

## CHAPITRE II

### II.1 Définition des nanomètres

1. Un **nanomatériau** est un matériau (sous forme de poudre, aérosol ou quasi-gaz, suspension liquide, gel) possédant des propriétés particulières à cause de sa taille et structure nanométrique. (Wikipedia)

2. Pour la réalisation des composants nanométriques on distingue grosso modo deux approches :

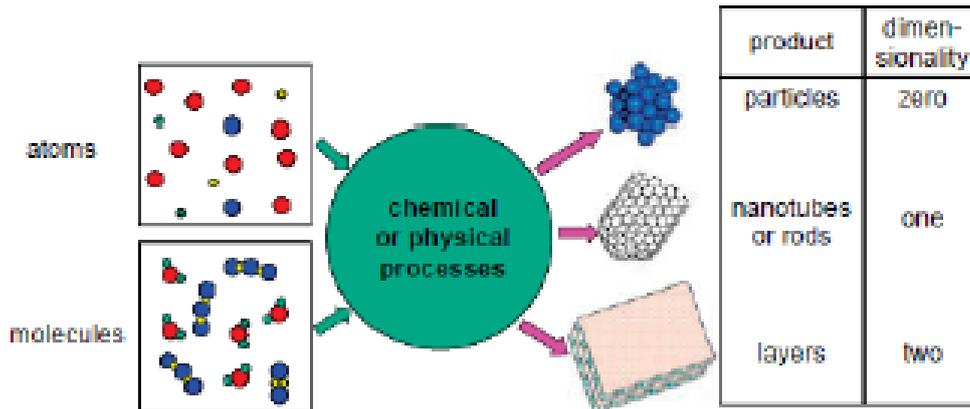
- a) la voie ascendante (bottom-up)
- b) la voie descendante (top-down)



Une sphère de fullerène de type Buckminster fullerène, nano produit considéré comme toxique ( $C_{60}$ ).

Les nanomatériaux peuvent être élaborés par deux différentes approches : l'une dite "top-down" et l'autre dite "bottom-up". L'approche "bottom-up" utilise les molécules ou les atomes comme des blocs de synthèse pour former des nanoparticules par voies physiques ou chimiques. L'approche "top-down" utilise des blocs massifs des matériaux pour produire la structure prévue à l'échelle nanométrique notamment par des méthodes mécaniques.

L'approche "bottom-up" peut produire des nanoparticules de différentes dimensionnalités qui peuvent être classés selon leur forme soit quasi-isotrope (nanoparticule sphériques, cubes, fleurs...), unidimensionnelle (nanofils, nanotubes) ou bidimensionnelle (nanofeuillets, couches minces) comme le montre la Figure 2.



**Figure 2 :** Schéma qui illustre l'approche « bottom-up » de synthèse des nanomatériaux et les différentes dimensionnalités obtenues

En première analyse, la distinction peut désigner le sens d'une démarche intellectuelle :

- il peut s'agir d'une synthèse (ascendante) où l'on part du détail, du « bas », c'est-à-dire l'échelon le plus fin, pour consolider progressivement et opérer une synthèse ;
- il peut s'agir d'une analyse (descendante) où, partant de l'ensemble, on décompose en éléments toujours plus détaillés, pour déboucher sur une « mise à plat », une « dissection totale », un état des lieux de l'objet étudié.

Par extension, la distinction peut désigner le mode d'animation et de pilotage d'une démarche :

- il peut s'agir d'un pilotage participatif (ascendant) où le fil directeur de l'animation démarre des perceptions et initiatives de l'échelon le plus « bas » (au sens hiérarchique) ou le plus « terrain » (au sens opérationnel) pour être répercutées, déclinées et prises en compte par les échelons supérieurs ;
- il peut s'agir aussi d'un pilotage directif (descendant) où, au contraire, le fil directeur de l'animation est actionné par la hiérarchie. Les échelons « subordonnés » ayant pour fonction de mettre en forme, d'exécuter, de déduire, d'améliorer les consignes prescrites.

Une approche dite ascendante, ou approche *bottom-up* (« de bas en haut » en français), se caractérise par une suite de processus qui apportent chacun une partie fondamentale de l'édifice qu'elle cherche à produire, à partir d'éléments de base.

### Exemples

- L'assemblage de pièces : construction d'une maison, montage d'un kit, briques de Lego...
- En management, l'*ascendant* désigne les processus au sein d'une organisation qui prennent leur origine en bas de l'échelle.

-Dans le cadre de la recherche (terme notamment employé en informatique), l'approche *ascendante* tente de faire émerger des théories de la pratique.

-Gestion des problèmes écologiques par le bas par les populations des hautes terres de la Nouvelle-Guinée et de l'île de Tikopia.

-Gestion de campagnes politiques basées sur la proactivité d'une base militante, développement de pages web, lancement d'un jeu vidéo (Fiscal Kombat), utilisation d'un serveur Discord, etc.

L'utilisation des produits à structures nanométriques a connu un développement rapide. En 2016, 1 827 produits contenant des nanomatériaux ont été référencés dans le monde contre seulement 54 en 2005. De nombreux matériaux font l'objet de recherches visant à les produire sous forme de nanoparticules (métaux, céramiques, matériaux diélectriques, oxydes magnétiques, polymères divers, carbones, etc.), seuls ou en formes ou structures composites.

On parle également de nanocomposites (et nanocomposite de polymère) qui sont par exemple des matériaux dits « nanostructurés » (en surface ou en volume), ou « nanorenforcés ».

Avec la mise au point de techniques permettant d'élaborer des matériaux dont les dimensions sont nanométriques, un champ considérable s'est ouvert pour des matériaux nouveaux et des propriétés ont été découvertes qui relèvent de la physique (optique, électronique, magnétisme), avec déjà un ensemble très important d'applications industrielles, de la catalyse ou de la mécanique, avec toutefois, pour les matériaux structuraux, une limitation liée à la difficulté à accéder à des quantités de matière ou à des coûts pertinents. Parallèlement se sont développées des technologies permettant de façonner, par modulation de la composition ou par usinage à l'échelle nanométrique, des systèmes de matériaux et, de là, d'inventer des dispositifs nouveaux en microélectronique et en informatique.

## **II. 2. Synthèse et mise en œuvre**

Deux approches existent, qui consistent à :

-assembler des atomes dans un « réacteur » ou autre système pour produire des nanoparticules : Approche bottom-up ;

-dégrader de la matière en particules nanométriques : approche top-down. Cette approche sert davantage à élaborer des dispositifs nanométriques que de synthétiser les nanomatériaux proprement dits. La nanolithographie de circuits électroniques en est un exemple.

Voir ci-bas un aperçu de quelques techniques de synthèse pour des nanomatériaux d'actualité. Il est important de noter que la modulation des paramètres de synthèse sert principalement à contrôler la morphologie et la taