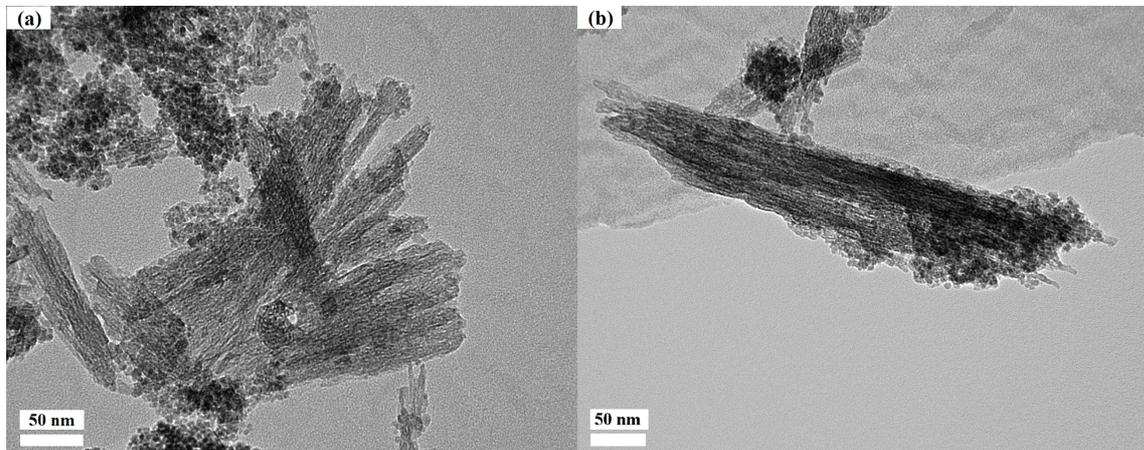


Figure V.11. : Clichés de microscopie électronique en transmission des produits obtenus dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe avec le réacteur (a) ouvert et (b) fermé

Les observations au microscope électronique montrent que la synthèse en réacteur fermé permet d'améliorer nettement la longueur des nanofils qui atteint la valeur de 600 nm contre 350 nm quand la synthèse est conduite dans le réacteur ouvert (Fig. V.11).

II.1.1.4. Influence du champ magnétique lors du refroidissement

Pour toutes les synthèses, le champ magnétique est gardé constant tout au long du refroidissement de la solution jusqu'à une température inférieure à 50 °C. Une manipulation où le champ a été coupé directement à la fin du palier de 3 heures a aussi été effectuée afin d'étudier l'influence du champ magnétique lors du refroidissement. Les synthèses ont eu lieu dans le DEG pendant 3 heures sous 10000 Oe.

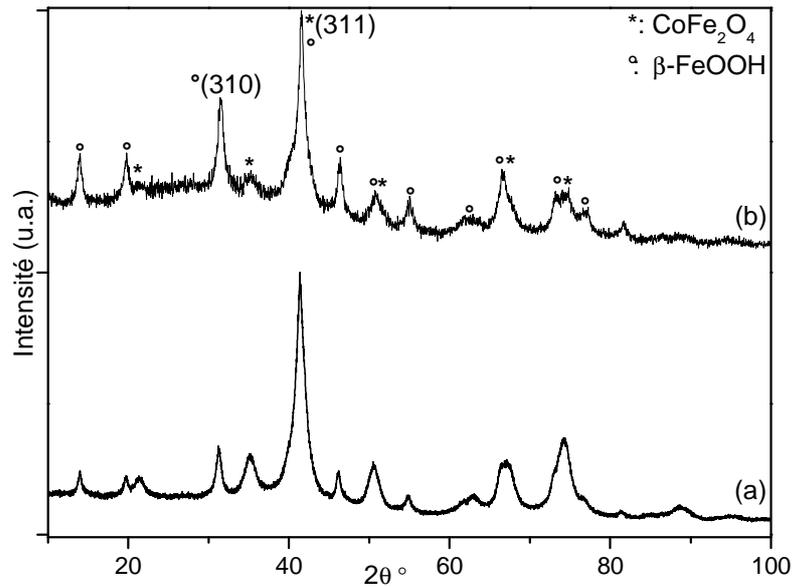


Figure V.12.a : Diffractogrammes des produits obtenus dans le DEG pendant 3 h sous un champ de 10000 Oe (a) non coupé pendant le refroidissement et (b) coupé pendant le refroidissement

Dans les deux cas, un mélange de spinelle de cobalt-fer et d'oxyhydroxyde de fer est obtenu. Lorsque le champ magnétique est coupé juste à la fin des 3 heures, le pourcentage massique d'akaganéite est de 43 % alors que lorsque le champ est laissé jusqu'à la fin du refroidissement il est de 21 %. Les paramètres de maille de l'akaganéite sont $a = 10,509(3) \text{ \AA}$ et $c = 3,004(1) \text{ \AA}$ pour (a) et $a = 10,495(6) \text{ \AA}$ et $c = 3,014(2) \text{ \AA}$ pour (b). Celui de la phase spinelle est de $8,394(1) \text{ \AA}$ pour (a) et $8,402(4) \text{ \AA}$ pour (b) (Figure V.12.b).

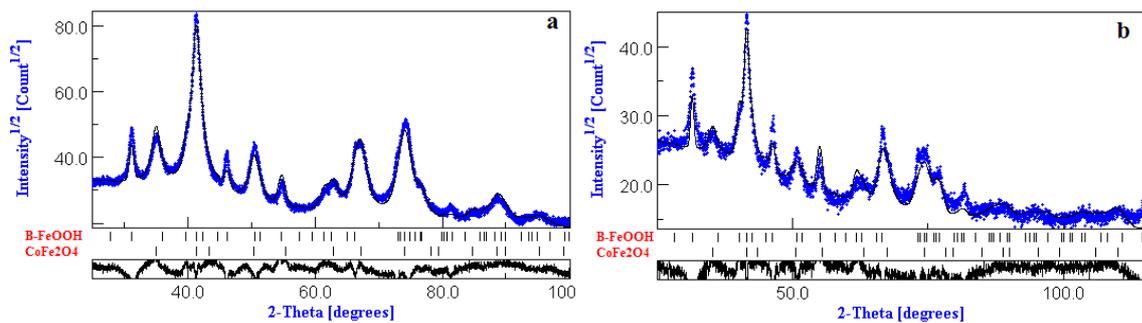


Figure V.12.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées dans le DEG pendant 3 h sous un champ de 10000 Oe (a) non coupé pendant le refroidissement et (b) coupé pendant le refroidissement

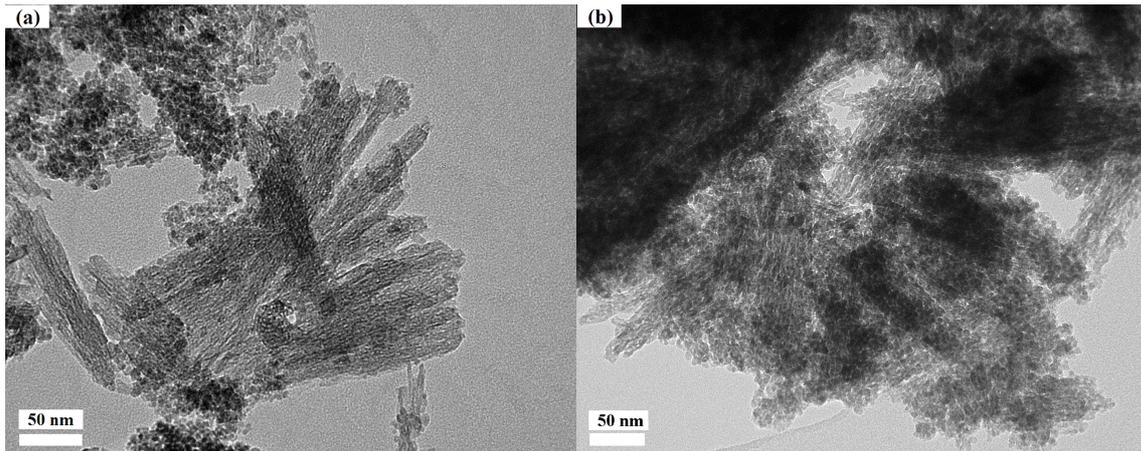


Figure V.13. : Clichés de microscopie électronique en transmission des produits obtenus dans le DEG pendant 3 h sous un champ de 10000 Oe (a) non coupé pendant le refroidissement et (b) coupé pendant le refroidissement

Les clichés MET montrent que lorsque le champ magnétique est coupé pendant le refroidissement, il y a une plus grande quantité d'objets anisotropes mais on remarque aussi que ces objets sont moins bien définis et moins bien ordonnés que lorsque le refroidissement a lieu sous champ magnétique. Le refroidissement sous champ magnétique semble donc plus avantageux quant à l'organisation des objets anisotropes.

II.1.1.5. Influence de l'ajout de matière

Afin d'étudier l'influence de l'ajout de matière, nous avons effectué les synthèses référencées dans le Tableau V.3. Toutes ces synthèses ont eu lieu dans le DEG pendant 3 heures avec un champ magnétique appliqué de 10000 Oe. Cette synthèse est choisie comme référence car elle mène aux deux phases et permet *alors* de se rendre compte de l'influence de chaque paramètre. La montée en température du réacteur de 6 °C/min a été effectuée avec les éléments de la 2^{ème} colonne du Tableau V.3. (« présent au début dans le réacteur »).

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

Tableau V.3. : Protocoles de manipulations pour les échantillons avec ajouts de matières

Nom	Présent au début dans le réacteur	Ajout du reste de la matière A quel moment
(a)	25 ml DEG	Précurseurs + 25 ml DEG aux gouttes à gouttes Quand on atteint 180 °C
(b)	Moitié précurseurs + 25 ml DEG	Moitié précurseurs + 25 ml DEG Après 1h de chauffe à 180 °C
(c)	Moitié précurseurs + 50 ml DEG	Moitié précurseurs Après 1h de chauffe à 180 °C
(d)	Moitié précurseurs + 25 ml DEG	Moitié précurseurs + 25 ml DEG aux gouttes à gouttes Quand on atteint 180 °C

Les diffractogrammes des poudres ne sont pas présentés ici car le lien entre la morphologie des particules et leur phase a déjà été établi.

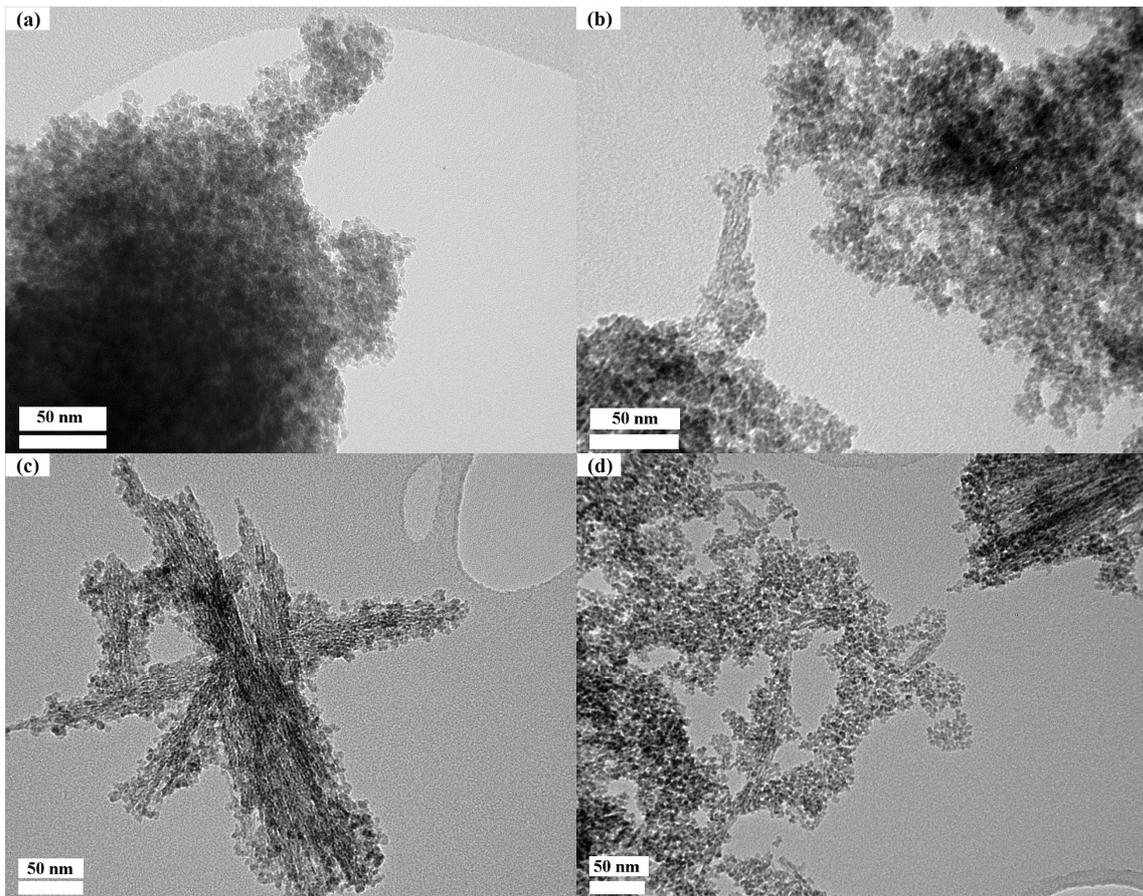


Figure V.14. : Clichés de microscopie électronique en transmission des produits obtenus dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h avec différents ajouts de matières (a), (b), (c) et (d) (Tableau V.3)

Lors de la synthèse (a), on remarque que l'on obtient uniquement des particules isotropes. Pour la synthèse (b), on observe ici une grande présence de particules isotropes avec la présence d'une proportion faible de nanofils formés d'agrégats de nanoparticules. Une présence assez importante de nanofils est observée pour la synthèse (c). Pour la synthèse (d), on observe principalement la présence de particules isotropes. En comparant ces résultats avec la synthèse dans le DEG pendant 3 heures sous 10000 Oe, où tous les réactifs ont été introduits dès le début de la synthèse dans le réacteur, on remarque que ces synthèses avec ajout de matière ne présentent pas d'intérêt particulier.

II.1.1.6. Influence des solvants

Différents polyols ont été utilisés en tant que solvant pour les synthèses. Les synthèses ont été effectuées pendant 3 heures sous 10000 Oe (pour les mêmes raisons citées précédemment) dans le DiEthylèneGlycol (DEG), le 1,2-propanediol, le TétrathylèneGlycol (TEG), l'EthylèneGlycol (EG) et le 1,2-butanediol.

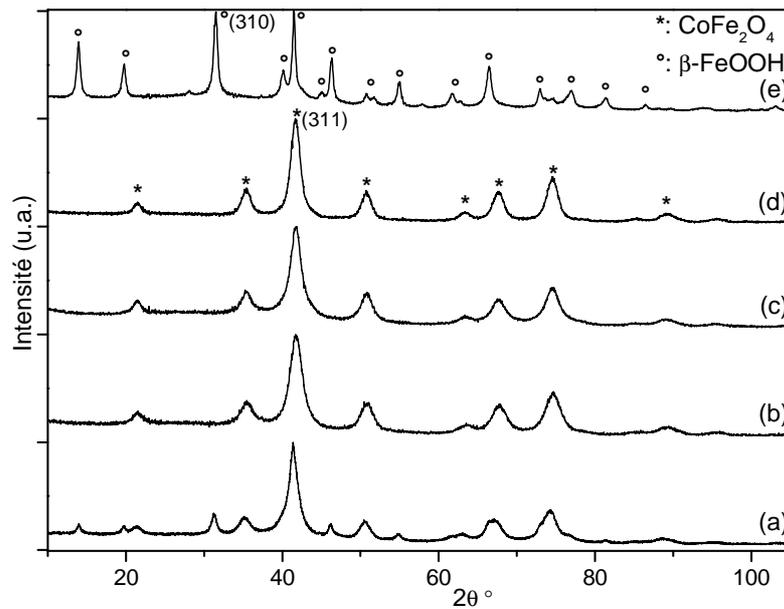


Figure V.15.a : Diffractogrammes des produits obtenus sous 10000 Oe pendant 3 h dans le (a) DEG, (b) 1,2-propanediol, (c) EG, (d) TEG et (e) 1,2-butanediol

Pour les solvants propanediol, EG et TEG, on observe sur les diffractogrammes uniquement le spinelle de cobalt-fer avec un paramètre de maille compris entre 8,367(2) et 8,373(2) Å. Pour le DEG, un mélange de spinelle (80 %) ($a = 8,394(1)$ Å) et d'akaganéite (20 %) ($a = 10,509(3)$ et $c = 3,004(1)$ Å) est formé. La synthèse dans le butanediol permet l'obtention de l'oxyhydroxyde beta du fer pur avec les paramètres de maille : $a = 10,483(2)$ Å et $c = 3,0140(6)$ Å (Figure V.15.b).

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

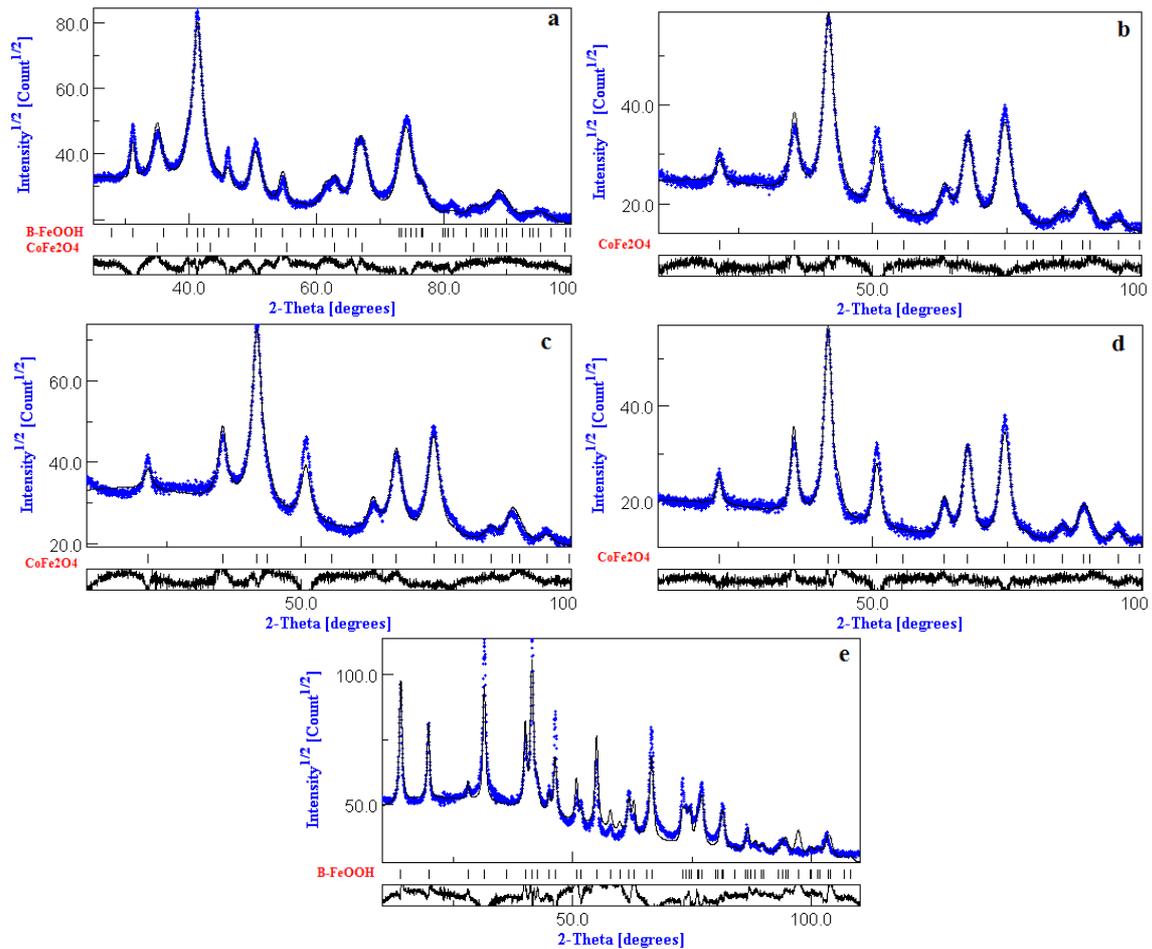


Figure V.15.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées sous 10000 Oe pendant 3 h dans le (a) DEG, (b) 1,2-propanediol, (c) EG, (d) TEG et (e) 1,2-butanediol

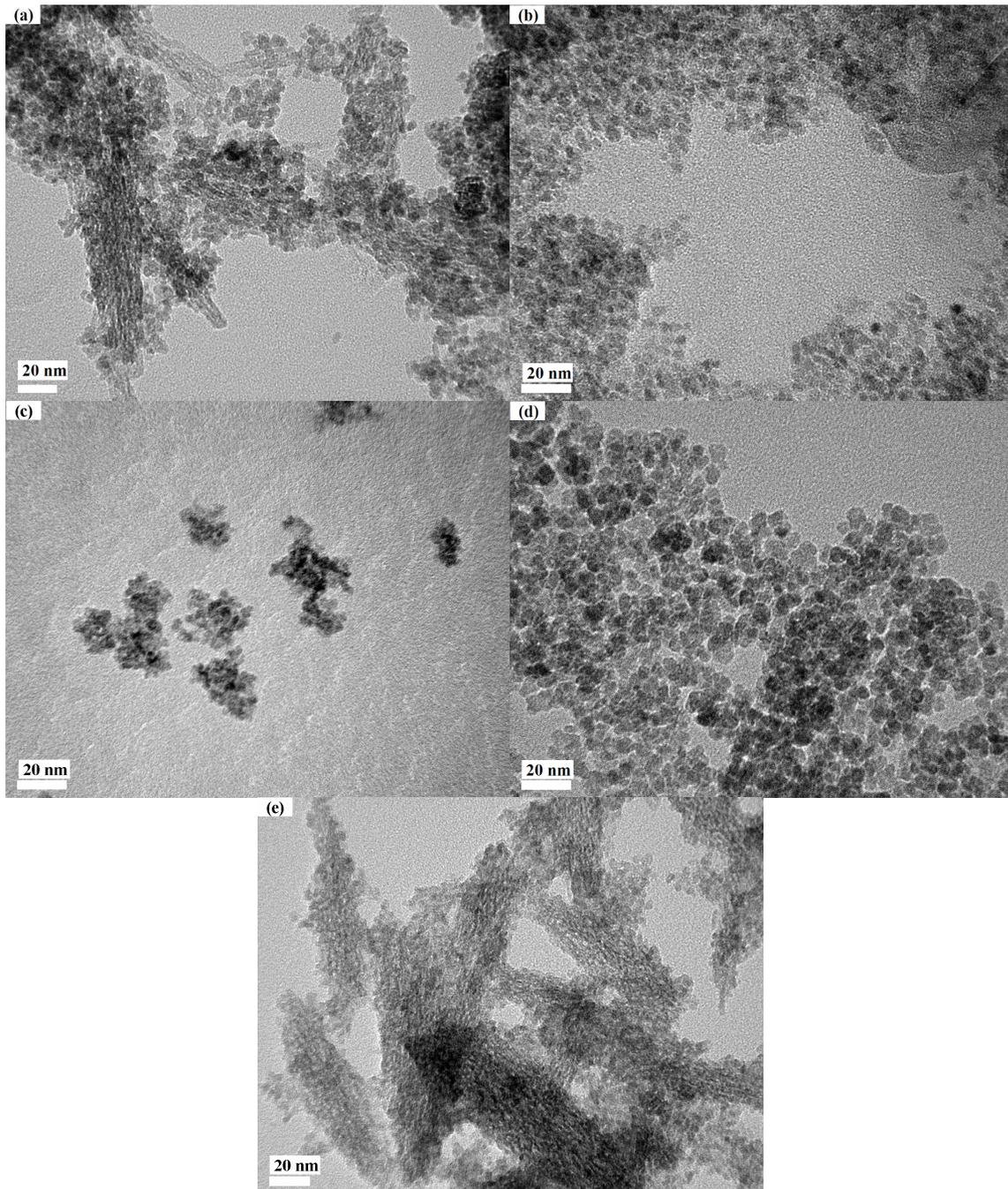


Figure V.16. : Clichés de microscopie électronique en transmission des produits obtenus sous 10000 Oe pendant 3 h dans le (a) DEG, (b) 1,2-propanediol, (c) EG, (d) TEG et (e) 1,2-butanediol

Les clichés MET des synthèses (b), (c) et (d) ne présentent que des particules isotropes. On obtient un mélange de particules isotropes et de nanofils pour l'échantillon (a) et, seuls des nanofils sont obtenus pour la synthèse (e). À nouveau, cette exploration confirme la morphologie isotrope des particules de CoFe_2O_4 et anisotrope de $\beta\text{-FeOOH}$. Le TEG, le propanediol et l'EG semblent favoriser la formation du spinelle CoFe_2O_4 sous forme de nanoparticules isotropes. Le butanediol se comporte de façon différente puisqu'il mène uniquement à des particules anisotropes $\beta\text{-FeOOH}$. Et finalement, le DEG

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

semble avoir les propriétés mixtes par rapport aux deux autres types de solvants puisqu'on obtient un mélange de particules isotropes de CoFe_2O_4 (80 %) et de particules anisotropes de $\beta\text{-FeOOH}$ (20 %).

Les courbes ZFC/FC sous 400 Oe et les cycles d'hystérésis à 10 et 300 K ont été mesurés pour les échantillons synthétisés pendant 3 heures sous 10000 Oe dans le DEG et le Butanediol. Ces deux échantillons ont été sélectionnés pour les mesures magnétiques car le premier présente un mélange des phases akaganéite et spinelle et le deuxième présente uniquement la phase akaganéite.

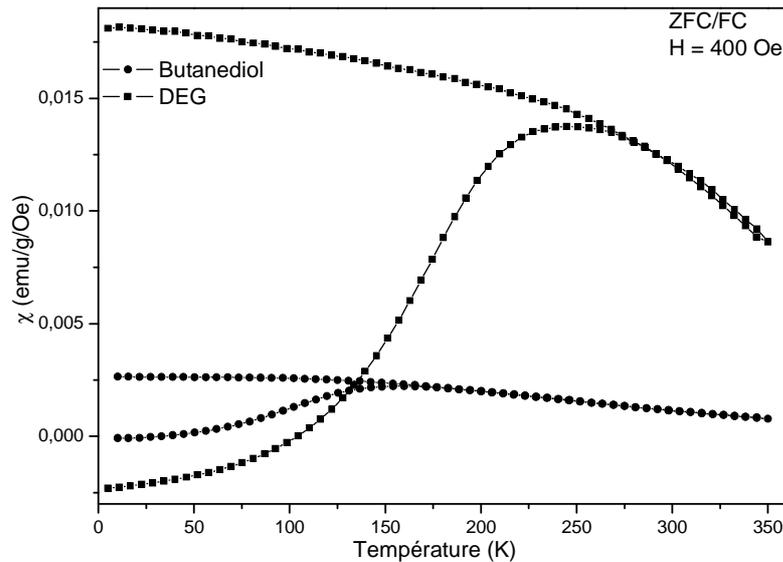


Figure V.17. : Courbes ZFC/FC des échantillons synthétisés pendant 3 h sous 10000 Oe dans le DEG (carrés) et dans le butanediol (cercles)

La valeur négative de la branche ZFC en dessous de 100 K de l'échantillon synthétisé dans le DEG est, comme expliqué précédemment, due à une composante dipolaire provenant du scotch utilisé pour préparer les échantillons.

Tableau V.4. : Tableau récapitulatif des températures de blocages obtenues pour les échantillons obtenu dans les deux solvants

Solvant	Température de blocage (K)
DEG	240
Butanediol	150

Les susceptibilités mesurées en mode ZFC et FC pour les échantillons synthétisés dans le butanediol et le DEG présentent un phénomène d'irréversibilité. En effet, dans les deux cas, les deux courbes ne coïncident qu'à haute température (150 K et 240 K). A plus basse température, la susceptibilité FC augmente légèrement alors que la susceptibilité ZFC diminue de façon notable surtout pour l'échantillon obtenu dans le DEG. Ce comportement peut témoigner du caractère

superparamagnétique de ces échantillons au-dessus des températures pour lesquelles la susceptibilité ZFC passe par un maximum (150 K et 240 K), appelées température de blocage. L'échantillon élaboré dans le DEG présente principalement la phase spinelle CoFe_2O_4 (80 %), la valeur trouvée ($T_b = 240$ K) est proche de celle reportée par Ammar *et al.* pour des nanoparticules de CoFe_2O_4 sensiblement de même taille que celle trouvée ici (5 nm) et élaborées également en milieu polyol mais en l'absence d'un champ magnétique ($T_b=300$ K) [11]. La synthèse sous champ magnétique réalisée dans le butanediol a permis l'élaboration de l'oxyhydroxyde de fer $\beta\text{-FeOOH}$ (akaganéite). L'irréversibilité, observée ici à 150 K, a été également observée dans la littérature pour des nanofils d'akaganéite élaborés par d'autres voies de synthèse avec cependant des températures de transition différentes de celle observée ici. Ainsi Wirnsberger *et al* observent une température de transition située entre 20 et 30 K [145] et Zhang *et al.* une température voisine de 15 K [148]. Il est bien connu que l'akaganéite massive possède un comportement antiferromagnétique avec une température de transition T_N située dans le domaine 270-299 K [149]. Selon ces auteurs, le comportement ferromagnétique observé en-dessous de ces températures de blocage serait dû à plusieurs phénomènes dont principalement la non-compensation des spins des ions de surface et le caractère amorphe du composé obtenu. On pourrait aussi avancer qu'en raison de la faible taille des particules (ici 5 nm), l'occupation des sites de la maille quadratique s'écarte notablement de celle observée dans le matériau massif. Ainsi la nature des couplages entre les ions Fe^{3+} se trouve changée aboutissant à la création d'un ordre ferromagnétique à basse température. Ce type de phénomène a été observé dans le cas du spinelle ZnFe_2O_4 qui possède un comportement antiferromagnétique ($T_N=10$ K) à l'état massif. Quand ce composé est élaboré sous forme de nanoparticules de quelques nanomètres, plusieurs mesures complémentaires ont montré que la distribution cationique s'écarte de celle du matériau massif aboutissant à l'apparition d'un comportement ferromagnétique pour des températures nettement supérieures allant jusqu'à 100 K [150].

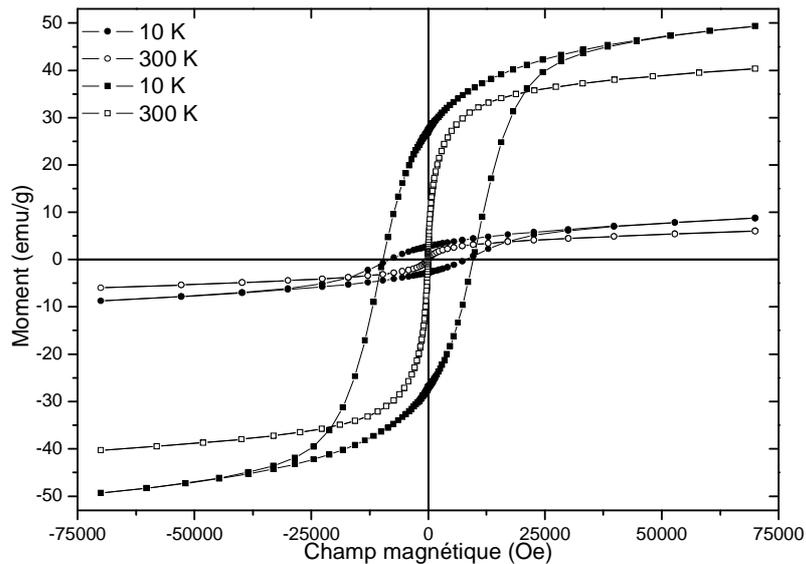


Figure V.18. : Cycles d'hystérésis des échantillons synthétisés pendant 3 h sous 10000 Oe dans le DEG (carrés) et dans le butanediol (cercles)

Les cycles d'hystérésis de l'échantillon synthétisé dans le DEG présentent une décroissance en approchant du champ appliqué maximal. Ceci est dû à une composante dipolaire, c'est pourquoi les aimantations sous 7 T sont extrapolées en aimantations à saturation supérieures à celles présentes dans cette figure.

Tableau V.5. : Tableau récapitulatif des grandeurs magnétiques pour les échantillons synthétisés dans les deux solvants

Solvant	Température de mesure	$M^{70 \text{ kOe}}$ (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
DEG	10 K	50	27	9600
	300 K	40	1,1	34
Butanediol	10 K	9*	8	8200
	300 K	6*	0,05	36

* aimantation non saturée sous 70 kOe

La DRX montre que la synthèse conduite dans le butanediol mène à l'obtention d'une phase pure s'apparentant à l'akaganéite. On remarque par ailleurs que les cycles d'hystérésis pour cet échantillon présentent une aimantation faible sous 7 Tesla même à basse température (10 K). On remarque aussi que les champs coercitifs sont non nuls pour des températures inférieures à la température de blocage de 150 K confirmant le caractère ferromagnétique de l'échantillon discuté plus haut. La valeur du champ coercitif relativement élevée à 10 K sera discutée plus bas. Dans le DEG, un mélange d'akaganéite (20 %) et de spinelle (80 %) a été obtenu et on observe un fort champ coercitif à 10 K en accord avec celui du spinelle.

II.1.1.7. Influence du temps et du champ magnétique dans le butanediol

Des synthèses de 3 heures sous 500 Oe, 3 heures sous 10000 Oe et 6 heures sous 10000 Oe ont été réalisées dans le butanediol dans le but de mettre en évidence l'influence du temps de synthèse et du champ magnétique dans ce solvant.

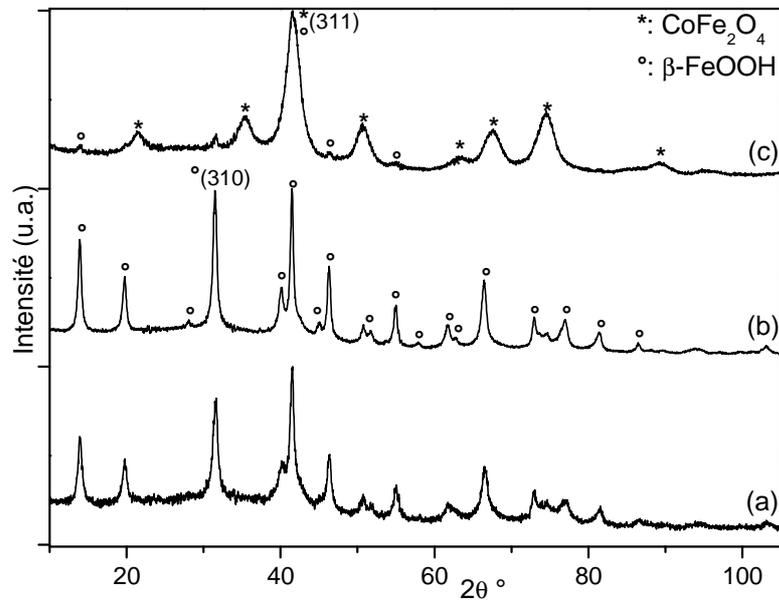


Figure V.19.a : Diffractogrammes des produits obtenus dans le butanediol pour (a) 3 h sous 500 Oe, (b) 3 h sous 10000 Oe et (c) 6 h sous 10000 Oe

Pour les synthèses (a) et (b), d'une durée de 3 heures sous un champ magnétique de 500 Oe et 10000 Oe respectivement, les diffractogrammes sont caractéristiques de l'akaganéite pure avec des paramètres de maille a et c de 10,461(3) et 3,013(1) Å et 10,483(2) et 3,014(1) Å respectivement (Figure V.19.b). La synthèse (c) d'une durée de 6 heures sous 10000 Oe conduit principalement au spinelle ($a = 8,360(1)$ Å) avec un pourcentage massique d'akaganéite de 4 % ($a = 10,47(2)$ et $c = 2,984(9)$ Å).

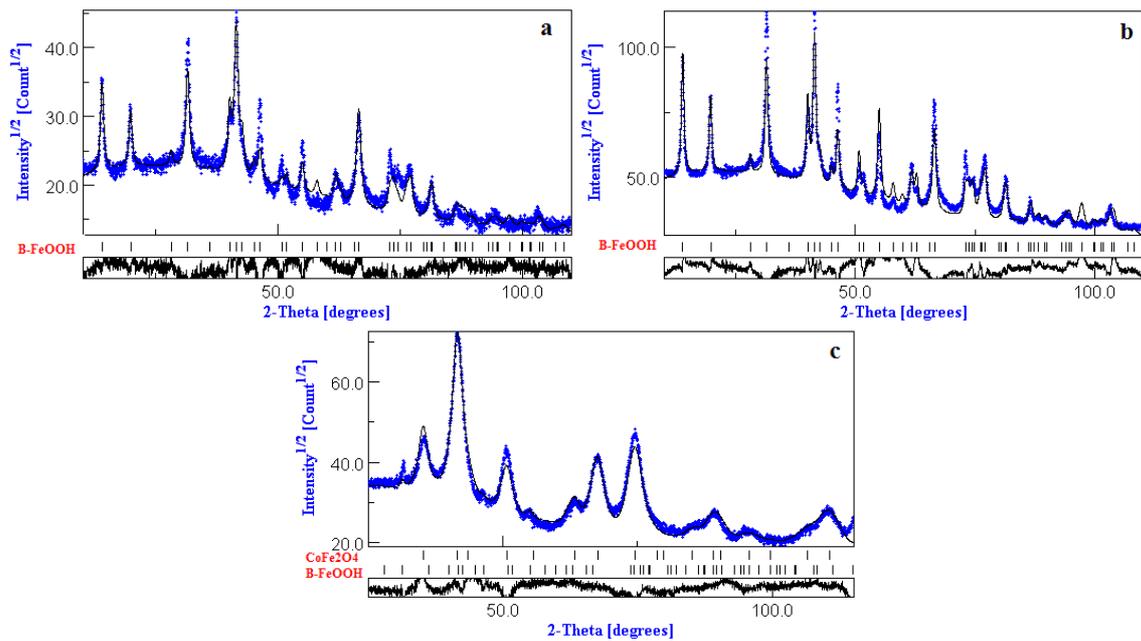


Figure V.19.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées dans le butanediol pour (a) 3 h sous 500 Oe, (b) 3 h sous 10000 Oe et (c) 6 h sous 10000 Oe

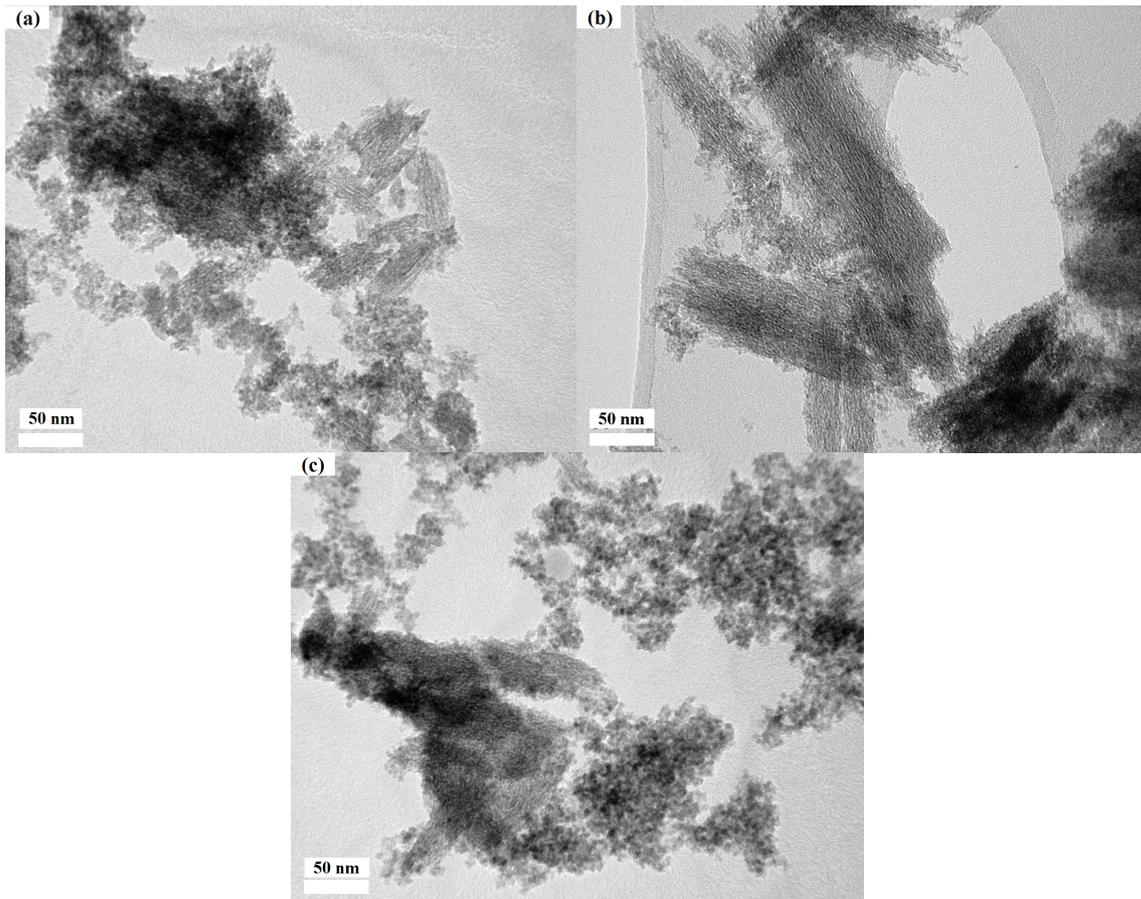


Figure V.20. : Clichés de microscopie électronique en transmission des produits obtenus dans le butanediol pour (a) 3 h et sous 500 Oe, (b) 3 h et sous 10000 Oe et (c) 6 h et sous 10000 Oe

La synthèse (a) présente une proportion importante de nanofils formés d'agrégats de nanoparticules, mais ces nanofils apparaissent plutôt courts et très mal orientés. Cette synthèse présente, par ailleurs, une proportion assez faible de particules isotropes. On observe uniquement des nanofils pour la synthèse (b) avec une longueur apparente allant jusqu'à 450 nm. L'échantillon (c) correspond à un mélange majoritairement constitué de particules isotropes. On remarque pour la synthèse de 3 heures sous 500 Oe un résultat légèrement différent de ce que nous avons vu précédemment dans le DEG. En effet, au DRX nous n'observons pas la présence du spinelle, en revanche, les images MET révèlent la présence de particules isotropes. De la même façon que dans le DEG, on remarque qu'un temps de synthèse court et un champ magnétique élevé favorisent l'obtention des nanofils.

II.1.1.8. Etudes morphologiques : MET haute résolution, EDS, EFTEM, et diffraction MET

Afin de mieux comprendre la structure et la composition des matériaux obtenus après synthèse sous champ magnétique, des analyses HRMET (Haute Résolution Microscopie Electronique en Transmission), EDS (Energy Dispersive X-ray spectrometry), EFTEM (Energie Filtered Transmission Electron Microscopy) et de diffraction électronique ont été effectuées.

II.1.1.8.1. Analyse dispersive en énergie (EDS) sur le produit obtenu dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe

Une analyse dispersive en énergie sur le MET JEOL a été réalisée sur l'échantillon obtenu dans le DEG pendant 3 heures sous 10000 Oe. Cette analyse a été effectuée à l'ENSICAEN au laboratoire CRISMAT avec P. Boullay et S. Malo dans le cadre d'un projet METSA. L'objectif recherché dans ce travail est d'étudier de manière fine la structure cristalline et la composition des nano-objets synthétisés.

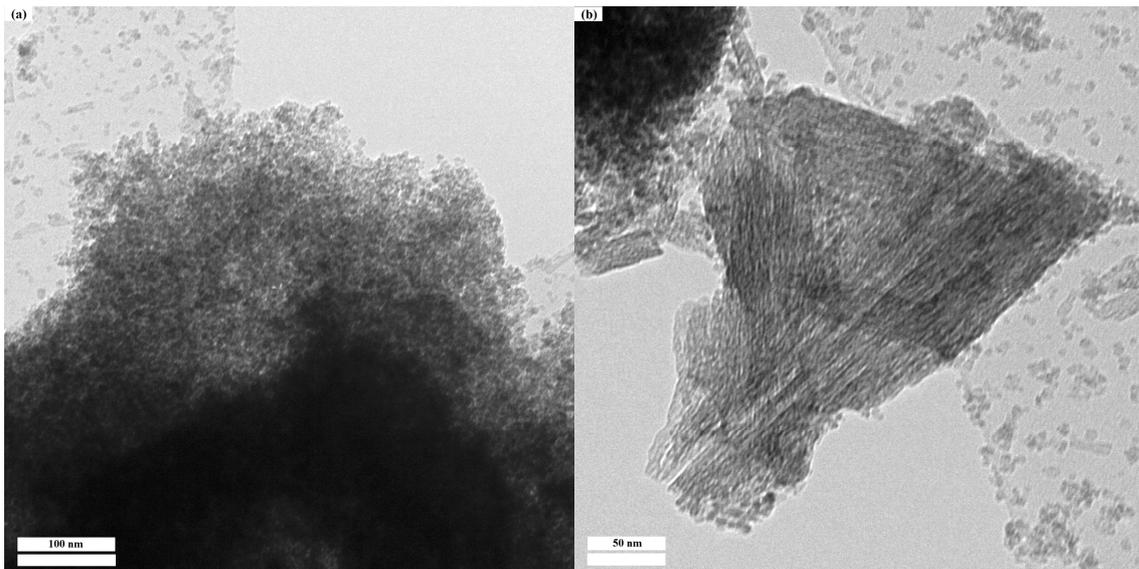


Figure V.21. : Clichés de microscopie électronique en transmission correspondant aux analyses EDS

Tableau V.6. : Résultats de l'analyse EDS des clichés MET (a) et (b)

(a)	75 % Fe et 25 % Co
(b)	100 % Fe

L'analyse a été effectuée sur deux différents endroits de la grille de cuivre du MET. En (a), on remarque la présence de particules isotropes uniquement et les résultats de l'analyse dispersive en énergie montrent la présence de fer et cobalt dans une proportion de 75 % Fe et 25 % Co ; ce qui est proche des proportions du spinelle cobalt-fer avec 66 % de Fe et 33 % de Co. Sur le cliché (b), on observe des objets anisotropes et l'analyse dispersive donne un résultat de 100 % de fer. Ceci confirme alors l'hypothèse formulée plus haut : la morphologie anisotrope (nanofils) provient de la phase akaganéite et la morphologie isotrope est due à la phase spinelle.

II.1.1.8.2. Analyse dispersive en énergie sur le produit obtenu dans le Butanediol pendant 3 h sous 10000 Oe

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

L'analyse dispersive en énergie au MEB Leica S-440 (Microscope Electronique à Balayage) a été effectuée sur l'échantillon obtenu dans le butanediol pendant 3 heures sous 10000 Oe. Ce dernier ne présente que la phase akaganéite au DRX.

Tableau V.7. : Tableau récapitulatif du résultat de l'analyse dispersive en énergie

Eléments	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
Fe	80.47	73.73
Cl	9.87	14.24
Co	6.98	6.06
Na	2.69	5.98

L'analyse dispersive en énergie effectuée au MEB montre la présence du NaCl. Ce composé n'a pas été observé par rayons X, il est donc possible que les particules soient de très petites tailles. Ce sel provient d'un lavage insuffisant des poudres après synthèse. Ceci à part, on observe des pourcentages massiques, rapportés à 100 %, de cobalt de 8 % et de fer de 92 %. La présence majoritaire de particules anisotropes est bien en accord avec ce pourcentage élevé de l'élément fer et conforte encore plus notre hypothèse de départ. Le cobalt présent dans l'échantillon peut alors provenir de la présence du spinelle CoFe_2O_4 ou du Co métallique en faible quantité et donc non décelable par DRX ou alors de la substitution de certains atomes de fer par du cobalt au sein de l'akaganéite. Cette dernière hypothèse semble être la plus plausible. En effet on observe dans l'analyse chimique un excès en chlore en comparaison au sodium ce qui plaide en faveur de l'existence du chlore et du cobalt dans la phase akaganéite comme observé ultérieurement dans le cas de l'akaganéite substituée au nickel avec la formule chimique $\text{Fe}_{7,6}^{3+}\text{Ni}_{0,4}^{2+}\text{O}_{6,35}(\text{OH})_{9,65}\text{Cl}_{1,25}$ [151].

II.1.1.8.3. Analyse EFTEM sur le produit obtenu dans le DEG pendant 2 h sous 10000 Oe

Une analyse EFTEM (Energie Filtered Transmission Electron Microscopy) avec le MET JEOL au LSPM a été réalisée sur l'échantillon synthétisé dans le DEG pendant 2 heures sous 10000 Oe. A titre de rappel, l'échantillon concerné est constitué de la phase akaganéite pure comme il a été établi plus haut par analyse de DRX.

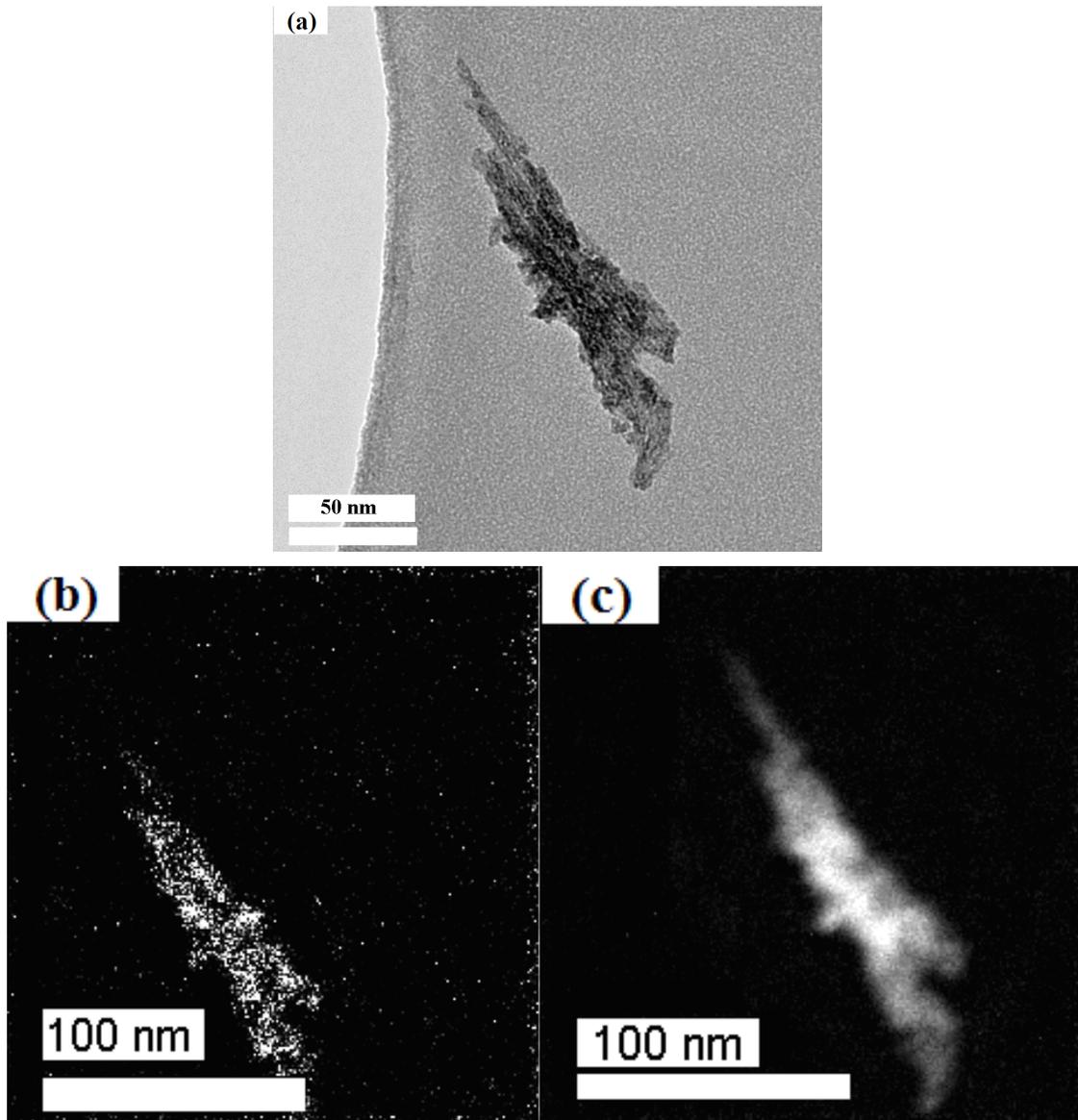


Figure V.22 : (a) Clichés MET de l'échantillon et résultat EFTEM pour le (b) cobalt et le (c) fer

On remarque que l'objet anisotrope est essentiellement composé de fer ce qui est en accord avec l'analyse par DRX montrant la phase akaganéite seule. En revanche, l'élément cobalt en faible quantité est aussi présent. Il est possible qu'il provienne du cobalt qui était en solution et qui est resté soit adsorbé à la surface des nanofils de FeOOH malgré les lavages répétés ou alors qu'il y ait eu une substitution du fer par du cobalt au sein de l'akaganéite. Ceci est en accord avec l'analyse dispersive en énergie présentée précédemment pour un échantillon d'akaganéite pure obtenu dans le butanediol.

II.1.1.8.4. Analyse des anneaux de diffraction sur le produit obtenu dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe

Un cliché de diffraction, obtenu au MET dans le cadre du projet METSA, de l'échantillon synthétisé dans le DEG pendant 3 heures sous 10000 Oe a été réalisé. Il a été analysé à l'aide du logiciel MAUD [78].

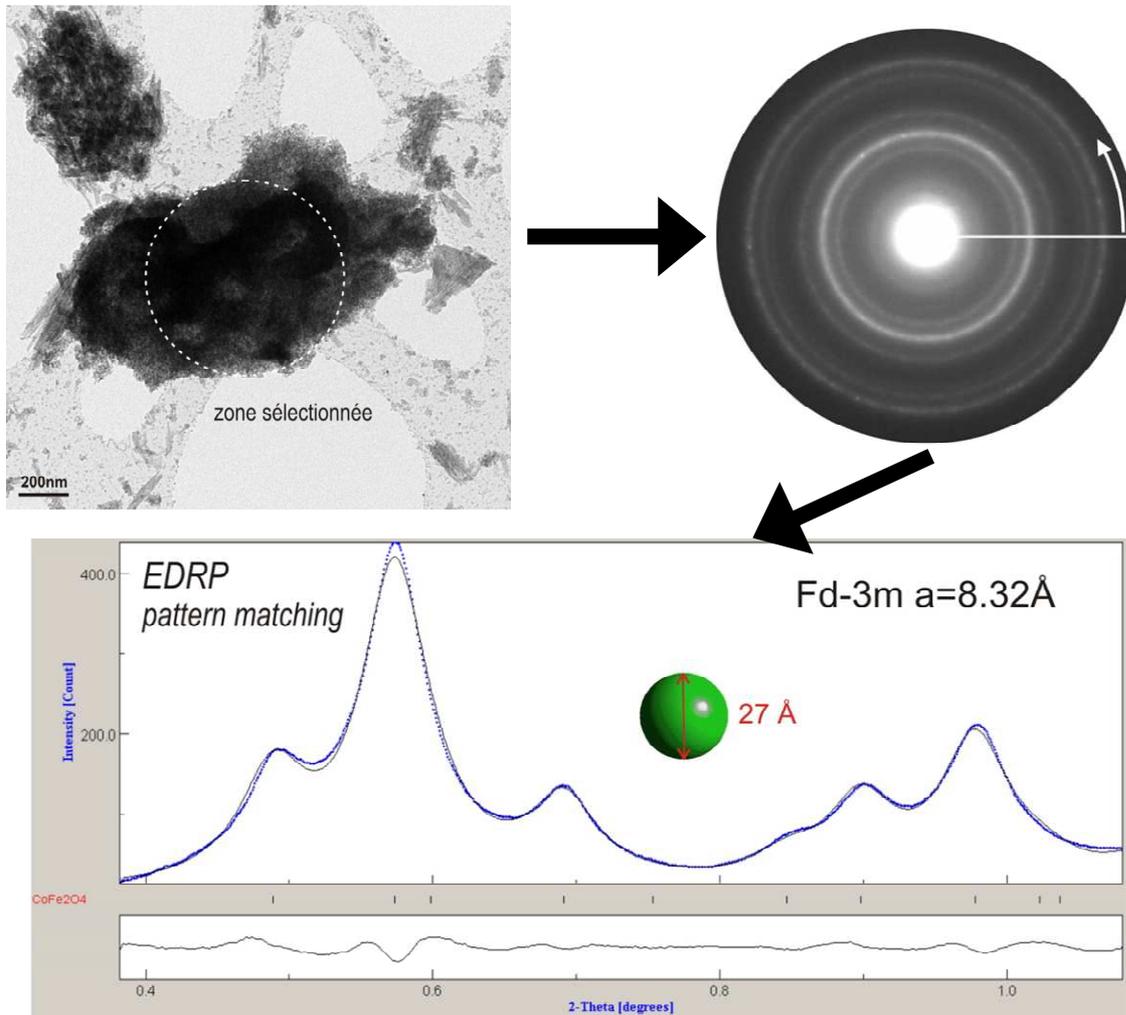


Figure V.23. : Analyse d'un cliché de diffraction du MET de l'échantillon synthétisé dans le DEG pendant 3 heures sous 10000 Oe.

La diffraction a été effectuée sur la zone sélectionnée, celle-ci présente des particules isotropes. En transférant ces anneaux sur le logiciel MAUD, on obtient un spectre de diffraction, ce dernier correspond à celui du spinelle de cobalt-fer avec un paramètre de maille de 8,32 Å et une taille de particules isotropes de 2,7 nm. Cette analyse combinée à celles de la DRX et de l'observation MET confirme que les particules isotropes correspondent bien au spinelle CoFe_2O_4 .

II.1.1.9. Conclusion intermédiaire sur les synthèses sous champ à base de Co/Fe

L'influence des différents paramètres : temps, valeur du champ magnétique et solvant, a été étudiée lors de ces nombreuses synthèses. Il a été montré que, sans champ magnétique, uniquement un spinelle est obtenu alors que lorsqu'un champ magnétique est appliqué il y a apparition de la phase akaganéite puis augmentation de son pourcentage avec l'augmentation du champ magnétique appliqué. La longueur des objets anisotropes augmente aussi avec la valeur du champ magnétique appliqué. Lorsque le temps de synthèse est court sous champ magnétique, c'est l'akaganéite qui est préférentiellement obtenue alors que lorsque le temps augmente, le spinelle apparaît pour finalement être le seul produit au bout de 6 heures. Le fait de travailler en réacteur fermé augmente la proportion d'akaganéite et aussi la longueur des nanofils formés d'agrégats de nanoparticules, il serait donc intéressant de continuer l'exploration de cette voie. Par association des analyses DRX et MET ainsi qu'EDS et EFTEM, il est possible d'affirmer que la phase akaganéite présente une morphologie anisotrope type nanofils alors que la phase spinelle se présente sous forme de nanoparticules isotropes. Le butanediol est le solvant le plus propice à la formation de particules anisotropes de β -FeOOH. Grâce aux analyses EFTEM et EDS, on décèle la présence du cobalt dans les échantillons où l'on observait uniquement la phase akaganéite aux rayons X. Ceci témoigne de la possibilité d'une substitution du fer par du cobalt dans la maille de l'akaganéite. Sur les cycles d'hystérésis de cette phase β -FeOOH, on observe que l'échantillon n'est pas saturé sous 7 Tesla et qu'il présente un champ coercitif élevé à basse température. Il possède un comportement superparamagnétique avec une température de blocage d'environ 150 K.

II.1.2. Synthèses à base de Fe

Des synthèses n'ayant comme précurseur métallique que le fer ont été effectuées en milieu polyol sous champ magnétique. Les précurseurs utilisés sont $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaCH_3COO ou $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La quantité molaire totale de métaux est de 15 mmol, $A = 3$ et $h = 11,33$. Le solvant utilisé est le DEG avec une quantité de 50 ml et la température de synthèse a été fixée à 180 °C. Le temps de synthèse varie de 2 à 6 heures et le champ magnétique de 0 à 10000 Oe. Le mélange est ensuite refroidi sous champ puis lavé et centrifugé à l'eau, l'acétone et l'éthanol. Les poudres sont ensuite séchées à l'étuve à 50 °C.

II.1.2.1. Influence du temps

Des synthèses d'une durée de 2, 3 et 6 heures dans le DEG sous 10000 Oe sont comparées.

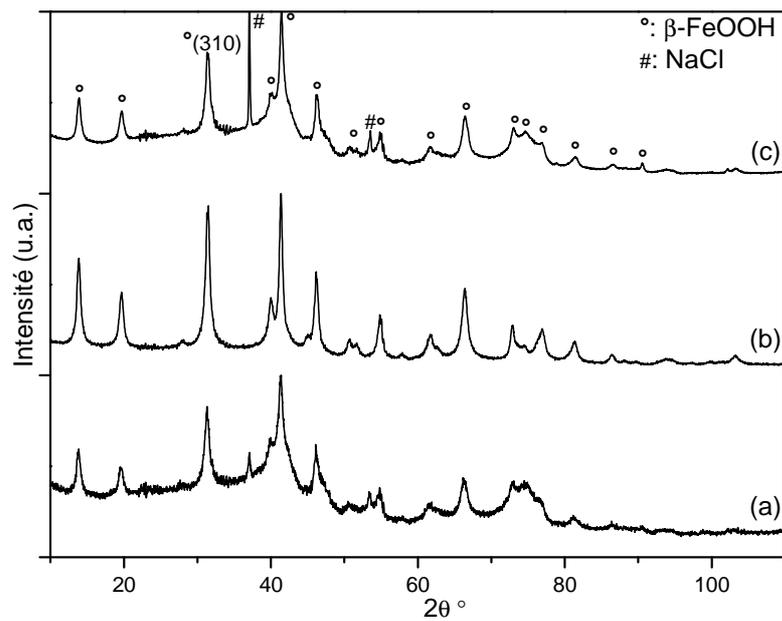


Figure V.24.a : Diffractogrammes des produits obtenus dans le DEG sous 10000 Oe pendant (a) 2 h, (b) 3 h et (c) 6 h

Sur les diffractogrammes de rayons X, on observe uniquement la présence de l'akaganéite comme produit des trois synthèses. Pour les synthèses de 2 et 6 heures on remarque un résidu de NaCl provenant de la synthèse et qui n'a pas été éliminé lors des lavages. Pour la synthèse (a), les paramètres de maille sont de 10,505(6) pour a et de 3,012(2) Å pour c, pour la synthèse (b) ils sont de 10,455(5) et 3,019(3) Å et pour la synthèse (c) ils sont de 10,472(7) et 3,010(3) Å (Figure V.24.b). On remarque que ces paramètres de maille sont proches de ceux de la fiche JCPDS n°00-034-1266 avec $a = 10,509$ Å et $c = 3,024$ Å. La taille des cristallites vaut 10 ± 1 nm pour (a), 17 ± 1 nm pour (b) et 12 ± 1 nm pour (c).

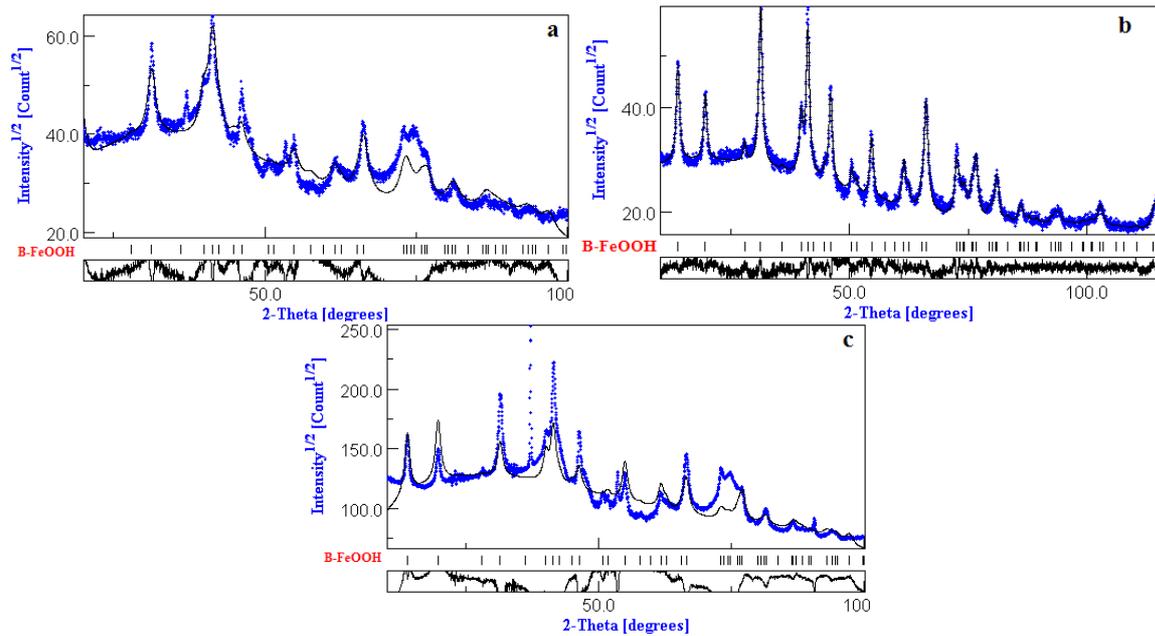


Figure V.24.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées dans le DEG sous 10000 Oe pendant (a) 2 h, (b) 3 h et (c) 6 h

Ces affinements Rietveld des diffractogrammes se superposent très mal aux diffractogrammes de départ. Comme expliqué au début de ce chapitre, ceci est dû à une cristallinité faible de nos échantillons ainsi qu'à la présence de plusieurs phases. De plus, dans un souci d'homogénéité, les temps de mesures pour chaque échantillons sont de 2 h et il aurait certainement été intéressant ici de prolonger le temps de mesure.

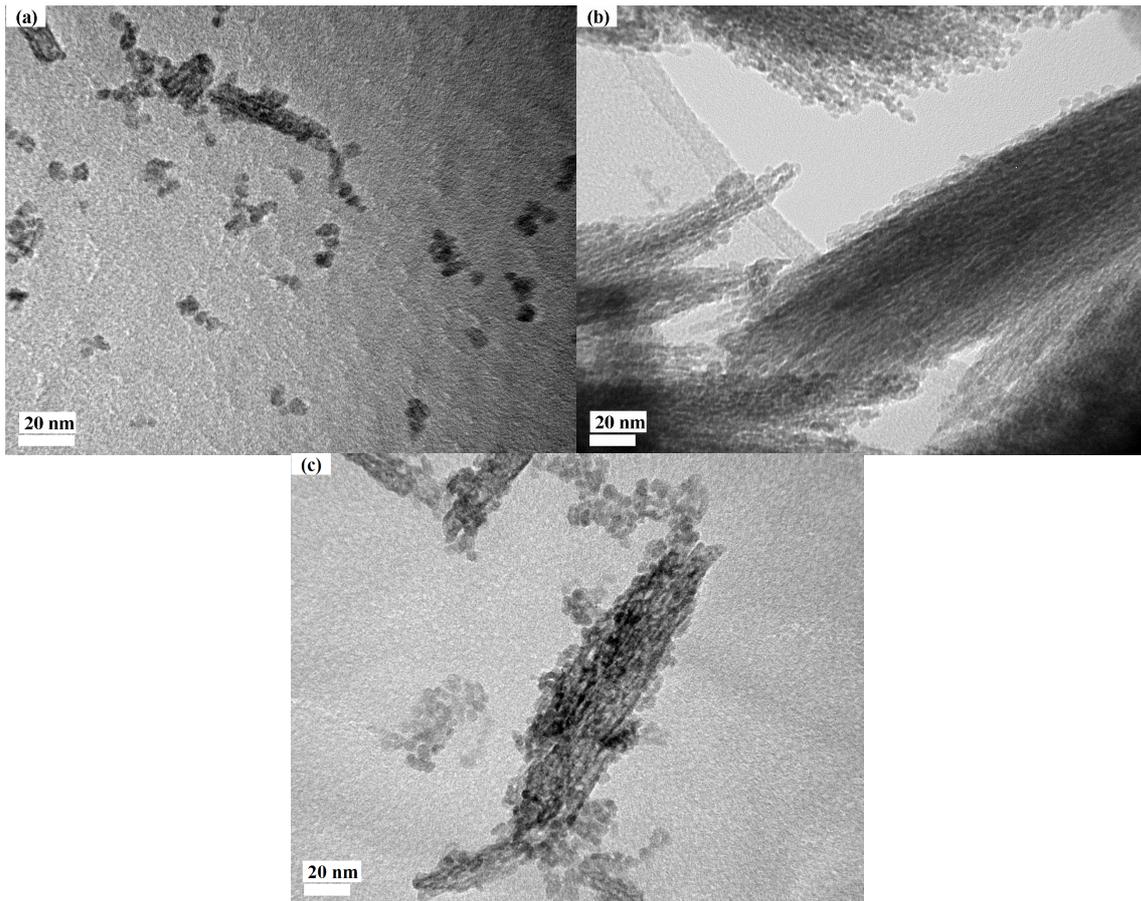


Figure V.25. : Clichés de microscopie électronique en transmission des produits obtenus dans le DEG sous 10000 Oe pendant (a) 2 h, (b) 3 h et (c) 6 h

Sur les clichés MET, on remarque principalement des objets anisotropes pour ces 3 échantillons. Des particules isotropes sont présentes dans les échantillons synthétisés pendant 2 et 6 heures. Étant donné que la phase est pure, on peut conclure que ce sont des particules d'akaganéite qui ne sont pas organisées de façon anisotrope.

Des caractérisations magnétiques ont été effectuées sur l'échantillon synthétisé pendant 3 heures dans le DEG sous 10000 Oe car il présente uniquement des nanofils sans présence d'impureté (NaCl).

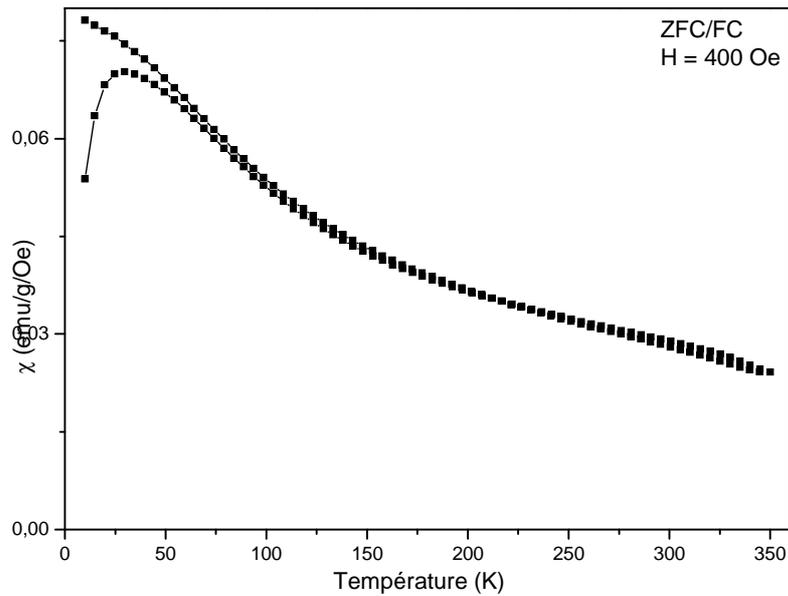


Figure V.26. : Courbes ZFC/FC sous 400 Oe de l'échantillon synthétisé pendant 3 h dans le DEG sous 10000 Oe

Le comportement magnétique de cet échantillon est similaire à celui de l'échantillon élaboré dans le système Co-Fe et discuté plus haut. Les courbes ZFC/FC se superposent au-dessus de 50 K. On observe que la courbe ZFC exhibe un pic à 30 K alors que la courbe FC n'en présente aucun, ceci est typique d'un caractère superparamagnétique au-dessus de cette température.

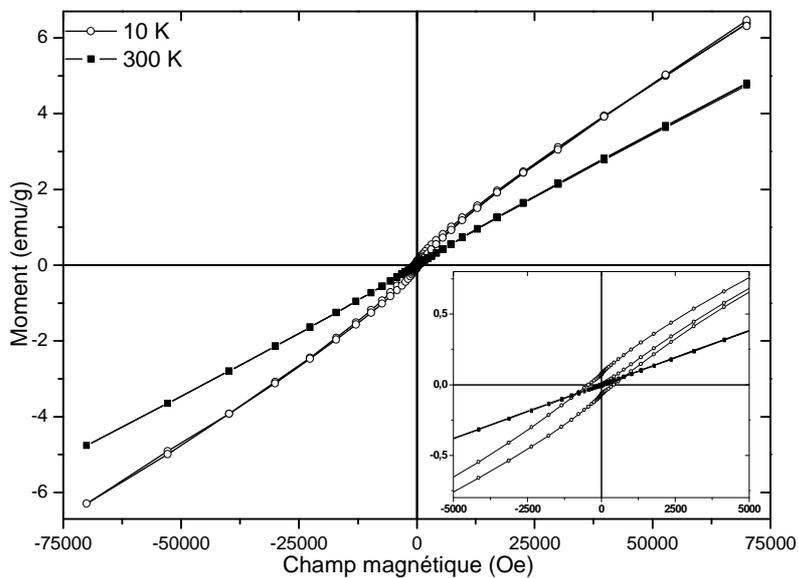


Figure V.27. : Cycles d'hystérésis de l'échantillon synthétisé pendant 3 h dans le DEG sous 10000 Oe et en insert le zoom autour de 0 Oe

On remarque que les cycles d'hystérésis ne sont pas saturés sous un champ magnétique de 7 Tesla. Le cycle à 10 K présente un champ coercitif de 420 Oe ce qui est en faveur d'un comportement

ferromagnétique en dessous de la température de blocage de 30 K. Le cycle à 300 K présente un champ coercitif et une aimantation rémanente nulle confirmant le caractère paramagnétique au-dessus de 30 K.

II.1.2.2. Influence du champ magnétique

Des synthèses dans le DEG pendant 3 heures sans champ magnétique ou sous 10000 Oe ont été effectuées.

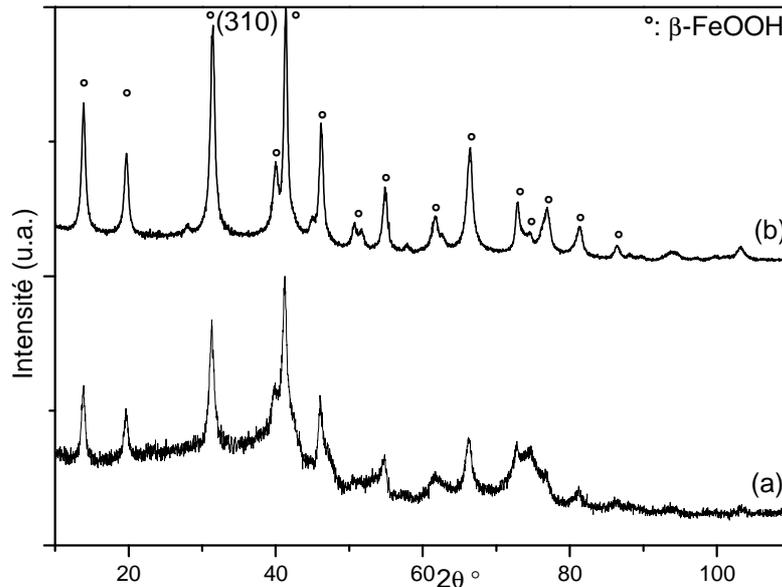


Figure V.28.a : Diffractogrammes des échantillons synthétisés dans le DEG pendant 3 h (a) sans champ magnétique et (b) sous 10000 Oe

Dans les deux cas, on obtient le diffractogramme de la phase akaganéite pure. Les paramètres de maille sont de 10,492(5) et 3,016(2) Å pour la synthèse sans champ magnétique et de 10,509(2) et 3,024(1) Å pour celle sous 10000 Oe. Le diffractogramme de l'échantillon synthétisé sans champ présente néanmoins un bruit de fond plus important et une cristallinité moins bonne de la phase.

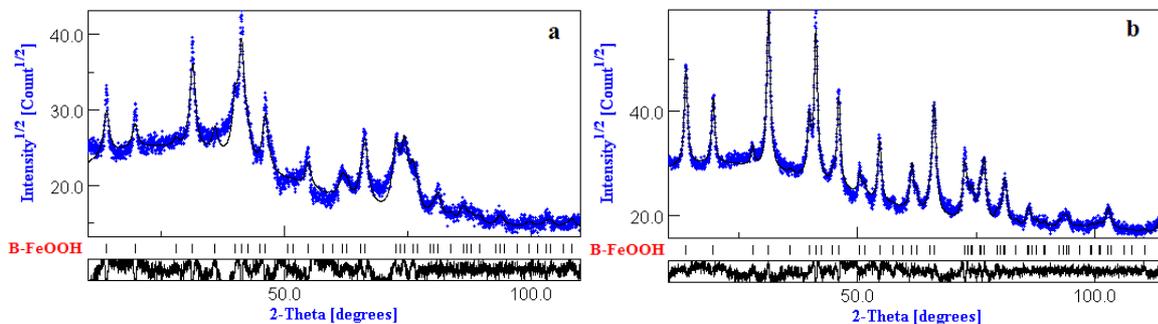


Figure V.28.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées dans le DEG pendant 3 h (a) sans champ magnétique et (b) sous 10000 Oe

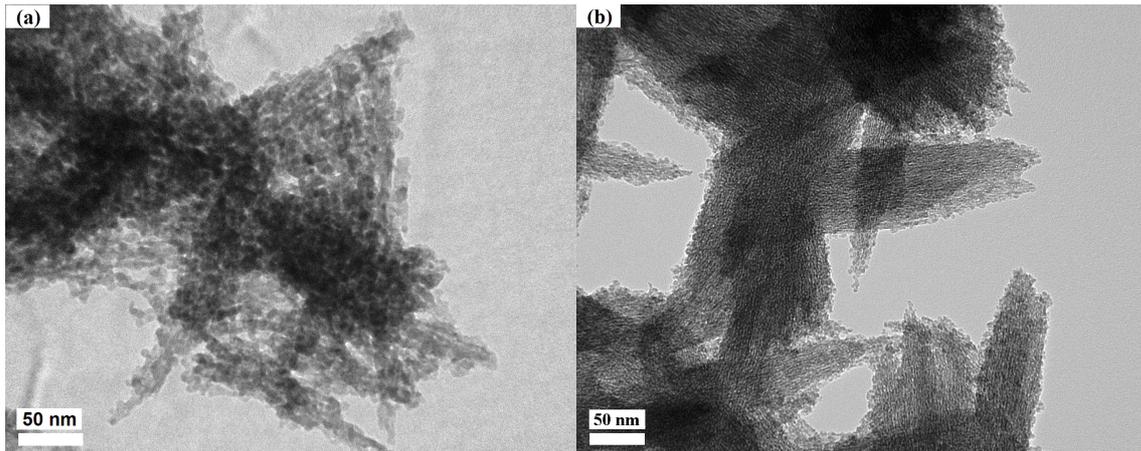


Figure V.29. : Clichés MET des échantillons synthétisés dans le DEG pendant 3 h (a) sans champ magnétique et (b) sous 10000 Oe

Sur les images MET, on observe que lorsqu'aucun champ magnétique n'est appliqué lors de la synthèse, les particules ne sont pas ordonnées en objets anisotropes, l'organisation est plus chaotique. Pour la synthèse sous champ on remarque des objets anisotropes bien définis et alignés.

II.1.2.3. Analyse ATG sur le produit obtenu dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe

Une analyse ATG (Analyse ThermoGravimétrique) a été effectuée sur l'échantillon synthétisé dans le DEG pendant 3 heures sous 10000 Oe. Quelques milligrammes de poudre ont été placés au sein de l'appareil. L'analyse a eu lieu sous air et la montée en température est de 5 °C/min.

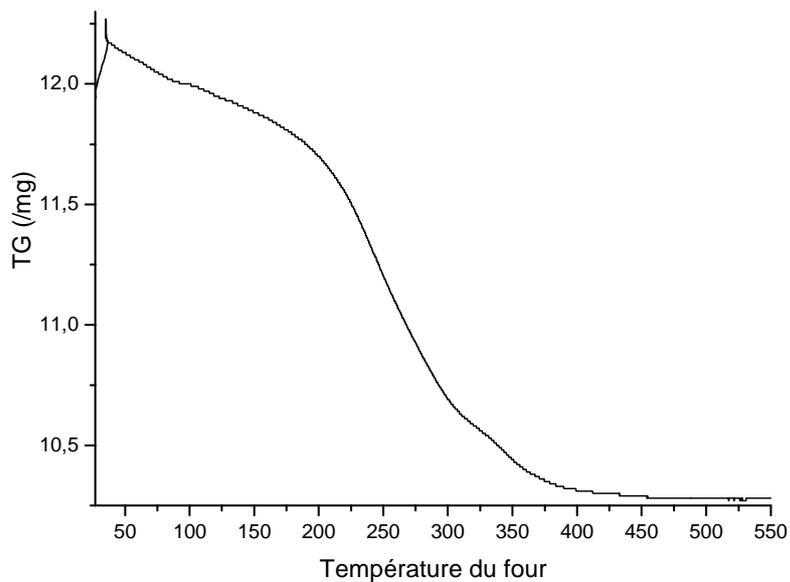


Figure V.30. : ATG de l'échantillon synthétisé dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe

On observe une perte de matière principalement entre 200 et 350 °C. Cette perte de masse est de 16 % (12,2 à 10,3 mg).

La DRX de l'échantillon obtenu après l'ATG est présentée Figure V.31.

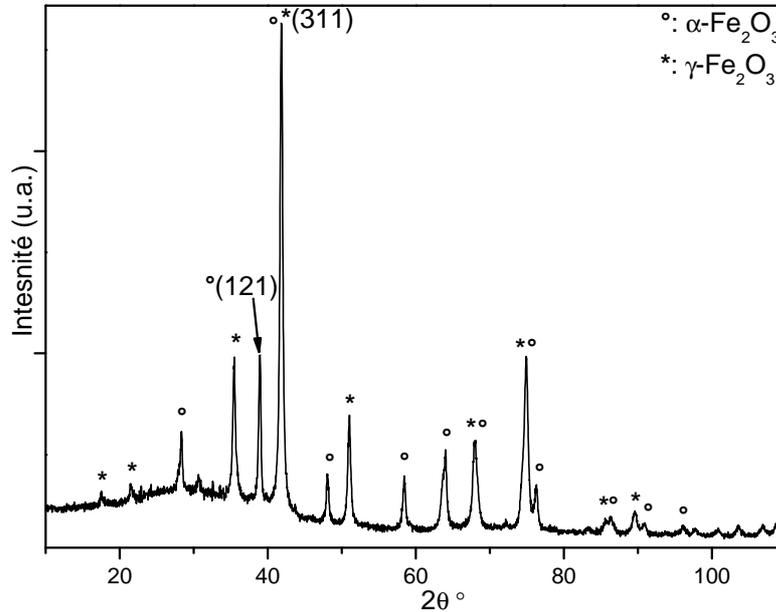
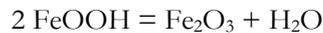


Figure V.31. : Diffractogrammes du produit obtenu post-ATG

On observe sur le diffractogramme que les produits obtenus après une analyse ATG sur la phase FeOOH (88,845 g/mol) sont $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (159,7 g/mol). Or, la réaction sous air



correspond à une perte de masse de 10 % (H_2O). Cette perte de masse est inférieure à celle observée sur l'analyse ATG (16 %). Un recuit sous air d'akaganéite mène aux deux variétés allotropiques de l'oxyde ferrique.

II.1.2.4. Etude morphologique

Des images MET ainsi qu'un cliché de diffraction MET de l'échantillon synthétisé pendant 3 heures dans le DEG sous 10000 Oe sont présentés ci-dessous. Ces clichés ont été réalisés à L'ENSICAEN au laboratoire CRISMAT, dans le cadre d'un projet METSA comme signalé plus haut.

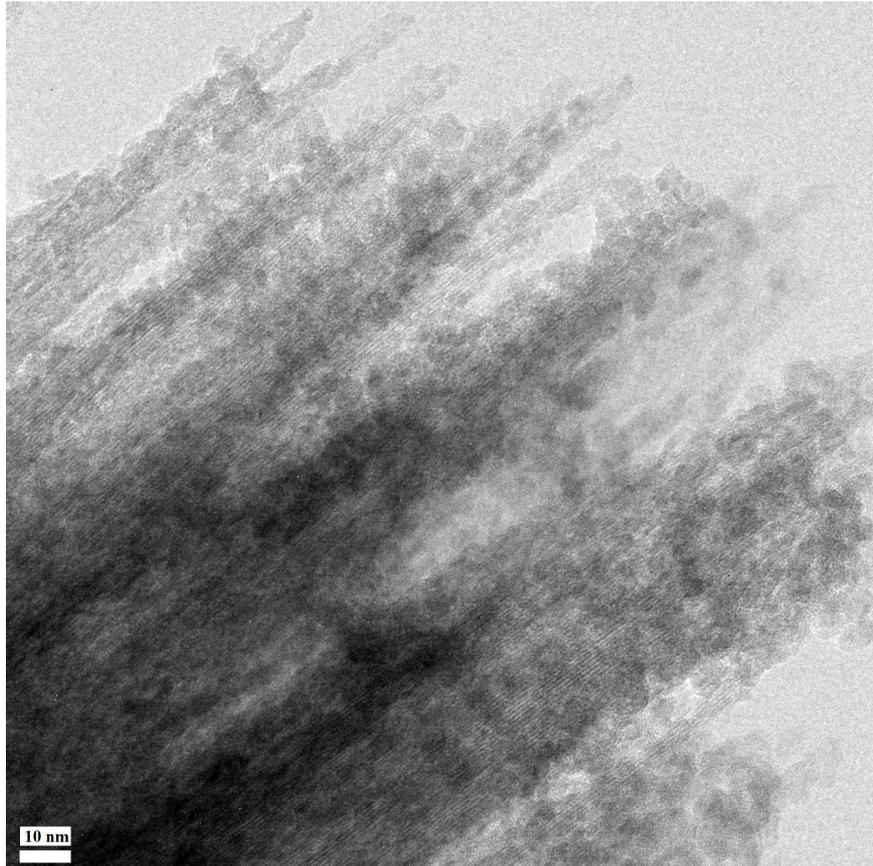


Figure V.326. : Cliché MET de l'échantillon synthétisé pendant 3 h dans le DEG sous 10000 Oe

Ces clichés permettent de mieux mettre en évidence le mécanisme de formation des nanofils. En effet, ces nanofils sont en fait formés par l'agrégation de nanoparticules 1D dont le diamètre est inférieur à 5 nm. Ces nanofils se développent alors sans doute dans une direction privilégiée qui serait celle imposée par les lignes du champ magnétique appliqué. La diffraction donne des anneaux de Debye ce qui semble plaider en faveur de nanofils monocristallins. Cependant, cette information dépend aussi de la taille du faisceau ayant servi à l'analyse.

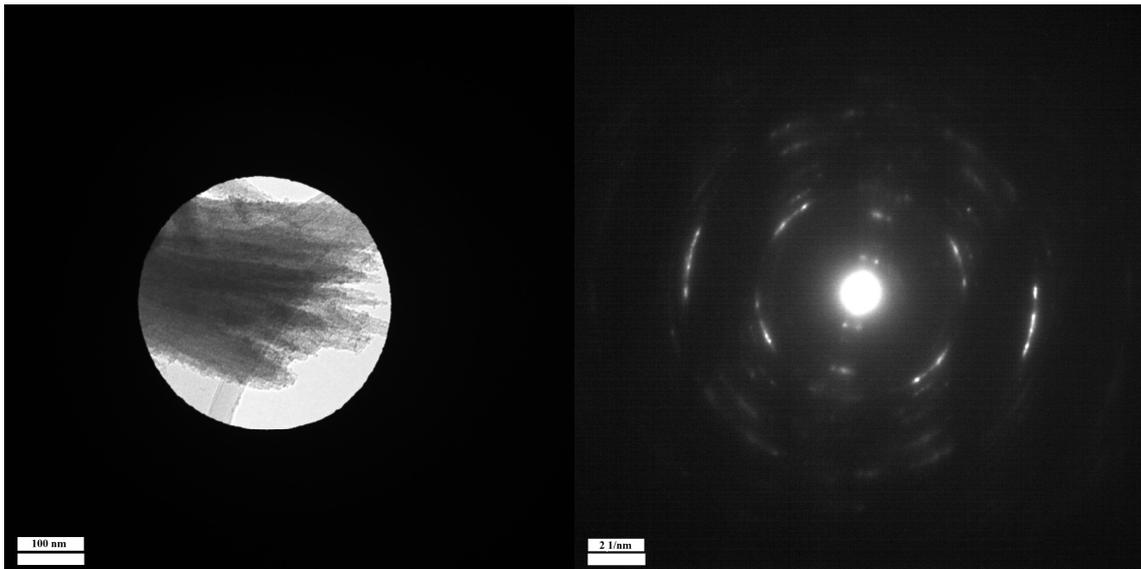


Figure V.33. : Cliché MET et cliché de diffraction MET de l'échantillon obtenu dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe

Le cliché de diffraction de l'échantillon Figure V.33 a été effectué à l'aide du MET avec pour longueur de caméra 1500 mm.

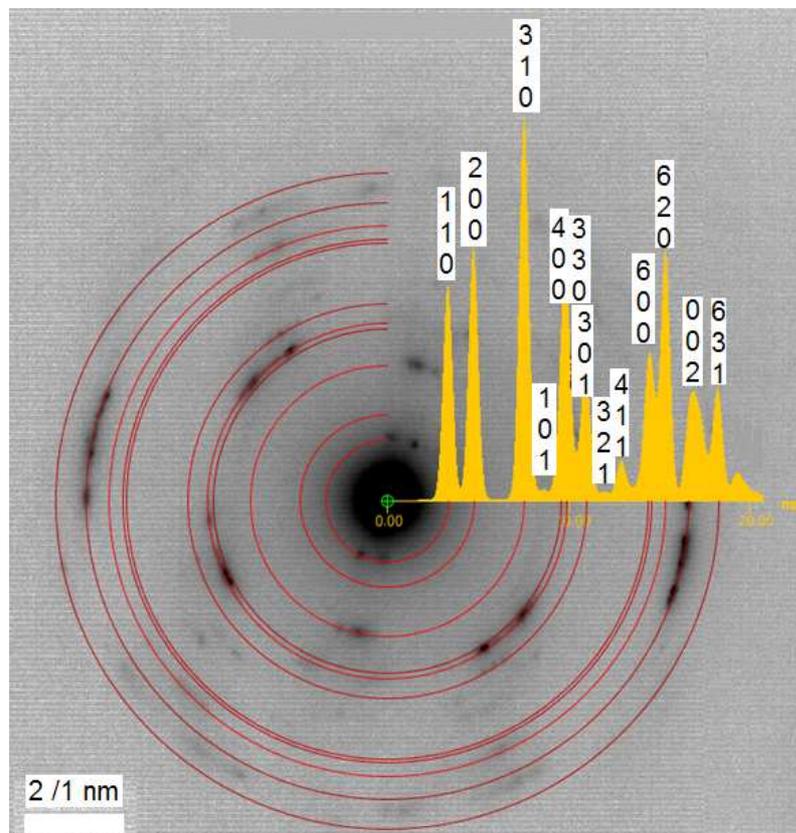


Figure V.34. : Cliché de diffraction et diffractogramme correspondant

La Figure V.34 présente le cliché de diffraction obtenu et traité ainsi que le diffractogramme correspondant calculé à l'aide de la fiche ICSD#167358 de l'akaganéite. Cette analyse a été effectuée à l'Université de Nantes à l'IMN par E. Gautron. On remarque que l'indexation des pics correspond parfaitement aux pics de la phase akaganéite.

II.1.2.5. Conclusion intermédiaire sur les synthèses sous champ à base de fer

L'akaganéite est le produit unique des synthèses sous champ magnétique à base de fer que nous avons effectuées. La synthèse optimale est celle sous 10000 Oe pendant 3 heures. Elle permet d'obtenir les objets anisotropes les mieux définis. L'application du champ magnétique est importante car elle induit une configuration plus ordonnée des nanofils. À l'aide des mesures magnétiques, nous observons que l'échantillon β -FeOOH est ferromagnétique en dessous d'une température de blocage de 30 K et paramagnétique au-dessus.

II.1.3. Synthèses à base de Ni/Fe

Les précurseurs utilisés sont : FeCl_3 anhydre, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ et $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. La synthèse est effectuée à 180 °C pendant 3 heures. Le champ magnétique appliqué est de 10000 Oe et le solvant utilisé est le DEG. Les poudres sont ensuite lavées à l'eau, l'acétone et l'éthanol, centrifugées à 6000 tr/min puis séchées à l'étuve à 50 °C.

L'échantillon obtenu est caractérisé par DRX (Figure V.35.a), par MET (Figure V.36) et nous donnerons aussi ses propriétés magnétiques.

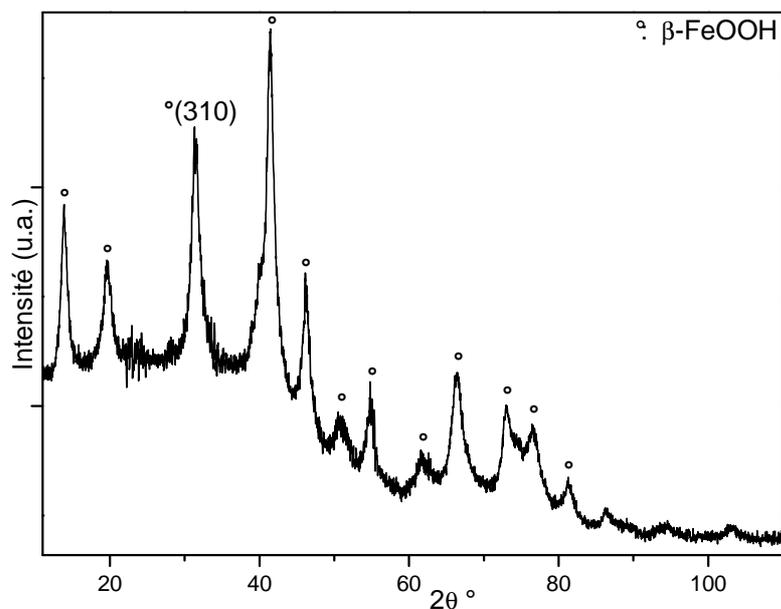


Figure V.35.a : Diffractogramme du produit obtenu après synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h

Le diffractogramme DRX correspond à celui de la phase akaganéite pure. Ce résultat est similaire à la synthèse à base de cobalt et fer dans le butanediol où la phase akaganéite pure a été obtenue. Les paramètres de maille sont $a = 10,481(5) \text{ \AA}$ et $c = 3,015(1) \text{ \AA}$ (Figure V.35.b). Là encore, comme dans le cas du système Fe-Co, le nickel peut avoir substitué en partie le fer dans la structure de l'akaganéite ou peut être resté en solution sous forme de cations.

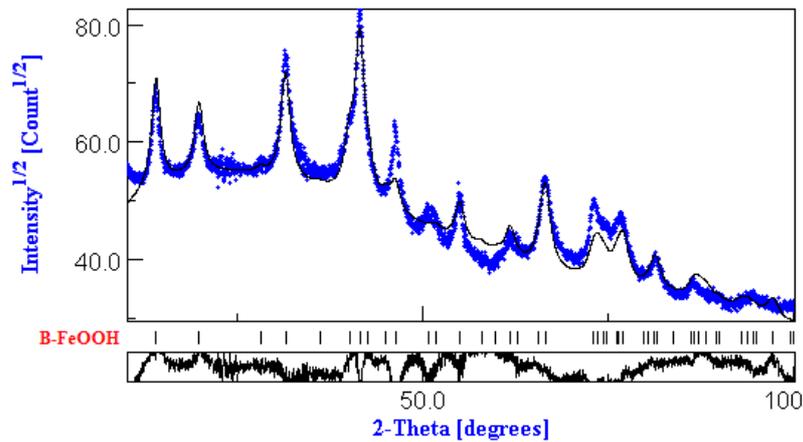


Figure V.35.b : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de la poudre dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h

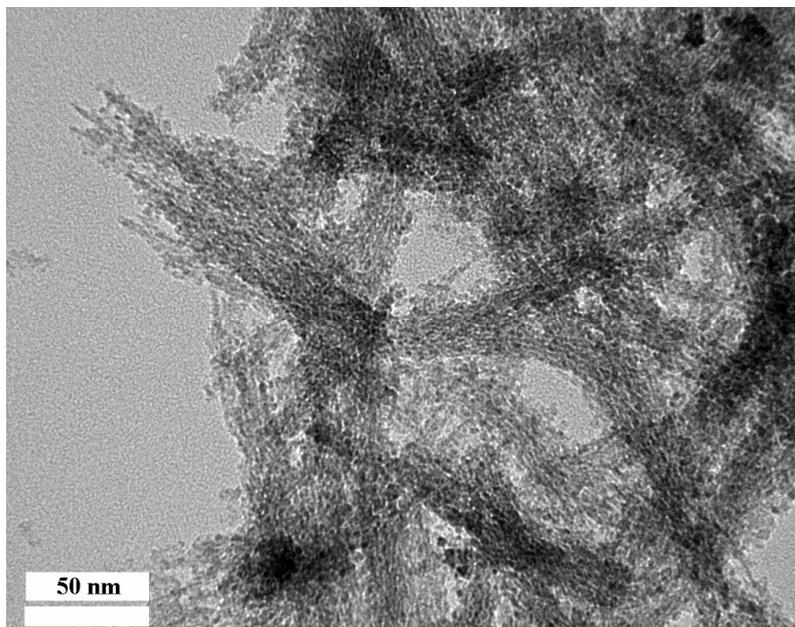


Figure V.36. : Cliché MET du produit obtenu après synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h

Comme dans les cas des synthèses précédentes (cobalt-fer et fer seul), les observations MET montrent que l'akaganéite se présente sous forme de nanofils de longueur allant jusqu'à 300 nm et avec un

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

diamètre d'environ 2 nm. Là encore les nanofils sont formés de l'agrégation de nanoparticules sphériques d'un diamètre environ égal à 2 nm.

Les mesures des susceptibilités en mode ZFC/FC sous 400 Oe ainsi que les aimantations en fonction du champ à 10 et 300 K ont été effectuées.

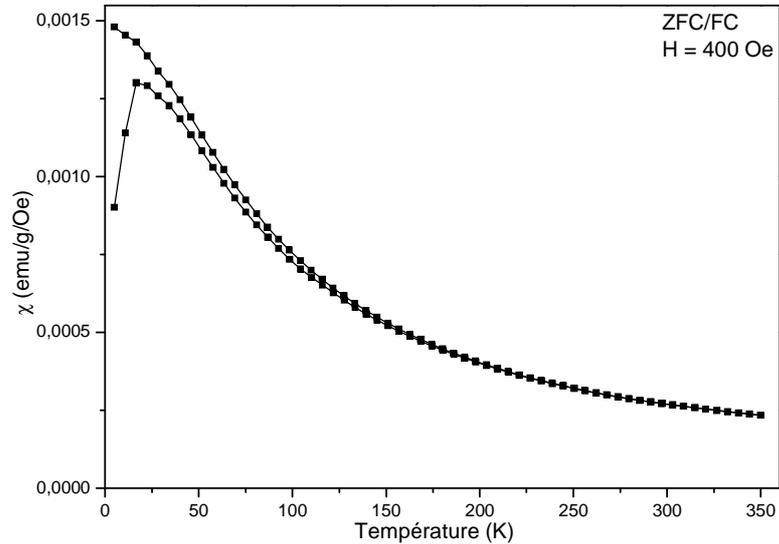


Figure V.37. : Courbes ZFC/FC sous 400 Oe de l'échantillon synthétisé à base de Ni/Fe

Ici, comme pour les systèmes précédents (Co-Fe et Fe), les courbes ZFC/FC présentent une irréversibilité témoignant d'un comportement superparamagnétique avec une température de blocage voisine de 17 K.

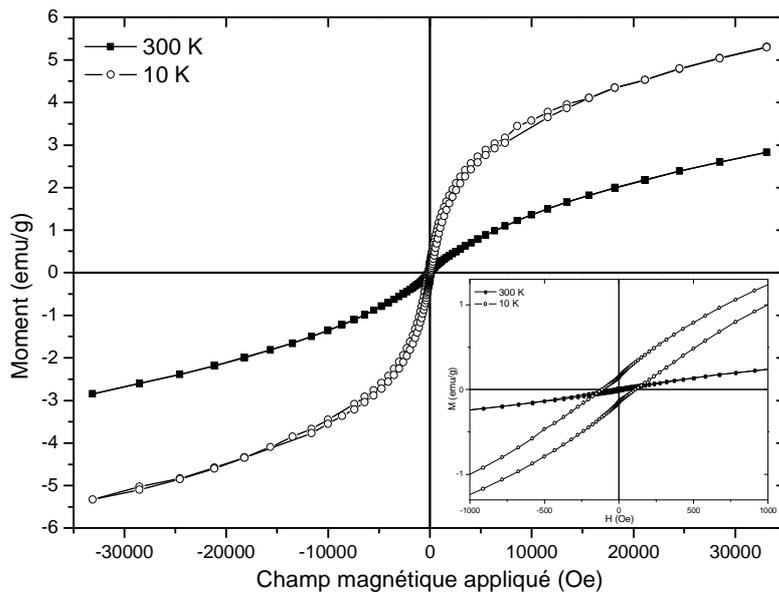


Figure V.38. : Cycles d'hystérésis à 10 et 300 K de l'échantillon synthétisé à base de Ni/Fe

On observe que les cycles ne sont pas saturés sous 35000 Oe, ils présentent des aimantations de 5 et 3 emu/g à 10 et 300 K respectivement. Les champs coercitifs de cet échantillon sont de 110 Oe à 10 K et 35 Oe à 300 K.

II.1.4. Synthèse à base de Co

Lors de la synthèse dans les mêmes conditions mais avec du Co et du Fe comme précurseurs, nous observons uniquement l'akaganéite au DRX mais un pourcentage massique de 8 % de cobalt était obtenu lors de l'analyse EDS. Afin de comprendre sous quelle forme le cobalt peut être dans cet échantillon, nous avons effectué une synthèse avec un précurseur de cobalt seul pour comparaison. Elle a été réalisée dans le 1,2-butanediol à 180 °C pendant 3 heures sous 10000 Oe à partir de l'acétate de cobalt $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

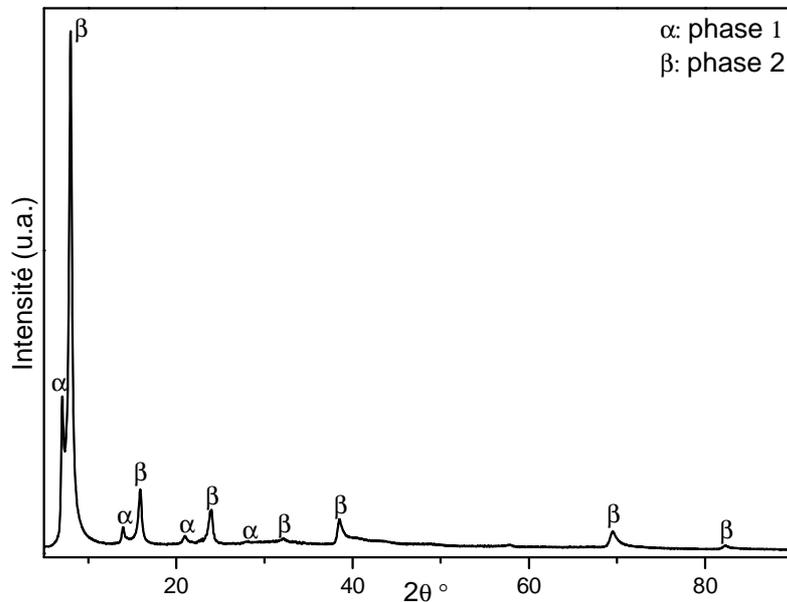


Figure V.39. : Diffractogramme de l'échantillon obtenu sous champ à base de cobalt

Tableau V.8. : Distances inter-réticulaires de l'échantillon, la phase α est en italique et la phase β est en caractère normal

$2\theta^\circ$	<i>7,07</i>	<i>7,99</i>	<i>13,97</i>	15,93	21,00	23,90	28,13	32,20	38,53	57,89	69,48	82,31
(hkl)	<i>(001)</i>	<i>(001)</i>	<i>(002)</i>	(002)	(003)	(003)	<i>(004)</i>	(004)	(100)		(110)	(200)
d_{hkl} (Å)	<i>14,49</i>	<i>12,82</i>	<i>7,35</i>	6,45	4,91	4,32	3,68	3,23	2,71	1,85	1,57	1,36

L'échantillon obtenu présente deux phases de sel d'hydroxyde lamellaire (SHL). La phase avec pour distance inter-réticulaire d_{001} de 12,82 Å correspond au SHL de cobalt-acétate référencé par L. Poul [49]. L'autre phase respecte le rapport $d_{001} = 2 \cdot d_{002} = 3 \cdot d_{003} = 4 \cdot d_{004}$, sa distance interlamellaire

légèrement plus élevée (14,49 Å) peut être due à l'intercalation de l'anion dérivant du butanediol ou à une organisation différente avec l'anion acétate comme anion intercalé.

Les propriétés magnétiques de cet échantillon ont été étudiées.

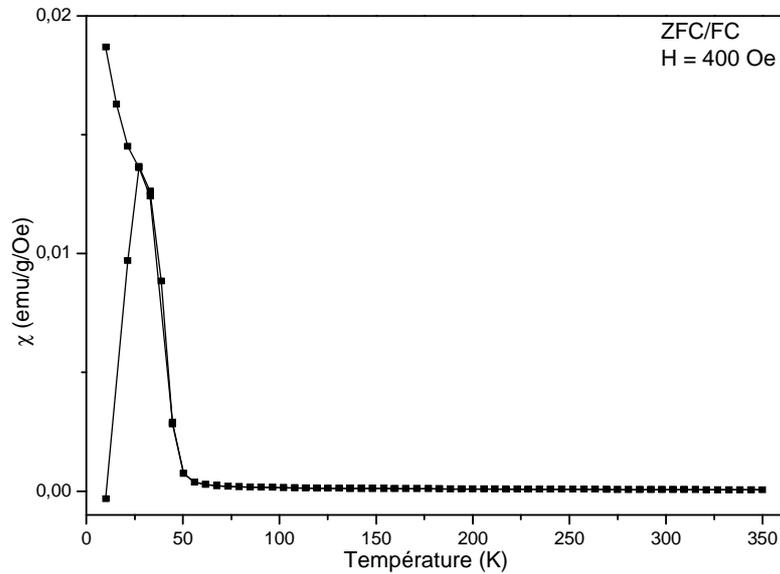


Figure V.40. : Courbes ZFC/FC sous 400 Oe de l'HDL de cobalt

Les courbes ZFC/FC de l'échantillon obtenu à base de cobalt se superposent au-dessus de 27 K. Ces courbes sont similaires à celles qu'obtient L. Poul [49] pour l'hydroxyacétate de cobalt.

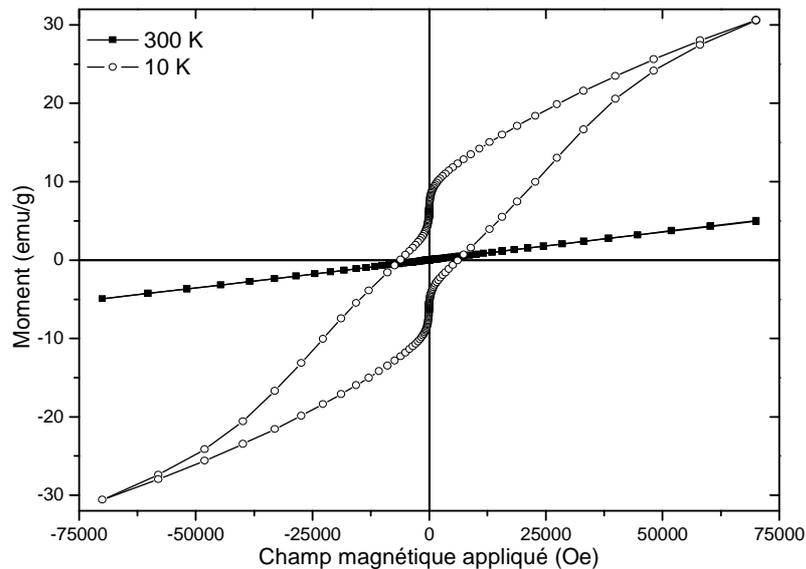


Figure V.41. : Cycles d'hystérésis à 10 et 300 K de l'HDL de cobalt

On observe que le cycle à 300 K est linéaire avec une aimantation à 70 kOe de 5 emu/g et un champ coercitif de 50 Oe. Le cycle d'hystérésis à 10 K présente une aimantation à 70 kOe de 30 emu/g et un

champ coercitif de 6200 Oe. Ce cycle présente un changement soudain de l'aimantation aux alentours de faibles champs magnétiques.

II.1.5. Propriétés magnétiques : comparaison des différents systèmes

Les courbes ZFC/FC sous 400 Oe des échantillons synthétisés sous 10000 Oe à base de Co/Fe et Co dans le butanediol pendant 3 heures et à base de Co/Fe, Ni/Fe et Fe dans le DEG pendant 2 heures pour Co/Fe et 3 heures pour les autres sont présentées ci-dessous. Les échantillons à base de Co/Fe, Ni/Fe et Fe ont été sélectionnés car ils présentent tous la phase akaganéite pure avec des objets fortement anisotropes. L'échantillon à base de cobalt est là pour être comparé à celui à base de Co/Fe présentant uniquement l'akaganéite au DRX mais ayant des champs coercitifs très élevés à basse température pour cette phase.

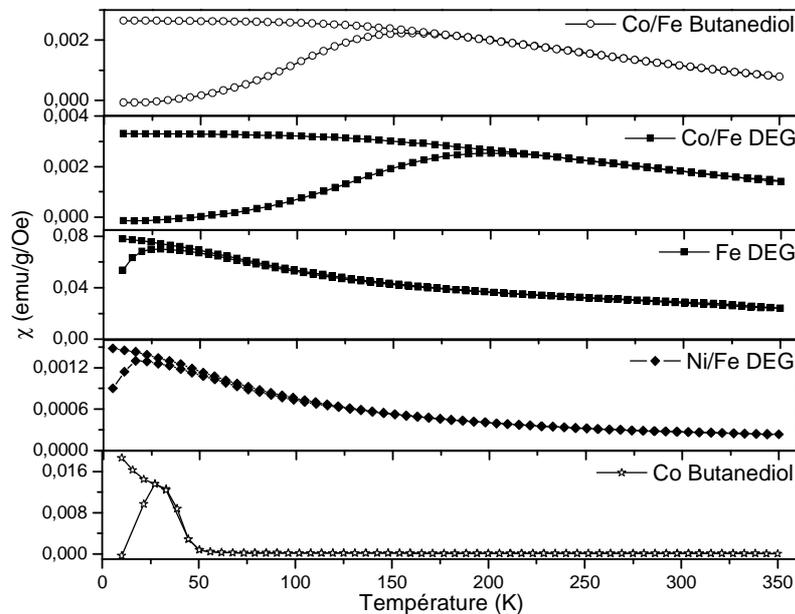


Figure V.42. : Courbes ZFC/FC sous 400 Oe des échantillons

On remarque que l'allure globale de ces courbes est similaire. Les températures de transition, en revanche, varient entre 30 et 200 K selon le composé observé.

Les cycles d'hystérésis à 10 et 300 K des échantillons synthétisés pendant 3 heures sous un champ de 10000 Oe sont présentés ci-dessous.

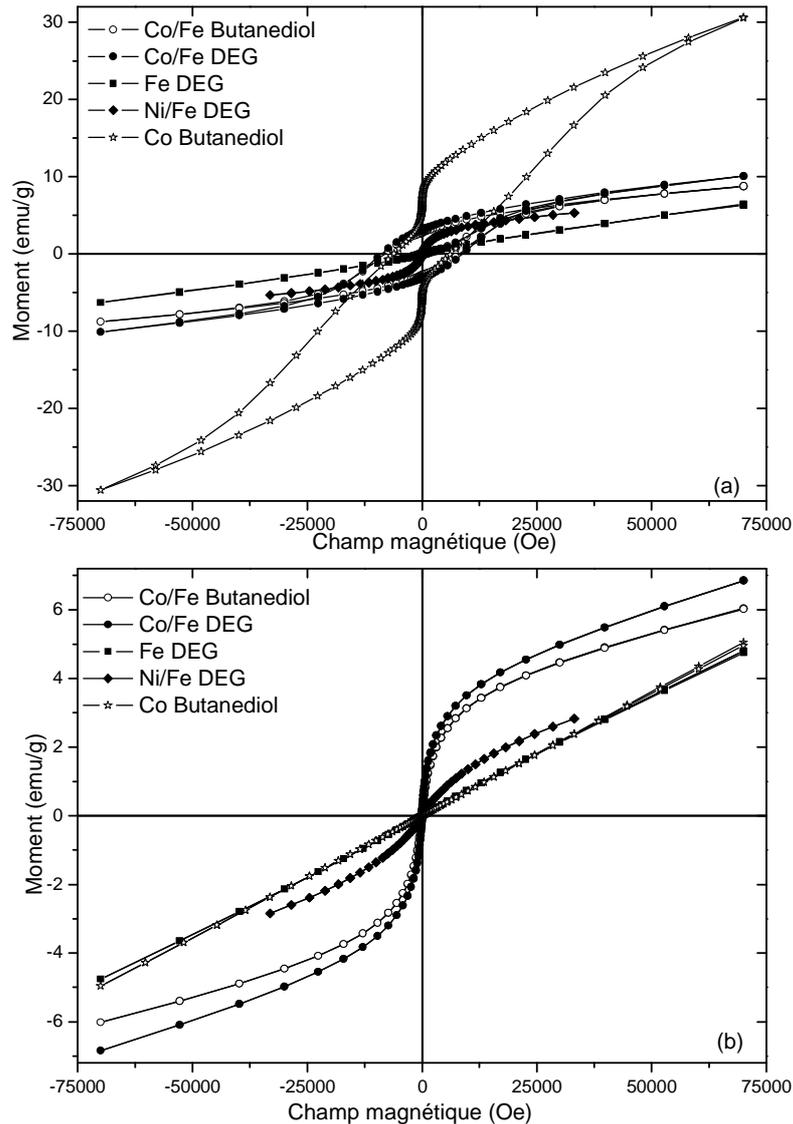


Figure V.43. : Cycles d'hystérésis à (a) 10 et (b) 300 K des échantillons

Sur les cycles à 10 K, on remarque le caractère particulier de l'échantillon synthétisé uniquement à base de cobalt. Les autres cycles présentent la même allure. En revanche, les échantillons synthétisés à base de cobalt-fer présentent un champ coercitif plus élevé que ceux synthétisés à base de fer et de nickel-fer. A 300 K, les échantillons à base de cobalt pur et fer pur présentent une aimantation qui varie linéairement avec le champ appliqué témoignant du caractère paramagnétique de ces matériaux. On remarque que tous les cycles présentent un champ coercitif inférieur à 50 Oe à cette température. Les cycles des échantillons à base de cobalt-fer présentent l'aimantation à 70 kOe la plus élevée.

II.1.6. Discussion générale sur les synthèses sous champ

Les résultats discutés plus hauts montrent que la synthèse en milieu polyol assistée par un champ magnétique mène à la formation de deux phases : l'akaganéite et l'oxyde spinelle. Il est intéressant de

noter que l'akaganéite est un composé fort important comme intermédiaire dans l'élaboration d'un grand nombre de matériaux à base de fer et destinés à diverses applications ([152-156]). Un aperçu de la bibliographie montre que la synthèse de ce composé sous forme anisotrope fait appel à des méthodes nécessitant l'utilisation d'agents surfactants [157] ou d'agents templates comme les anodes d'oxyde d'aluminium (AAO) [158]. La méthode que nous proposons ici apparaît d'une part plus simple à mettre en œuvre, et, d'autre part, peu consommatrice de produits chimiques.

L'akaganéite et le spinelle obtenus se distinguent par leur morphologie. L'akaganéite adopte une morphologie anisotrope sous forme de nanofils constitués par l'agrégation de nanoparticules alors que l'oxyde spinelle adopte une morphologie équiaxiale correspondant à des nanoparticules de diamètre d'environ 5 nm.

Au vu des différents résultats, il est possible de conclure que l'anisotropie des matériaux est induite par le champ magnétique. Celui-ci tend à aligner les nanoparticules primaires qui formeront par la suite les nanofils d'agrégats de nanoparticules monocristallines d'environ 2 nm de diamètre. Pour les systèmes à base de cobalt/fer, la synthèse menant à une phase pure akaganéite sous forme de nanofils est celle dans le butanediol pendant 3 h sous un champ magnétique de 10000 Oe. Un temps plus long entraîne la disparition de l'akaganéite au profit du spinelle CoFe_2O_4 avec un changement de la morphologie passant des nanofils à des particules isotropes d'une taille d'environ 5 nm. Pour le système à base de fer et de nickel-fer, les nanofils d'akaganéite sont obtenus quand le DEG est utilisé comme solvant et que la synthèse est conduite pendant 3 h sous un champ magnétique de 10000 Oe. En comparant les échantillons obtenus lors des synthèses sous 10000 Oe pendant 3 heures dans le DEG, on remarque que dans le cas du Ni-Fe et Fe, la phase akaganéite pure est obtenue alors que pour le Co-Fe, la présence de la phase spinelle CoFe_2O_4 est aussi observée. Il semblerait donc que pour les synthèses à base de Co-Fe, il y ait compétition entre la formation des deux phases, le champ magnétique favorisant la phase akaganéite et le temps de synthèse plus long favorisant la phase spinelle. On remarque d'ailleurs que le champ coercitif de cet échantillon est plus élevé que celui de la phase spinelle ou akaganéite pure et sa température de blocage est aussi la plus élevée, un mélange des deux phases semble donc présenter des propriétés magnétiques intéressantes. Pour les phases akaganéite pures, on observe une différence au niveau de l'ouverture des cycles d'hystérésis à basse température entre les phases obtenues à partir de Co-Fe (3 h, butanediol, 10000 Oe) ou Fe (3 h, DEG, 10000 Oe). En effet, les cycles sont plus ouverts pour la synthèse à base de cobalt-fer. On remarque aussi sur les courbes ZFC/FC que la température de blocage est plus haute pour la phase akaganéite obtenue à base de Co-Fe. Après analyse EDS, nous avons observé un pourcentage massique restant de 8 % de cobalt, pouvant alors expliquer ces phénomènes.

Il est intéressant de noter que la phase akaganéite élaborée dans le système Co-Fe possède un champ coercitif élevé. La DRX ne pouvait exclure la présence d'une très faible proportion de CoFe_2O_4 qui serait responsable de cette valeur élevée du champ coercitif. Cependant, les phases SHL à base de

cobalt seul, élaborées au cours de ce travail, présentent aussi un champ coercitif élevé (6200 Oe). Cette coercitivité élevée dans des matériaux hydroxydes lamellaires à base de cobalt a été observée antérieurement. A titre d'exemple, un champ coercitif de 19000 Oe a été rapporté par Kurmo *et al.* pour le sel d'hydroxyde double $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [159]. Ainsi on peut supposer que le cobalt présent comme cation substituant le fer dans la phase akaganéite peut être à l'origine du champ coercitif élevé pour cette phase (8200 Oe). Une étude plus détaillée de cette phase et notamment la détermination de la formule chimique reste à mener pour une meilleure caractérisation physicochimique.

II.2. Réduction des systèmes anisotropes

Partant de ces phases oxyhydroxydes présentant une anisotropie de forme, nous avons réalisé des réactions de réduction dans l'objectif d'obtenir des formes réduites (oxydes ou métaux) gardant la même morphologie. Les réactions de réduction ont été effectuées dans un four tubulaire sous flux d'hydrogène. Le flux d'hydrogène a été fixé à 160 ml/min, la température est comprise entre 300 et 600 °C et le temps de recuit entre 6 et 18 heures.

II.2.1. Systèmes à base de Co/Fe

II.2.1.1. Influence de la température de réduction sur le produit obtenu de la synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h

L'échantillon synthétisé dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 heures a été réduit dans le four sous flux d'hydrogène pendant 6 heures à 300 et 500 °C. Cet échantillon était composé d'akaganéite et de spinelle.

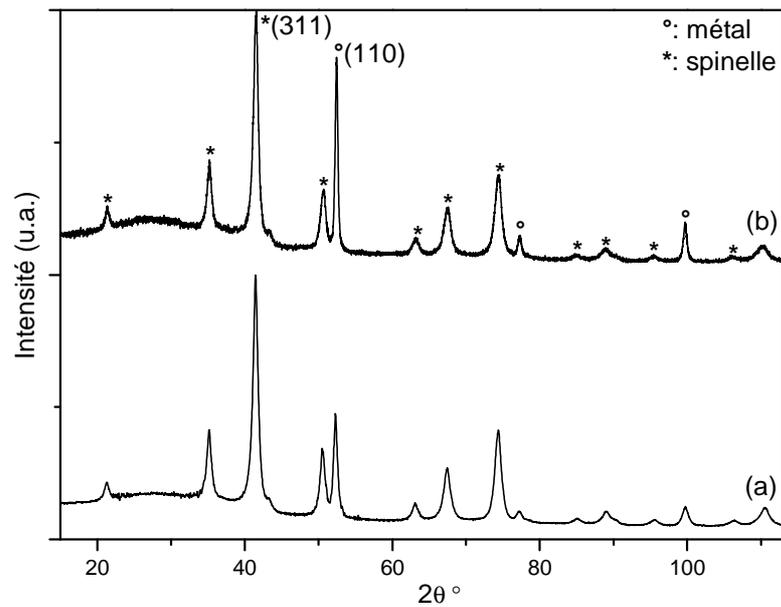


Figure V.44.a : Diffractogrammes des produits obtenus après réduction pendant 6 h à (a) 300 °C et (b) 500 °C

La réduction de l'échantillon à 300 et à 500 °C mène à un mélange de spinelle (cubique Fd-3m) et de métal pur (cubique Im-3m). Les phases utilisées pour les affinements des paramètres sont le fer et le spinelle Fe_3O_4 car il apparaît sur les analyses précédentes que la proportion en fer dans ces échantillons est plus importante que celle du cobalt. Le paramètre de maille de la phase spinelle est de 8,359(1) Å et de 8,380(1) Å et celui du métal est de 2,863(1) Å et de 2,866(1) Å pour les réduits à 300 et 500 °C respectivement. Les paramètres de maille restent inchangés que l'on prenne les phases à base de cobalt-fer ou de fer uniquement. À 300 °C, il y a un pourcentage massique de 11 % de métal (CoFe ou Fe) et à 500 °C, il y en a 14 %, le reste étant un spinelle (CoFe_2O_4 ou Fe_3O_4). Etant donné que l'échantillon de départ était composé de spinelle CoFe_2O_4 et d'oxyhydroxyde $\beta\text{-FeOOH}$, il n'est pas possible de connaître par DRX la proportion de chaque élément (Co et Fe) au sein de l'alliage métallique et du spinelle.

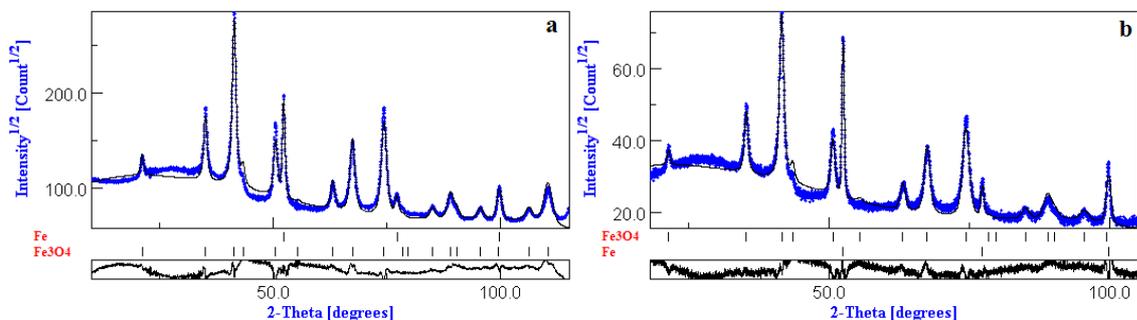


Figure V.44.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres réduites pendant 6 h à (a) 300 °C et (b) 500 °C

A l'aide d'une analyse EDS par MEB sur l'échantillon recuit à 500 °C, il nous est possible de définir le pourcentage de chaque élément. Le résultat donné dans le Tableau V.9 est une moyenne sur 4 mesures.

Tableau V.9. : Pourcentage des éléments Co et Fe dans l'échantillon recuit à 500 °C.

Elément	% massique	% atomique
Co	20,6	19,7
Fe	79,4	80,3

Le pourcentage massique de cobalt est d'environ 20 % et celui de fer de 80 % pour le recuit à 500 °C. Etant donné qu'il y a un pourcentage massique de 14 % de métal dans cet échantillon, on en déduit que le cobalt et le fer sont certainement répartis de manière aléatoire au sein des deux phases.

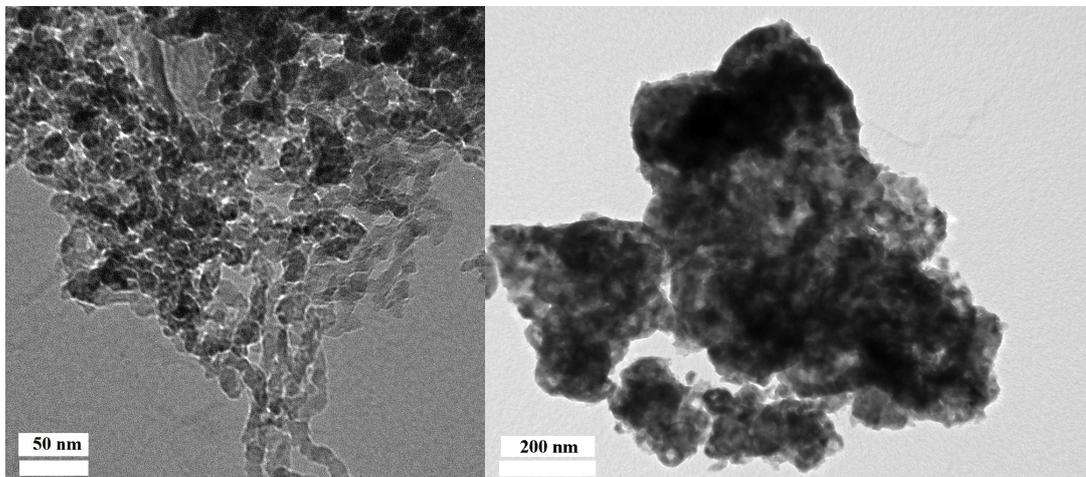


Figure V.45. : Clichés MET des produits obtenus après réduction pendant 6 h à (a) 300 °C et (b) 500 °C

Sur les clichés MET, on observe des objets de plusieurs centaines de nanomètres, voire quelques micromètres. Pour le recuit à 300 °C, il apparaît des particules avec des tailles très dispersées et qui semblent être en partie alignées, ce type de morphologie avait déjà été observé par Li *et al.* [104].

II.2.1.2. Réduction pendant 6 h à 300 °C sur le produit obtenu de la synthèse dans le butanediol sous 10000 Oe pendant 3 h

L'échantillon synthétisé dans le butanediol sous 10000 Oe pendant 3 heures a été réduit pendant 6 heures à 300 °C. Par DRX, nous avons observé uniquement l'akaganéite mais une analyse dispersive en énergie avait permis de mettre en évidence la présence du cobalt (8 % massique).

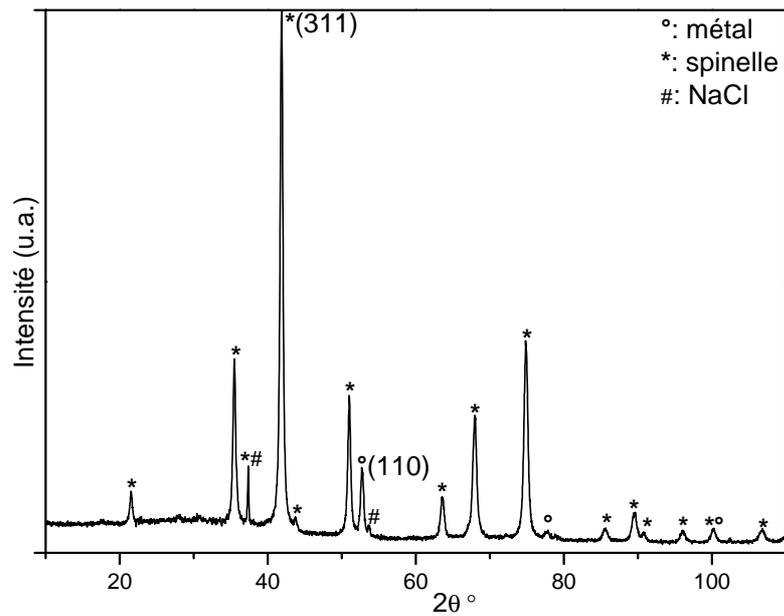


Figure V.46.a : Diffractogramme du réduct pendant 6 h à 300 °C de l'échantillon synthétisé dans le butanediol sous 10000 Oe pendant 3 h

L'analyse par DRX révèle la présence du spinelle Fe_3O_4 (ou CoFe_2O_4) avec pour paramètre de maille 8,347(1) Å, du fer (ou CoFe) avec pour paramètre de maille 2,859(1) Å et du NaCl (Figure V.46.b). Aucun sel n'avait été observé dans le diffractogramme de l'échantillon de départ, son pourcentage étant faible et les particules devant être très petites. On peut penser que ces petites particules coalescent sous l'effet du traitement thermique aboutissant à des particules qui deviennent alors détectables par DRX. En partant de l'oxyhydroxyde de fer avec un pourcentage massique de 8 % de cobalt au sein de l'échantillon, on obtient par analyse DRX, après réduction sous hydrogène à 300 °C pendant 6 heures, 95 % de spinelle avec des cristallites de 51 ± 1 nm en diamètre et 5 % d'alliage métallique avec des cristallites de 223 ± 17 nm en diamètre.

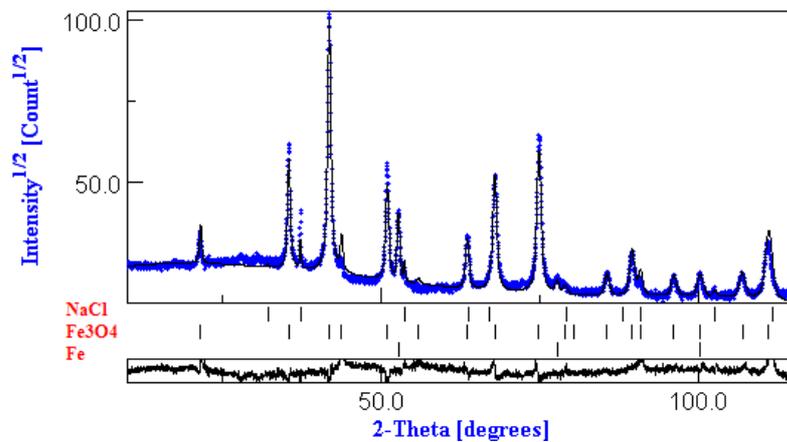


Figure V.46.b : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'échantillon réduit pendant 6 h à 300 °C

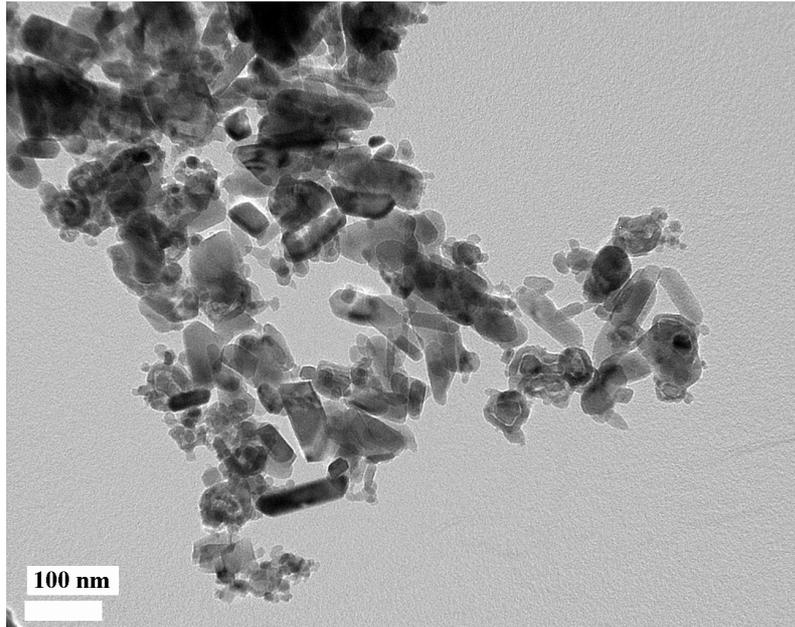


Figure V.47. : Cliché MET du réduit pendant 6 h à 300 °C de l'échantillon synthétisé dans le butanediol sous 10000 Oe pendant 3 h

Sur le cliché MET, on observe des objets anisotropes d'une longueur de quelques centaines de nanomètres ainsi que des particules isotropes et des particules cubiques.

La mesure des susceptibilités en mode ZFC et FC sous 400 Oe de cet échantillon a été effectuée.

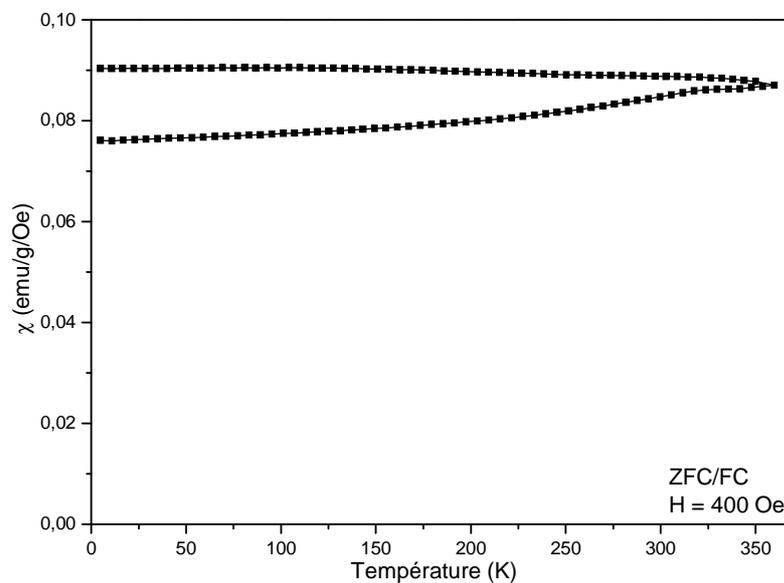


Figure V.48. : Courbes ZFC/FC sous 400 Oe de l'échantillon réduit pendant 6 h à 300 °C

Les mesures de cycles d'hystérésis ont également été effectuées sur cet échantillon. Plusieurs pastilles ont été préparées afin d'étudier l'anisotropie magnétique de l'échantillon.

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

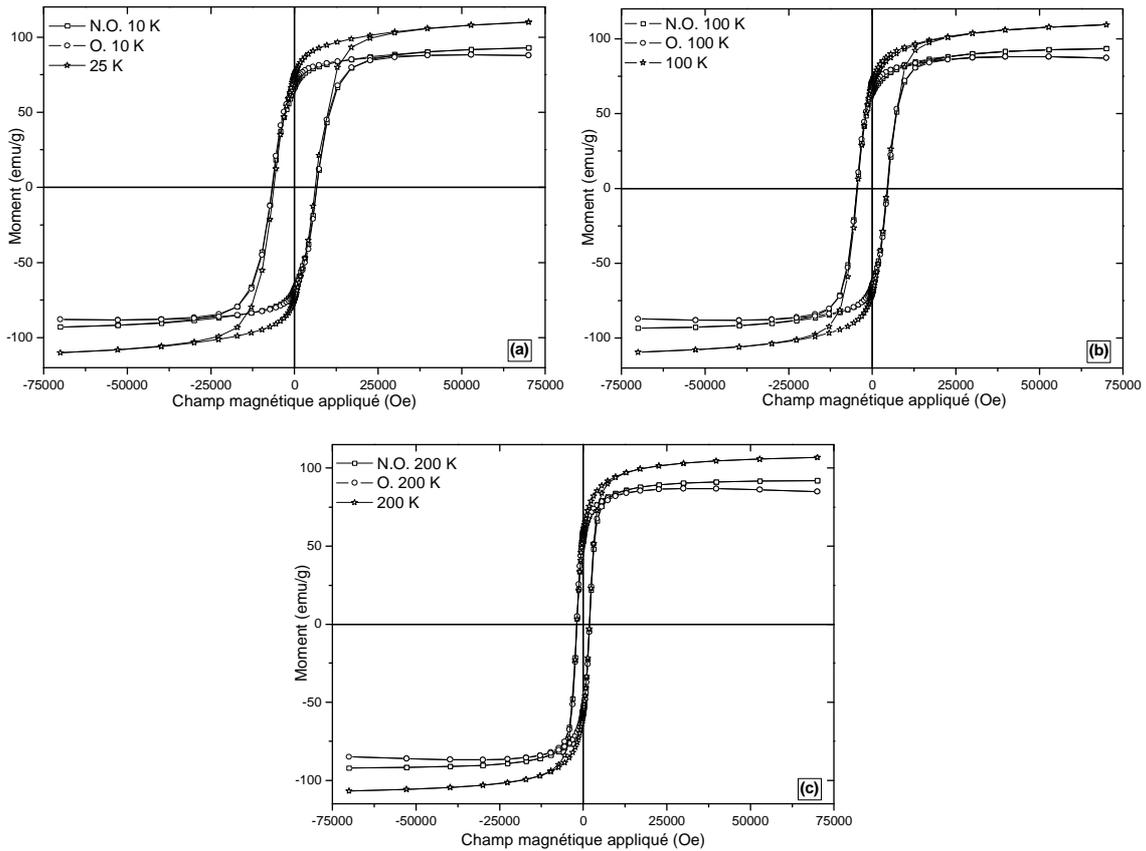


Figure V.49. : Cycles d'hystérésis de l'échantillon réduit pendant 6 h à 300 °C à (a) 10 K/25 K, (b) 100 K et (c) 200 K. (Pastilles avec des particules : N.O. pour Non-Orientées dans le butanediol, O. pour Orientées dans le butanediol et sans légende pour non-orientées dans l'époxy)

Pour la légende N.O. (Non-Orientées), les poudres ont été placées dans le butanediol (température de fusion aux alentours de 250 K), et les mesures ont été effectuées de 10 à 200 K sans orientation préalable des poudres. Pour la pastille O. (Orientées), les poudres sont placées dans le butanediol et la température est diminuée de la température ambiante à 10 K sous un champ magnétique de 7 Tesla afin d'orienter les particules selon une direction préférentielle. Ensuite les mesures des cycles sont effectuées de 10 à 200 K. Pour la légende sans nom, les particules ont été bloquées de manière aléatoire dans de l'époxy comme réalisé lors des mesures précédentes. On remarque que les cycles d'hystérésis des trois différentes gélules ont les mêmes allures.

Tableau V.104. : Tableau des grandeurs magnétiques de l'échantillon dans les différentes pastilles

Milieu dans la pastille	Température de mesure	M^{70kOe} (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
Polymères	25 K	110	74	6200
	100 K	109	70	4400
	200 K	107	57	1870
Butanediol non orientés	10 K	93	67	6580
	100 K	93	64	4560
	200 K	92	54	1870
Butanediol orientés sous 7 T	10 K	88	70	6630
	100 K	87	66	4560
	200 K	85	56	1890

L'aimantation sous 7 Tesla, l'aimantation rémanente et le champ coercitif de l'échantillon sont identiques dans chacune des gélules (en considérant un pourcentage d'erreur maximale de 15 % par la méthode min/max, due à l'erreur sur la pesée et à celle du VSM). Les particules anisotropes au sein de l'échantillon ne semblent pas s'orienter sous un champ magnétique de 7 Tesla. L'aimantation à saturation théorique à 10 K est de $95\% \times 92 + 5\% \times 220 = 98$ emu/g. Cette valeur est similaire à celles que nous avons obtenues, en considérant le pourcentage d'erreur. Le champ coercitif à 10 K d'environ 6500 Oe est très élevé par rapport à celui d'oxydes de fer de taille allant de 2,5 à 150 nm avec un champ coercitif maximum de 750 Oe à 5 K [160]. L'échantillon de départ présentait un pourcentage massique de 8 % de cobalt (analyse EDS). On remarque alors que cette valeur de champ coercitif de 6500 Oe est comprise entre le champ coercitif de CoFe de taille moyenne de 45 nm à 5 K (entre 500 et 1400 Oe) [104] et celui de CoFe₂O₄ de taille 50 nm à 10 K (15000 Oe) [96].

II.2.1.3. Conclusion intermédiaire sur la réduction des produits obtenus des synthèses à base de cobalt et fer

Les réductions à 300 °C mènent à des pourcentages massiques métalliques de 5 à 11 % alors que la réduction à 500 °C mène à 14 %. La réduction de l'échantillon de spinelle et akaganéite (synthétisé dans le DEG) ne semble pas concluante quant à l'anisotropie de forme du produit. En revanche, la réduction de l'échantillon d'akaganéite avec un pourcentage massique de 8 % de cobalt (synthétisé dans le butanediol) présente des particules anisotropes. Cet échantillon a une aimantation à saturation en accord avec sa composition (95 % de Fe₃O₄ et 5 % de Fe avec 8 % de cobalt substitué dans cette composition). Les champs coercitifs entre 10 et 200 K quant à eux sont très élevés et sont en accord avec la présence du cobalt dans l'échantillon.

II.2.2. Systèmes à base de Fe

II.2.2.1. Influence du temps sur la réduction du produit obtenu de la synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h

L'échantillon obtenu dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 heures a été réduit à 300 °C pendant 6 et 12 (6 + 6) heures. Pour la réduction de 12 heures, un premier recuit a été effectué pendant 6 heures, les poudres sont ensuite refroidies sous H₂ puis sont placées dans la boîte à gants sous argon pour une nuit, elles sont ensuite broyées pour homogénéisation et de nouveau placées dans le four pour un recuit de 6 heures.

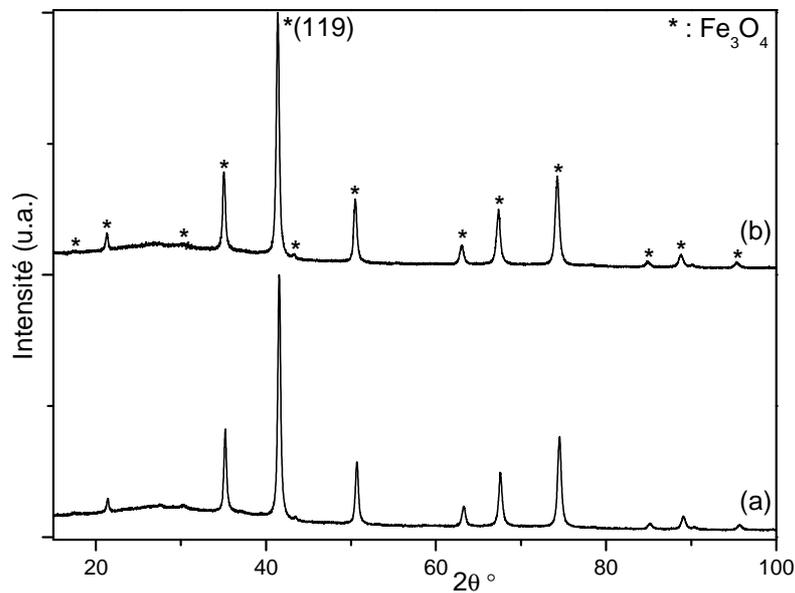


Figure V.50.a : Diffractogrammes des échantillons obtenus dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 heures réduit à 300 °C pendant (a) 6 h et (b) 12 h

Dans les deux cas on obtient uniquement un spinelle de fer Fe₃O₄ avec pour paramètres de maille $a = 8,359(1) \text{ \AA}$ pour (a) et $a = 8,383(1) \text{ \AA}$ pour (b) (Figure V.50.b). Le calcul des tailles de cristallites de façon isotrope mène à une taille de $49 \pm 1 \text{ nm}$ pour le recuit de 6 heures et $50 \pm 1 \text{ nm}$ pour le recuit de 12 heures. On conclut donc que le temps n'a pas, ou peu, d'influence sur la réduction à 300 °C.

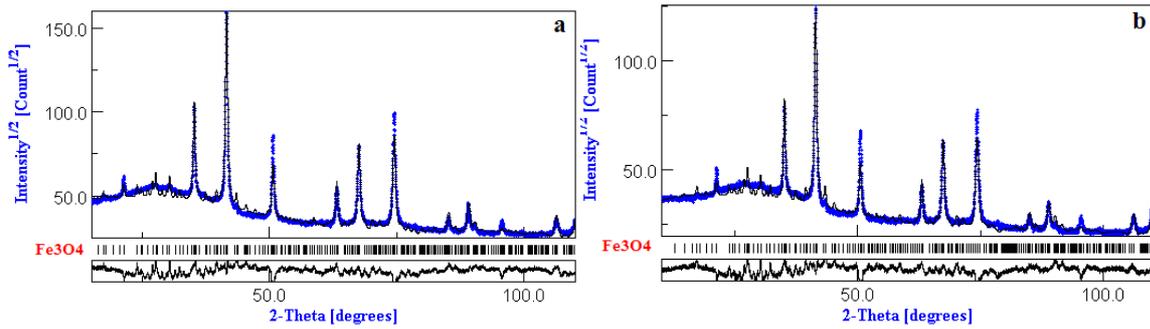


Figure V.50.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres réduites à 300 °C pendant (a) 6 h et (b) 12 h

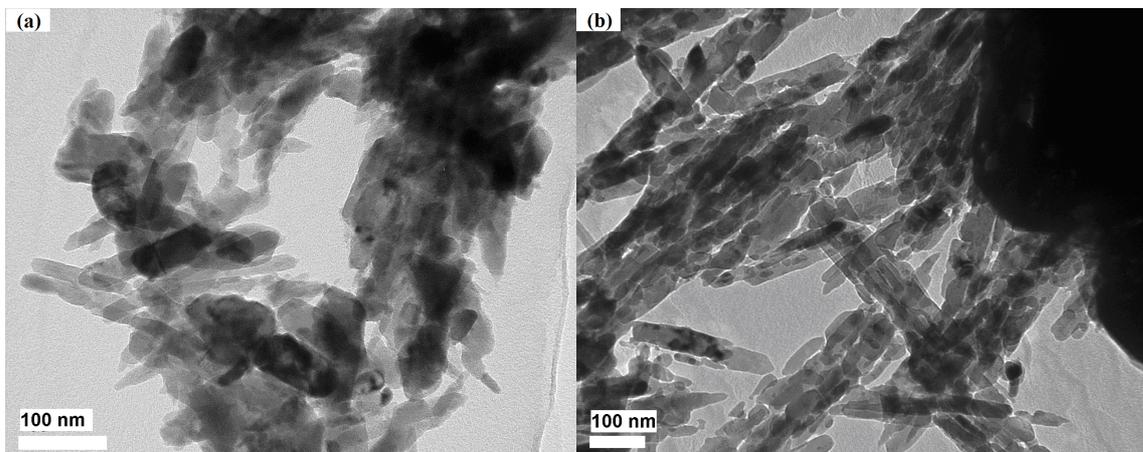


Figure V.51. : Clichés MET des réduits à 300 °C pendant (a) 6 h et (b) 12 h

Les nanoparticules se présentent sous forme de bâtonnets pour les deux recuits. Ils ont un diamètre apparent de 10 à 20 nm avec des longueurs comprises entre 80 et 150 nm pour celui réduit à 6 heures et entre 100 et 200 nm pour celui de 12 heures. Le rapport L/l (Longueur/largeur) est donc compris entre 5 et 20.

Des observations par microscopie électronique en transmission haute résolution ont été effectuées sur l'échantillon réduit à 300 °C pendant 12 heures car il présente les objets d'anisotropie 2D les plus grands. Ces images ont également été effectuées dans le cadre du projet METSA au laboratoire CRISMAT à l'ENSICAEN.

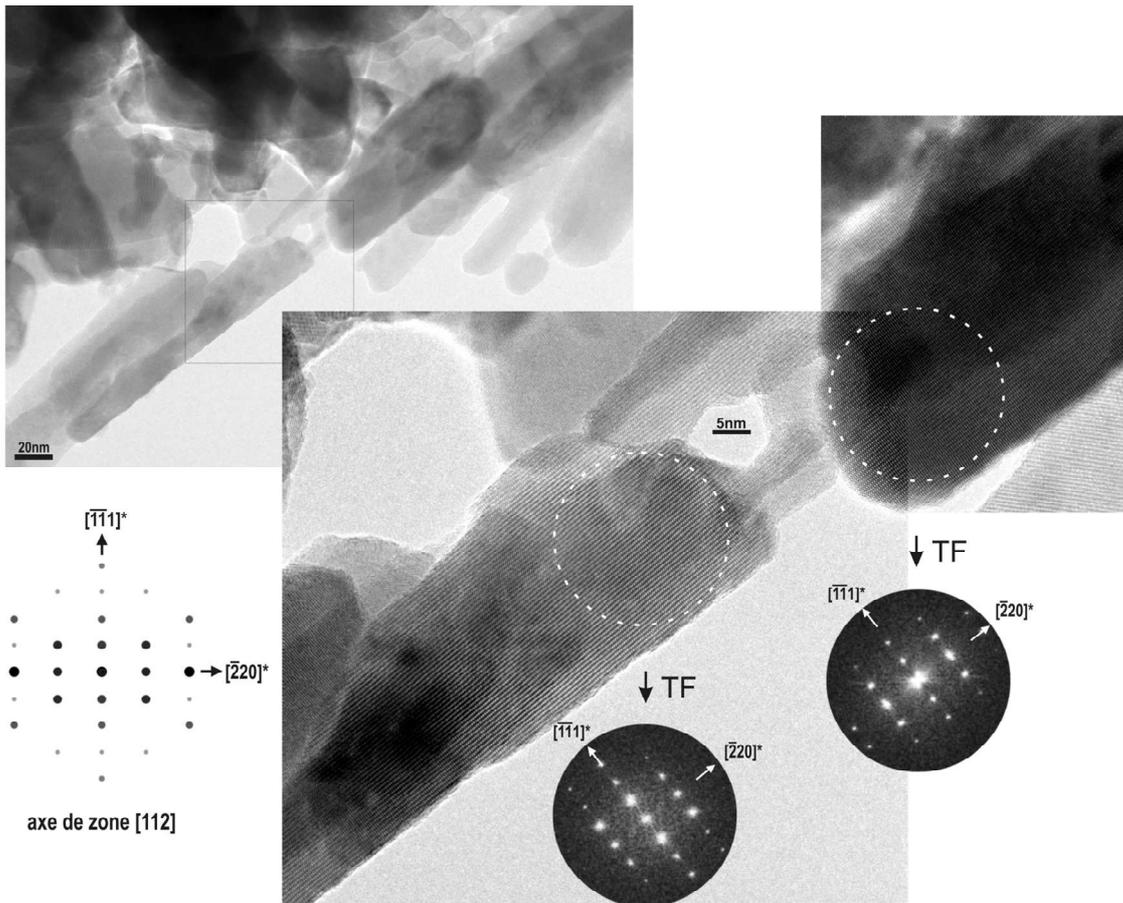


Figure V.52. : Clichés HRMET et de diffraction de l'échantillon réduit à 300 °C pendant 12 h

Sur le cliché MET de cet échantillon, on observe la présence d'objets anisotropes 2D avec un diamètre d'environ 20 nm et une longueur entre 100 et 200 nm. On remarque à l'aide du MET haute résolution, les plans cristallins de la phase Fe_3O_4 . À l'aide de la diffraction par MET, on remarque que les plans sont alignés dans le sens $[-220]^*$ d'un objet à un autre. Pendant le recuit, les nanofils composés d'agrégats de nanoparticules conservent leur anisotropie et les particules coalescent selon une direction préférentielle. Des nanofils de Fe_3O_4 plus longs et monocristallins sont alors obtenus.

Les susceptibilités en mode ZFC/FC sous 400 Oe et les aimantations en fonction du champ à 10 et 300 K ont été mesurées sur l'échantillon recuit pendant 12 heures à 300 °C. Dans la même logique que pour les images HRMET, cet échantillon a été sélectionné car il présente les objets d'anisotropie 2D pour lequel le rapport de forme est le plus élevé.

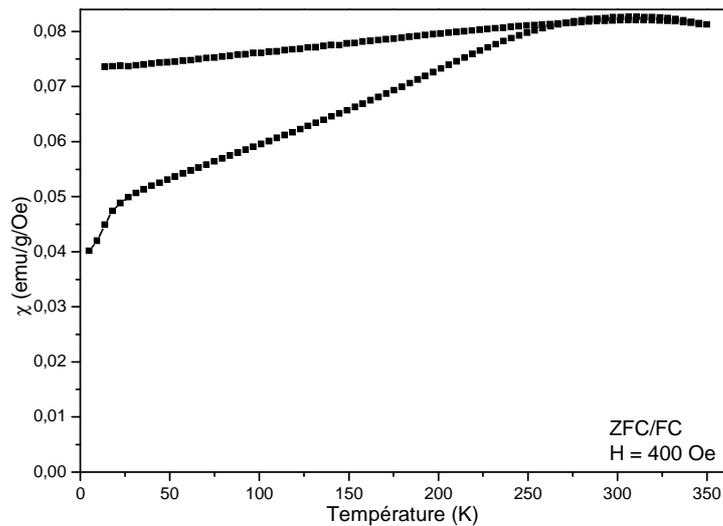


Figure V.53. : Courbes ZFC/FC de l'échantillon recuit à 300 °C pendant 12 h

Les courbes ZFC/FC présentent une température de blocage avoisinant 320 K et l'échantillon est ferromagnétique en dessous de cette température.

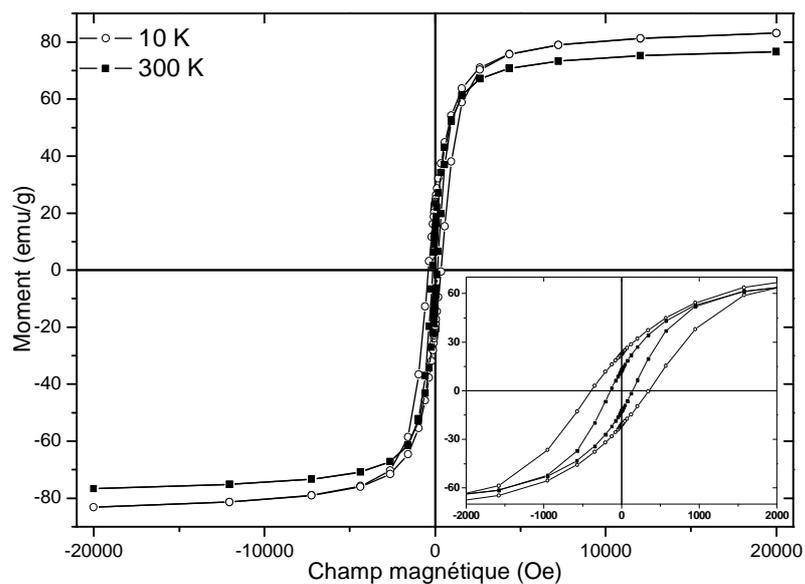


Figure V.54. : Cycles d'hystérésis de l'échantillon recuit à 300 °C pendant 12 h

L'aimantation à saturation de l'échantillon à 10 K est de 83 emu/g valeur proche de celle du matériau massif Fe_3O_4 (92 emu/g [83]). Les valeurs du champ coercitif sont de 360 Oe à 10 K et 150 Oe à 300 K avec des aimantations rémanentes de 22 emu/g à 10 K et 13 emu/g à 300 K. On obtient alors des M_r/M_s de 0,27 à 10 K et 0,17 à 300 K. Ces valeurs sont en accord avec la composition de l'échantillon.

II.2.2.2. Influence de la température sur la réduction du produit obtenu de la synthèse dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h

L'échantillon obtenu dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 heures a été réduit pendant 6 heures à 300 et 600 °C.

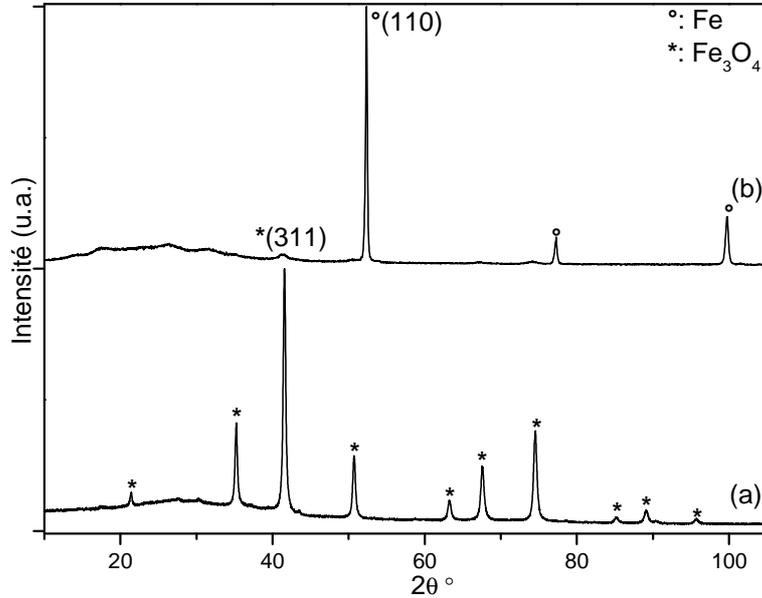


Figure V.55.a : Diffractogrammes des échantillons obtenus dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 h réduits pendant 6 h à (a) 300 et (b) 600 °C

L'échantillon réduit à 300 °C présente le diffractogramme du spinelle de fer avec $a = 8,359(1) \text{ \AA}$ alors que celui réduit à 600 °C présente un pourcentage massique de 87 % de fer métallique ($a = 2,864(1) \text{ \AA}$) avec des cristallites d'un diamètre de 380 nm et de 13 % d'oxyde résiduel ($a = 8,388(5) \text{ \AA}$) (Figure V.55.b).

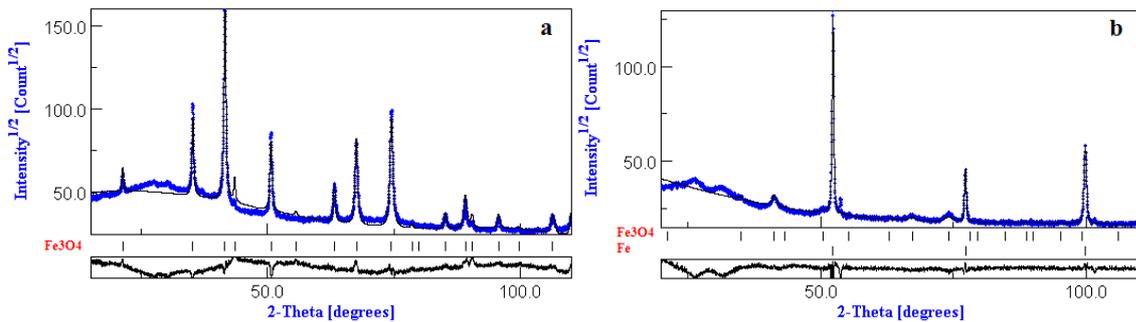


Figure V.55.b : Affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres réduites pendant 6 h à (a) 300 et (b) 600 °C

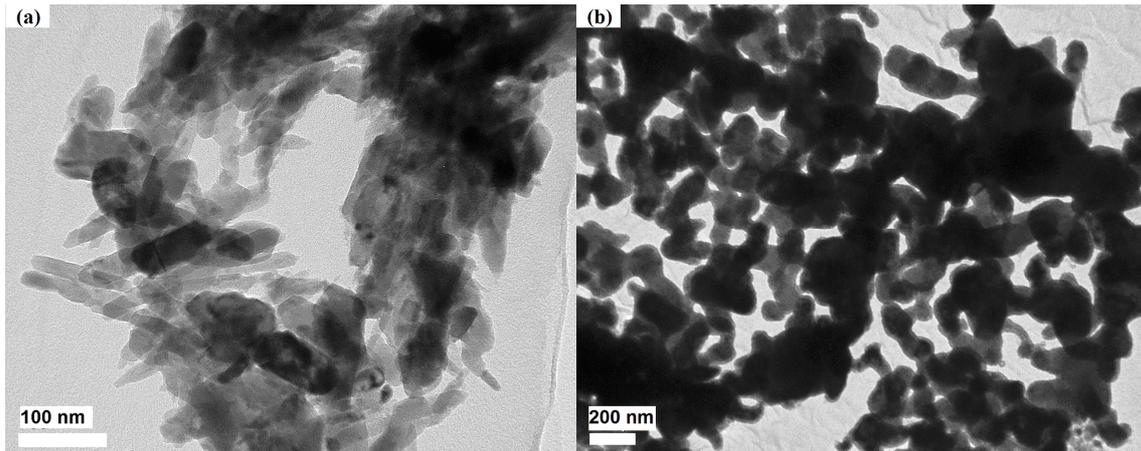


Figure V.56. : Clichés MET des échantillons obtenus dans le DEG sous 10000 Oe pendant 3 heures réduits pendant 6 h à (a) 300 et (b) 600 °C

Sur les clichés MET, on observe des objets anisotropes plus prononcés dans le premier cas (300 °C). Lors de la réduction à 300 °C, ceux-ci ont un rapport L/d compris entre 5 et 10 alors que la réduction à 600 °C entraîne un grossissement significatif des particules qui semblent avoir perdues, en partie, leur caractère anisotrope.

II.2.2.3. Conclusion intermédiaire sur la réduction des produits obtenus des synthèses à base de fer

La réduction sous hydrogène de l'échantillon synthétisé à base de fer dans le DEG pendant 3 heures sous 10000 Oe a été effectuée à différents temps et températures. Les réductions à 300 °C mènent uniquement au spinelle Fe_3O_4 alors que celle à 600 °C a pour produit principal le fer. En revanche, la réduction à 600 °C conduit à des objets de taille importante alors que celle à 300 °C conduit à des objets anisotropes 2D avec un rapport L/l de 5 à 10. L'analyse HRMET et de diffraction MET montre la monocristallinité des particules anisotropes de l'échantillon recuit 12 heures à 300 °C. L'étude magnétique de cet échantillon révèle qu'il possède un comportement superparamagnétique avec une température de blocage voisine de 320 K. Il possède les caractéristiques magnétiques de l'oxyde de fer Fe_3O_4 .

II.2.3. Conclusion sur la réduction des systèmes obtenus par synthèse sous champ

Les réductions de l'échantillon composé de spinelle CoFe_2O_4 et d'akaganéite conduit à des objets ne présentant pas une anisotropie 2D. Les réductions de la phase akaganéite mènent à des objets anisotropes. Ils présentent une phase spinelle (cubique Fd-3m) et une phase métallique (cubique Im-3m). Le pourcentage massique de métal est de 0 à 5 % pour les réduits à 300 °C et de 87 % pour celui à 600 °C. L'échantillon d'akaganéite avec 8 % de cobalt réduit à 300 °C pendant 6 heures possède une aimantation à saturation en accord avec celle de sa composition (5% métal + 95 % spinelle) et un

Chapitre V – Synthèse de matériaux anisotropes en milieu polyol sous champ magnétique et leur réduction sous hydrogène

champ coercitif compris entre celui du spinelle de cobalt-fer et celui du CoFe. L'échantillon d'akaganéite pure réduit à 300 °C pendant 12 heures est ferromagnétique avec une aimantation à saturation et un champ coercitif en accord avec sa composition (Fe_3O_4). L'oxyde obtenu conserve la morphologie de l'akaganéite et se présente donc sous forme de baguettes allongées.

III. Conclusion

Nous avons, au cours de ce chapitre, présenté une nouvelle approche pour la synthèse de nano-objets métalliques anisotropes. Cette nouvelle approche combine la chimie douce (hydrolyse en milieu polyol) et la réduction sous hydrogène sous une température relativement faible. Dans une première étape, l'hydrolyse forcée en milieu polyol assistée par l'application d'un champ magnétique extérieur nous a permis d'élaborer des phases oxygénées présentant une anisotropie de forme. Les produits anisotropes obtenus dans les synthèses à base de cobalt-fer, fer et nickel-fer sont, à chaque fois, de l'akaganéite β -FeOOH. On remarque que pour les synthèses à base de cobalt-fer, il y a compétition entre le champ magnétique qui mène à la formation de l'akaganéite et le temps de synthèse qui conduit plutôt vers le spinelle CoFe_2O_4 . Pour les synthèses à base de Co-Fe, il semble que la synthèse optimale pour obtenir des particules anisotropes est celle conduite dans le butanediol pendant 3 heures sous un champ magnétique de 10000 Oe. Si le temps de synthèse augmente, on tend à obtenir le spinelle et si le champ magnétique est plus faible, les objets anisotropes sont plus courts. Pour la synthèse à base de fer, on obtient un mélange d'objets isotropes en faible proportion et d'objets anisotropes en forte proportion pour la synthèse dans le DEG pendant 3 heures sous 10000 Oe.

La réduction de ces objets d'akaganéite à 300 °C dans un four tubulaire sous hydrogène mène à des nano-bâtonnets d'oxyde de fer. Lorsque la température est augmentée à 500 ou 600 °C, le pourcentage de métal est plus élevé mais les objets sont de taille micrométrique et ne présentent plus une anisotropie 2D.

On observe que l'échantillon synthétisé à partir de Co/Fe dans le butanediol pendant 3 heures sous 10000 Oe et réduit pendant 6 heures à 300 °C présente un champ coercitif très élevé à 10 K (~ 6500 Oe) comparé à celui synthétisé à partir de Fe dans le DEG et réduit de la même façon (~ 360 Oe). Ceci peut donc s'expliquer par la présence de cobalt dans l'échantillon. En revanche, les aimantations à saturation sont assez similaires puisqu'elles sont d'environ 100 emu/g pour l'échantillon à base de Co-Fe et de 83 emu/g pour celui à base de fer et réduit en Fe_3O_4 .

Enfin il convient de remarquer que ce travail mérite d'être complété et approfondi afin d'aboutir à des corrélations rigoureuses entre d'une part les propriétés magnétiques observées et les caractéristiques chimiques et morphologiques des nano-objets élaborés.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Les résultats obtenus au cours de ce travail constituent une contribution à l'étude des nanomatériaux d'alliages à base des éléments de transition 3d (Fe, Co, Ni). En effet, cette classe de matériaux se trouve aujourd'hui au centre d'un grand nombre de travaux en raison des applications potentielles que ces matériaux sont susceptibles de présenter dans un grand nombre de domaines technologiques. L'intérêt de cette classe de matériaux trouve son origine dans les propriétés intrinsèques de ces éléments chimiques (forte aimantation du fer et constante magnétocristalline élevée du cobalt) combinées aux propriétés particulières offertes par la taille nanométrique de ces alliages et aussi par leur anisotropie. Ainsi, ce travail a permis d'explorer des nouvelles approches pour la synthèse de ces alliages. Il apporte deux principales contributions. La première concerne l'obtention d'alliages Fe-M (M= Co, Ni) par une réduction douce à relativement basse température d'oxydes ou d'hydroxydes nanométriques. Ces derniers sont préalablement élaborés par hydrolyse forcée en milieu polyol.

Pour ce faire, des nanoparticules d'oxydes spinelles MFe_2O_4 (M = Fe, Co et Ni) ont, dans un premier temps, été synthétisées par hydrolyse forcée en milieu polyol. Ces dernières, de tailles inférieures à 5 nm, ont ensuite été réduites afin d'obtenir les métaux et alliages correspondants. Le spinelle $CoFe_2O_4$ semble approprié pour l'obtention du composé défini $CoFe_2$. Le spinelle $NiFe_2O_4$ mène à un mélange de NiFe et Fe. La réduction totale de ces nanoparticules s'avère difficile à basse température. En général, une température élevée (600 °C) est nécessaire à cet effet. De ce fait, les particules d'alliages voient leur taille augmenter de façon exagérée. Il a été cependant possible d'aboutir à une réduction totale de $CoFe_2O_4$ en nanoparticules de $CoFe_2$ de taille voisine de 50 nm à 300 °C mais pendant un temps relativement long (24 heures). Cet alliage possède un champ coercitif de 1100 Oe et aimantation à saturation élevée (150 emu/g à 10 K). Il ne semble pas présenter un comportement superparamagnétique, sa taille étant supérieure à celle monodomaine du fer (14 nm). Comme pour la réduction de $CoFe_2O_4$, les alliages obtenus par réduction des autres spinelles présentent un comportement ferromagnétique avec une température de transition supérieure à 300 K.

Les hydroxydes doubles lamellaires de Co-Fe, Fe et Ni-Fe synthétisés présentent un caractère superparamagnétique au-dessus d'une température de blocage de quelques Kelvins. En dessous de cette température, ces matériaux présentent une composante ferromagnétique inter-plan et une composante ferro ou ferrimagnétique intra-plan. Lors de la réduction, ces hydroxydes perdent leur morphologie et se transforment en particules d'oxydes ou de métaux/alliages métalliques de morphologie sphérique. L'hydroxyde double lamellaire Ni-Fe possède un rapport Ni/Fe égale à 3. De ce fait, une réduction douce conduit à l'alliage de composition chimique définie Ni_3Fe . On obtient *cet alliage* pur sous forme de nanoparticules de diamètre voisin de 30 nm. La caractérisation magnétique montre que ces nanoparticules possèdent un comportement ferromagnétique doux. La réduction de l'hydroxyde à base de Co-Fe n'est pas totale même à 500°C. Elle conduit à un mélange de 18 % de cristallites de Co (52 nm), 75,5 % de cristallites de CoFe (165 nm) et à un résidu de 6,5 % de $CoFe_2O_4$. Cet échantillon a un caractère ferromagnétique en dessous d'une température de blocage supérieure à 300 K. Il est encore plus difficile de réduire le composé au fer puisqu'une température de 600 °C est

Conclusion générale et perspectives

nécessaire à cet effet. On obtient au bout de 12 heures des particules micrométriques manifestant un caractère ferromagnétique classique.

La deuxième contribution de ce travail concerne la synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol assistée par l'application d'un champ magnétique. Ce type de synthèse conduit à un mélange de nanofils d'akaganéite β -FeOOH et de nanoparticules d'oxyde spinelle. Ceci constitue une nouvelle voie de synthèse de l'akaganéite qui peut présenter certains avantages par rapport aux méthodes rapportées dans la littérature. Les nanofils sont constitués d'agrégation de nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre. Il est intéressant de noter que l'application d'un champ magnétique élevé favorise l'obtention des nanofils d'akaganéite alors qu'un temps relativement long de synthèse favorise la formation de l'oxyde spinelle. Ceci a été particulièrement démontré dans le cas du système Co-Fe. Lors de la synthèse à base de Co-Fe dans le butanediol pendant 3 h sous 10000 Oe, uniquement des nanofils d'akaganéite ont été obtenus. Cette akaganéite semble contenir environ 8 % de cobalt sans doute substitué aux atomes de fer dans la structure quadratique de β -FeOOH. Des nanofils de β -FeOOH ont aussi été obtenus quand la synthèse est conduite dans le DEG pendant 3 h sous 10000 Oe pour le fer pur.

Il est intéressant de noter que les nanofils d'akaganéite conservent leur morphologie quand ils sont sujets à des réactions de réduction à relativement basse température (300 °C). On obtient ainsi des spinelles anisotropes. A plus haute température (500 à 600 °C), la réduction conduit à des particules isotropes composées d'oxydes et de métaux et alliages métalliques.

Alors que l'akaganéite massive présente un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel voisine de 280 K, les nanofils élaborés ici possèdent un comportement superparamagnétique avec une température de blocage voisine de 150 K. La coercivité de ce composé semble dépendre de l'élément de transition présent avec le fer. Ainsi quand la phase est obtenue en présence du cobalt, le champ coercitif est relativement élevé (8200 Oe) ce qui n'est pas le cas quand la synthèse est réalisée en présence du nickel ($H_c = 110$ Oe) ou le fer seul ($H_c = 420$ Oe). Ces résultats laissent penser que le cobalt est présent en tant qu'élément substituant le fer dans les sites octaédriques de la maille quadratique de la phase akaganéite.

Les réductions douces des phases de type akaganéite permettent l'obtention des phases spinelles correspondantes gardant la même morphologie et présentant des propriétés magnétiques en accord avec la composition chimique et le caractère nanométrique des particules (comportement superparamagnétique avec une température de blocage proche de 300 K, aimantation à saturation élevée et champ coercitif dépendant de la nature de l'élément M se trouvant dans le spinelle MFe_2O_4 : élevé dans le cas du cobalt et faible dans le cas du fer et du nickel).

En résumé, l'apport principal de ce travail a consisté à explorer deux nouvelles approches de synthèse de nanoparticules à base des éléments de transition 3d (Ni, Co, Fe) : synthèse en deux étapes (hydrolyse forcée en milieu polyol suivie d'une réduction douce sous hydrogène) et hydrolyse forcée en milieu polyol assistée par un champ magnétique.

Conclusion générale et perspectives

Cette dernière approche ouvre des perspectives intéressantes. En effet elle permet l'élaboration de façon simple, en comparaison avec les autres méthodes, des composés de type akaganéite de morphologie anisotrope. Une réduction ménagée de ces composés aboutit aux spinelles correspondants tout en conservant cette morphologie. De telles caractéristiques sont fortement recherchées pour certaines applications dont l'enregistrement magnétique.

Ainsi ce travail devrait être poursuivi sur plusieurs plans. Tout d'abord, les compositions chimiques de plusieurs phases obtenues doivent être précisées afin de mieux contrôler les propriétés magnétiques des matériaux obtenus. C'est le cas des hydroxydes doubles lamellaires (Co-Fe, Ni-Fe et Fe-Fe) et aussi le cas des phases de type akaganéite élaborées sous champ en présence d'autres éléments de transition que le fer (Co, Ni). Par ailleurs, la synthèse en milieu polyol assistée par un champ magnétique doit être poursuivie car elle offre un moyen simple du contrôle de la morphologie lors de la croissance des nanoparticules. Lors de ce travail, nous n'avons pas pu obtenir, via cette voie, des alliages métalliques anisotropes à base des éléments de transition. Un effort doit être fourni pour aboutir à cet objectif en augmentant peut-être le pouvoir réducteur du milieu polyol à l'aide d'agents chimiques ou électrochimiques par exemple.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.P. Gubin, Y.I. Spichkin, G.Y. Yurkov, A.M. Tishin, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 47 (2002) S32-S67.
- [2] I. Balti, A. Barrère, V. Gueguen, L. Poussard, G. Pavon-Djavid, A. Meddahi-Pellé, P. Rabu, L.S. Smiri, N. Jouini, F. Chaubet, *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012).
- [3] D.-L. Zhao, X.-W. Zeng, Q.-S. Xia, J.-T. Tang, *Journal of Alloys and Compounds* 469 (2009) 215-218.
- [4] S. Asuha, Y.W. Gao, W. Deligeer, M. Yu, B. Suyala, S. Zhao, *Journal of Porous Materials* 18 (2010) 581-587.
- [5] J.L. Dormann, *Revue De Physique Appliquee* 16 (1981) 275-301.
- [6] T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.Y. Piquemal, G. Viau, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 172501.
- [7] F. Fiévet, M. Figlarz, J.-P. Lagier, A process for reducing in a liquid phase a solid compound selected from the oxide, hydroxide or salt of a metal selected from the group consisting of gold, palladium, iridium, osmium, copper, silver, nickel, cobalt, lead and cadmium comprises heating said solid compound suspended in a polyol and thereafter isolating the formed metallic precipitate., United States Patent No. 4539041, Université Paris VII, 1985.
- [8] G. Viau, P. Toneguzzo, A. Pierrard, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Scripta Materialia* 44 (2001) 2263-2267.
- [9] G. Viau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Journal of Materials Chemistry* 6 (1996) 1047-1053.
- [10] R.J. Joseyphus, K. Shinoda, D. Kodama, B. Jeyadevan, *Materials Chemistry and Physics* 123 (2010) 487-493.
- [11] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fiévet, I. Rosenman, F. Villain, P. Molinié, M. Danot, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2000) 186-192.
- [12] S. Chkoundali, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, P. Molinié, M. Danot, F. Villain, J.M. Grenèche, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004) 4357-4372.
- [13] H. Basti, L. Ben Tahar, L.S. Smiri, F. Herbst, M.J. Vaulay, F. Chau, S. Ammar, S. Benderbous, *Journal of Colloid Interface Science* 341 (2010) 248-254.
- [14] M. Taibi, S. Ammar, F. Schoenstein, N. Jouini, F. Fiévet, T. Chauveau, J.M. Grenèche, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 1052-1055.
- [15] L. Poul, N. Jouini, F. F., *Chemistry of Materials* 12 (2000) 123-3132.
- [16] P. Gibot, J. Mory, F. Moitrier, L. Vidal, E. Fousson, D. Spitzer, *Powder Technology* 208 (2011) 324-328.
- [17] M. Belzons, *Journal de Physique* 26 (1965) 259-262.
- [18] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, M. Saravanakumar, *Materials Science and Engineering: B A304-306* (2001) 408-412.
- [19] P. Ding, J. Ma, H. Cao, Y. Liu, L. Wang, J. Li, *Materials Science and Engineering: B* 178 (2013) 930-936.
- [20] M. Alagiri, C. Muthamizhchelvan, S. Ponnusamy, *Synthetic Metals* 161 (2011) 1776-1780.
- [21] C.T. Seip, C.J. O'Connor, *Nanostructured Materials* 12 (1999) 183-186.
- [22] G. Seong, S. Takami, T. Arita, K. Minami, D. Hojo, A.R. Yavari, T. Adschiri, *The Journal of Supercritical Fluids* 60 (2011) 113-120.
- [23] T. Arita, H. Hitaka, K. Minami, T. Naka, T. Adschiri, *The Journal of Supercritical Fluids* 57 (2011) 183-189.
- [24] H. Chiriac, A.E. Moga, C. Gherasim, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 10 (2008) 3492-3496.
- [25] G. Viau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Solid State Ionics* 84 (1996) 259-270.
- [26] R.J. Joseyphus, D. Kodama, T. Matsumoto, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 2393-2395.
- [27] Y.I. Kim, D. Kim, C.S. Lee, *Physica B: Condensed Matter* 337 (2003) 42-51.
- [28] J.-P. Jolivet, E. Tronc, C. Chanéac, *C. R. Chimie* 5 (2002) 659-664.

- [29] K.M. Bato, M.S.A. El-sadek, *Journal of Alloys and Compounds* 566 (2013) 112-119.
- [30] B.G. Toksha, S.E. Shirsath, S.M. Patange, K.M. Jadhav, *Solid State Communications* 147 (2008) 479-483.
- [31] K.A. Atmane, *Elaboration de nanoparticules ferromagnétiques par la voie polyol. De la formation en solution vers la préparation d'aimants liés.*, Thèse de l'Université Paris Diderot, 2012.
- [32] M. Bhattacharya, *Metallurgical and Materials Transactions B* 42 (2010) 380-384.
- [33] S.S.A. Syed-Hassan, C.-Z. Li, *International Journal of Chemical Kinetics* 43 (2011) 667-676.
- [34] G. Palumbo, S.J. Thorpe, K.T. Aust, *Scripta Metallurgica et Materialia* 24 (1990) 1347-1350.
- [35] L.C. Soare, *Précipitation and transformation of nanostructured copper oxalate and copper cobalt composite precursor synthesis Matériaux*, Thèse de l'École polytechnique fédérale de Lausanne 2004.
- [36] S. Ayyappan, G. Panneerselvam, M.P. Antony, N.V. Rama Rao, N. Thirumurugan, A. Bharathi, J. Philip, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 084303 - 084303-084308.
- [37] G. Gnanaprakash, S. Ayyappan, T. Jayakumar, J. Philip, B. Raj, *Nanotechnology* 17 (2006) 5851.
- [38] G. Viau, *Préparation de particules ferromagnétiques polymétalliques de morphologie contrôlée: étude de leur propriétés magnétiques aux hyperfréquences*, Sciences des Matériaux, Thèse de l'Université Paris 7 - Denis Diderot, 1995.
- [39] P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C.J. Serna, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (2003) R182-R197.
- [40] B. Mercier, *Propriétés de luminescence et effets de confinements dans Gd₂O₃.Eu³⁺*, Physico-chimie, Thèse de l'Université Claude Bernard: Lyon I, 2005.
- [41] P. Jiang, X. Yang, Y. Xin, Y. Qi, X. Ma, Q. Li, Z. Zhang, *Journal of Materials Science* 48 (2012) 2365-2369.
- [42] A.M. Ibrahim, M.M.A. El-Latif, M.M. Mahmoud, *Journal of Alloys and Compounds* 506 (2010) 201-204.
- [43] S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, O. Stephan, C. Marhic, M. Richard, F. Villain, C. Cartier dit Moulin, S. Brice, P. Saintavit, *Journal of Non-Crystalline Solids* 345-346 (2004) 658-662.
- [44] Z. Beji, L.S. Smiri, M.J. Vaulay, F. Herbst, S. Ammar, F. Fiévet, *Thin Solid Films* 518 (2010) 2592-2598.
- [45] T.G. Altincekic, İ. Boz, A. Baykal, S. Kazan, R. Topkaya, M.S. Toprak, *Journal of Alloys and Compounds* 493 (2010) 493-498.
- [46] S.S. Kalyan Kamal, P.K. Sahoo, M. Premkumar, N.V. Rama Rao, T. Jagadeesh Kumar, B. Sreedhar, A.K. Singh, S. Ram, K. Chandra Sekhar, *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) 214-218.
- [47] Y. Soumare, A. Dakhlaoui-Omrani, F. Schoenstein, S. Mercone, G. Viau, N. Jouini, *Solid State Communications* 151 (2011) 284-288.
- [48] Q. Liu, X. Guo, T. Wang, Y. Li, W. Shen, *Materials Letters* 64 (2010) 1271-1274.
- [49] L. Poul, *Oxydes et hydroxyacétates lamellaires de métaux de transition (zinc, cobalt, nickel): nouvelle voie de synthèse par hydrolyse en milieu polyol, Caractérisation, Chimie inorganique*, Thèse de l'Université Paris 6, 2000.
- [50] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, F. Villain, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 261-265.
- [51] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, F. Villain, *Solid State Sciences* 3 (2001) 31-42.
- [52] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes*, Interéditions/CNRS éditions, Paris, France, 1994.
- [53] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Advanced Materials* 15 (2003) 353-389.
- [54] Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J.-Y. Piquemal, G. Viau, *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 1971-1977.
- [55] E.I. Givargizov, *Journal of Crystal Growth* 31 (1975) 20-30.
- [56] G. Ji, S. Tang, B. Xu, B. Gu, Y. Du, *Chemical Physics Letters* 379 (2003) 484-489.
- [57] X. Zheng, L. Zhu, A. Yan, X. Wang, Y. Xie, *Journal of Colloid Interface Science* 268 (2003) 357-361.
- [58] Nikhil R. Jana, Latha Gearheart, C.J. Murphy, *Advanced materials* 13 (2001) 1389-1393.

- [59] G.B. Ji, S.L. Tang, S.K. Ren, F.M. Zhang, B.X. Gu, Y.W. Du, *Journal of Crystal Growth* 270 (2004) 156-161.
- [60] Z. Huang, Y. Zhang, F. Tang, *Chemical Communications* 3 (2005) 342-344.
- [61] C.N. He, F. Tian, S.J. Liu, *Materials Letters* 63 (2009) 1252-1254.
- [62] T. Maurer, F. Zighem, W. Fang, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, K. Ait Atmane, J.Y. Piquemal, G. Viau, *Journal of Applied Physics* 110 (2011) 123924-123930.
- [63] W. Zhang, S. Jia, Q. Wu, J. Ran, S. Wu, Y. Liu, *Materials Letters* 65 (2011) 1973-1975.
- [64] J. Wang, Y. Wu, Y. Zhu, *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007) 1-4.
- [65] J. Zhang, J. Chen, Z. Wang, *Materials Letters* 61 (2007) 1629-1632.
- [66] P. Liu, Z. Li, B. Zhao, B. Yadian, Y. Zhang, *Materials Letters* 63 (2009) 1650-1652.
- [67] L. Zhang, T. Lan, J. Wang, L. Wei, Z. Yang, Y. Zhang, *Nanoscale research letters* 6:58 (2010).
- [68] A. Dakhlaoui, L.S. Smiri, G. Babadjian, F. Schoenstein, P. Molinié, N. Jouini, *Journal of Physics and Chemistry C* 112 (2008) 14348-14354.
- [69] Z. Beji, *Synthèse par chimie douce et caractérisation de poudres et films nanocristallins de ferrites mixtes de Ni-Zn. Etudes des propriétés magnétiques statiques*, Surface Interface Matériaux Fonctionnels, Thèse de l'Université Paris 7 - Diderot, 2008.
- [70] D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 1770-1783.
- [71] M. Yoon, Y. Kim, Y.M. Kim, H. Yoon, V. Volkov, A. Avilov, Y.J. Park, I.W. Park, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276 (2004) e1259-e1261.
- [72] N. L., *Annals of Geophysics* 5 (1949).
- [73] J. P.A., A.K. P.S., D. S.K., *Condensed materials* 10 (1998) 11049.
- [74] S. Sakurai, J.-i. Shimoyama, K. Hashimoto, S.-i. Ohkoshi, *Chemical Physics Letters* 458 (2008) 333-336.
- [75] S.L. Lim, F. Xu, N.N. Phuoc, C.K. Ong, *Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) 609-612.
- [76] M. Wodjyr, *Journal of Applied Crystallography* 43 (2010).
- [77] K. Brandenburg, H. Putz, *Match!*, 2013.
- [78] M. Morales, D. Chateigner, L. Lutterotti, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6264-6270.
- [79] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nuclear Instruments & Methods* 3 (1958) 223-228.
- [80] M. Andasmas, P. Langlois, N. Fagnon, T. Chauveau, A. Hendaoui, D. Vrel, *Powder Technology* 207 (2011) 304-310.
- [81] W. Rasband, <http://imagej.nih.gov/ij/>, in: U.S.N.I.o. Health (Ed.), Bethesda, Maryland, USA, 1997-2012.
- [82] G. Bate, *Ferromagnetic Materials*, North-Holland, Amsterdam, 1980.
- [83] R.N. Panda, N.S. Gajbhiye, G. Balaji, *Journal of Alloys and Compounds* 326 (2001) 50-53.
- [84] W.A. Kaczmarek, B.W. Ninham, *IEEE Transactions on Magnetics* 30 (1994) 732.
- [85] K.N. Subramanyam, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 4 (1971) 2266.
- [86] P. Sarrazin, F. Bernard, G. Calvarin, J.C. Niepce, B. Thierry, *Journal de Physique IV* (1998) Pr5-85-Pr85-89.
- [87] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes, J.C. Niepce, *Journal of Solid State Chemistry* 163 (2002) 459-465.
- [88] T. Sato, T. Lijima, M. Seki, N. Inagaki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 65 (1987) 252-256.
- [89] X. Yi, Q. Yitai, L. Jing, C. Zuyao, Y. Li, *Materials Science and Engineering: B* 34 (1995) L1-L3.
- [90] J. Taylor, *Incertitudes et analyses des erreurs dans les mesures physiques*, Masson Sciences, 2000.
- [91] A. Demortière, P. Panissod, B.P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, S. Bégin-Colin, *Nanoscale* 3 (2010) 225-232.
- [92] V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, L.M. Martinez, B. Martinez, J.S. Mufioz, M. Mikhov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 162 (1996) 331-337.
- [93] X.-H. Li, C.-L. Xu, X.-H. han, L. Qiao, T. Wang, F.-S. Li, *Nanoscale research letters* 5 (2010) 1039-1044.
- [94] F. Congiu, G. Concas, G. Ennas, A. Falqui, D. Fiorani, G. Marongiu, S. Marras, G. Spano, A.M. Testa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276 (2004) 1561-1562.

- [95] J.L. López, H.D. Pfannes, R. Paniago, J.P. Sinnecker, M.A. Novak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) e327-e330.
- [96] C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D.J. Djayaprawira, M. Takahashi, R.J. Joseyphus, A. Narayanasamy, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 2862.
- [97] C. Vázquez-Vázquez, M.A. López-Quintela, M.C. Buján-Núñez, J. Rivas, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2010) 1663-1676.
- [98] M.S. Islam, J. Kurawaki, Y. Kusumoto, M. Abdulla-Al-Mamun, M.Z. Bin Mukhlish, *Journal of Scientific Research* 4 (2011) 99-107.
- [99] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner, *Physical Review Letters* 77 (1996) 394-397.
- [100] M.P. Fernández, D.S. Schmool, A.S. Silva, M. Sevilla, A.B. Fuertes, P. Gorria, J.A. Blanco, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 1300-1303.
- [101] S.P. Pati, B. Bhushan, A. Basumallick, S. Kumar, D. Das, *Materials Science and Engineering: B* 176 (2011) 1015-1020.
- [102] D.L. Huber, *Small* 1 (2005) 482-501.
- [103] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, Wiley, New Jersey, 2009.
- [104] X.G. Li, T. Murai, T. Saito, S. Takahashi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 190 (1998) 277-288.
- [105] I.S. Jurca, N. Viart, C. Mény, C. Ulhaq-Bouillet, P. Panissod, G. Pourroy, *Surface Science* 529 (2003) 215-222.
- [106] W.C. Ellis, E.S. Greiner, *Trans. Am. Soc. Met.* 415 (1941) 29.
- [107] Y.-L. Hou, S. Gao, *Journal of Alloys and Compounds* 365 (2004) 112-116.
- [108] M.A. Bousnina, A. Dakhlaoui Omrani, F. Schoenstein, P. Madec, H. Haddadi, L.S. Smiri, N. Jouini, *Journal of Alloys and Compounds* 504 (2010) S323-S327.
- [109] C. Mazumdar, R. Nagarajan, L.C. Gupta, B.D. Padalia, R. Vijayaraghavan, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 895-897.
- [110] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today* 11 (1991) 173-301.
- [111] S. Carlino, *Solid State Ionics* 98 (1997) 73-84.
- [112] C. Vaysse, *Caractérisation structurale d'hydroxide doubles lamellaires contenant des anions oxométallates ou acrlates intercalés*, Ecole doctorale des sciences chimiques, Thèse de l'Université de Bordeaux, 2001.
- [113] V. Prevot, C. Forano, J.P. Besse, *Chemical Materials* 17 (2005) 6695.
- [114] S.H. Drissi, P. Refait, M. Abdelmoula, J.M.R. Génin, *Corrosion Science* 37 (1995) 2025-2041.
- [115] T. Iwasaki, H. Yoshii, H. Nakamura, S. Watano, *Applied Clay Science* 58 (2012) 120-124.
- [116] F.B.D. Saiah, B.-L. Su, N. Bettahar, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 206-217.
- [117] S. Tezuka, R. Chitrakar, A. Sonoda, K. Ooi, T. Tomida, *Adsorption* 11 (2005) 751-755.
- [118] P. Refait, M. Abdelmoula, L. Simon, J.-M.R. Génin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 911-917.
- [119] A. Mendiboure, R. Schollhorn, *Revue de Chimie Minérale* 23 (1986) 819.
- [120] P. Génin, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer, K. Tekaiia-Elhsissen, M. Figlarz, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 28 (1991) 505.
- [121] J.J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, M. Figlarz, B. Beaudoin, P. Hagenmuller, *Revue de chimie minérale* 21 (1984) 496.
- [122] M. Rajamathi, G.N. Subbanna, P.V. Kamath, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 2293.
- [123] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 4th ed, 1986.
- [124] E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, E. Palacios, M. Castro, R. Burriel, *Inorganic Chemistry* 19 (2008) 9103-9110.
- [125] F. Giovannelli, M. Zaghrioui, C. Autret-Lambert, F. Delorme, A. Seron, T. Chartier, B. Pignon, *Materials Chemistry and Physics* 137 (2012) 55-60.
- [126] M. Drillon, P. Panissod, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 188 (1998) 93-99.
- [127] F. Giovannelli, M. Zaghrioui, C. Autret-Lambert, F. Delorme, A. Seron, T. Chartier, B. Pignon, *Materials Chemistry and Physics* 131 (2012) 55-60.
- [128] X. Zhang, D. Wang, S. Zhang, Y. Ma, W. Yang, Y. Wang, S. Awaji, K. Watanabe, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 3023-3027.

- [129] T. Iwasaki, K. Shimizu, H. Nakamura, S. Watano, *Materials Letters* 68 (2012) 406-408.
- [130] P. Benson, G.W.D. Briggs, W.F.K. Wynne-Jones, *Electrochimica Acta* 9 (1964) 275.
- [131] L. Chaves, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 9 (2005) 284-288.
- [132] C. Ruby, M. Usman, S. Naille, K. Hanna, C. Carteret, M. Mullet, M. François, M. Abdelmoula, *Applied Clay Science* 48 (2010) 195-202.
- [133] J.-M.R. Génin, C. Ruby, A. Géhin, P. Refait, *Comptes Rendus Geoscience* 338 (2006) 433-446.
- [134] R. Aissa, M. Francois, C. Ruby, F. Fauth, G. Medjahdi, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1016-1019.
- [135] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, J.-M.R. Génin, *Electrochimica* 46 (2001) 1815-1822.
- [136] A. Géhin, C. Ruby, M. Abdelmoula, O. Benali, J. Ghanbaja, P. Refait, J.-M.R. Génin, *Solid State Sciences* 4 (2001) 61-66.
- [137] B. Rusch, J.M.R. Génin, C. Ruby, M. Abdelmoula, P. Bonville, *Hyperfine Interactions* 187 (2008) 7-12.
- [138] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka, *Journal of Colloid Interface Science* 314 (2007) 274-280.
- [139] K. Parvin, J. Ma, J. Ly, X.C. Sun, D.E. Nikles, K. Sun, L.M. Wang, *Journal of Applied Physics* 95, 7121 95 (2004) 7121-7123.
- [140] T. Sato, T. Iijima, M. Seki, N. Inagaki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 65 (1987) 252-256.
- [141] P.Y. Li, H.M. Lu, Z.H. Cao, S.C. Tang, X.K. Meng, X.S. Li, Z.H. Jiang, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 2131121-2131123.
- [142] F. Popa, *Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie*, Physique, Thèse de l'Université Technique de Cluj-Napoca et Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
- [143] N. Hanh, O.K. Quy, N.P. Thuy, L.D. Tung, L. Spinu, *Physica B: Condensed Matter* 327 (2003) 382-384.
- [144] C.M. Wang, D.R. Baer, J.E. Amonette, M.H. Engelhard, Y. Qiang, J. Antony, *Nanotechnology* 18 (2007) 255603.
- [145] G. Wirnsberger, K. Gatterer, H.P. Fritzer, W. Grogger, B. Pillep, P. Behrens, M.F. Hansen, C. Bender Koch, *Chemical Materials* 13 (2001) 1452-1466.
- [146] R. Parameshwari, P. Priyadarshini, G. Chandrasekaran, *American Journal of Materials Science* 1 (2011) 18-25.
- [147] S. Imine, F. Schoenstein, S. Merccone, M. Zaghrioui, N. Bettahar, N. Jouini, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2943-2955.
- [148] L.Y. Zhang, D.S. Xue, J. Fen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 305 (2006) 228-232.
- [149] D. Chambaere, E.D. Grave, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 42 (1983) 263.
- [150] S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, Z. Beji, L. Smiri, P. Molinié, M. Danot, J.M. Grenèche, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) 1-15.
- [151] J.E. Post, P.J. Heaney, R.B. Von Dreele, J.C. Hanson, *American Mineralogist* 88 (2003) 782-788.
- [152] C. Gong, D. Chen, X. Jiao, Q. Wang, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 1844.
- [153] E. Matijevic, P. Scheiner, *Journal of Colloid Interface Science* 63 (1978) 509.
- [154] B. Faust, M. Hoffmann, D. Bachnemann, *Journal of Physics and Chemistry* 93 (1989) 6371.
- [155] M.P. Morales, T. Gonzales-Carreño, C.J. Serna, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 2538.
- [156] K. Siroky, J. Jiresova, L.O. Hudev, *Thin Solid Films* 245 (1994) 211.
- [157] I. Milosevic, H. Jouni, C. David, F. Warmont, D. Bonnin, L. Motte, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 18999-19004.
- [158] L.Y. Zhang, J. Feng, D.S. Xue, *Materials Letters* 61 (2007) 1363-1367.
- [159] M. Kurmoo, P. Day, A. Derory, C. Estournès, R. Poinsot, M.J. Stead, C.J. Kepert, *Journal of Solid State Chemistry* 145 (1999) 452 - 459.
- [160] G.F. Goya, T.S. Berquó, F.C. Fonseca, M.P. Morales, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 3520.

MATERIAUX NANOMETRIQUES A BASE DE METAUX 3D (Fe, Co, Ni) : NOUVELLES VOIES DE SYNTHÈSE ET CARACTERISATIONS

L'intérêt grandissant envers les nanomatériaux à base des métaux de transition 3d comme le cobalt, le nickel et le fer trouve son origine dans les propriétés intrinsèques de ces éléments (forte aimantation du fer et constante magnétocristalline élevée du cobalt) combinées aux propriétés particulières offertes par la taille nanométrique et l'anisotropie de ces alliages. Parmi les nombreuses voies de synthèse dites de chimie douce, le procédé polyol permet l'élaboration de plusieurs classes de matériaux inorganiques à l'état finement divisés (oxydes, hydroxydes et métaux) grâce aux réactions de réduction et d'hydrolyse qui peuvent être conduites et contrôlées dans les milieux polyols. Le premier axe de ce travail a consisté à tirer profit de l'état finement divisé des oxydes et hydroxydes élaborés en milieu polyol pour l'obtention de métaux *et* alliages correspondants, au moyen d'une réduction ménagée à l'état solide sous flux d'hydrogène. Il a alors été possible d'aboutir à des particules de CoFe_2 , CoFe , NiFe , Ni_3Fe et Fe ferromagnétiques avec une température de blocage supérieure à 300 K. Le deuxième axe de travail a trait à l'élaboration d'objets anisotropes. Pour ce faire, une nouvelle approche est proposée : la synthèse en milieu polyol assistée par l'application d'un champ magnétique. Ce type de synthèse mène à des nanofils d'akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$ et à des nanoparticules d'oxydes spinelles. Une réduction relativement douce (300 °C) des nanofils d'akaganéite permet de l'obtention de phases spinelles de même morphologie et avec des propriétés magnétiques en accord avec la composition chimique et le caractère nanométrique des particules (comportement superparamagnétique avec une température de blocage proche de 300 K, M_s élevée et H_c dépendant de la nature de l'élément M se trouvant dans le spinelle MFe_2O_4 : élevé dans le cas du cobalt et faible dans le cas du fer et du nickel).

NANOMETRIC MATERIALS FROM 3D METALS (Fe, Co, Ni): NEW SYNTHESIS WAY AND CHARACTERIZATIONS

The growing interest in nanomaterials based on 3d transition metals such as cobalt, iron and nickel finds its origin in the intrinsic properties of these elements (high magnetization of iron and high magnetocristalline constant of cobalt) combined with particular property due to nanometric size and anisotropy of these alloys. Among the numerous synthetic routes, the polyol method which belongs to the chimie douce routes allows the elaboration of several finely divided inorganic materials (oxides, hydroxides, metals) by means of reduction or forced hydrolysis reactions conducted in polyol medium. The main first contribution of this work was to take advantage of these finely divided oxides and hydroxides elaborated in polyol medium to obtain metals and alloys, through a controlled reduction in solid form under hydrogen flow. Ferromagnetic particles of CoFe_2 , CoFe , NiFe , Ni_3Fe and Fe with a blocking temperature above 300 K were obtained. The second main contribution of this work relates elaboration of anisotropic objects. Further, a new approach is proposed: forced hydrolysis in polyol medium assisted by applying a magnetic field. This type of synthesis leads to akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$ nanowires and spinel oxides nanoparticles. A relative mild reduction (300 °C) of akaganéite nanowires allows to obtain spinels phase with same morphology and magnetic properties in agreement with the chemical composition and the particles nanoscale (superparamagnetic behavior with blocking temperature near 300 K, high M_s and H_c dependent on the nature of the M element in the spinel MFe_2O_4 , high in the case of cobalt and low for nickel and iron).

Discipline : Chimie des matériaux

Mots-Clés : Nanomatériaux, nanoparticules, métaux, anisotropie, oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes

Keywords: nanomaterials, nanoparticles, metals, anisotropy, oxides, hydroxides, oxyhydroxides

LSPM – Université Paris XIII - 99 avenue Jean-Baptiste Clément – 93430 Villetaneuse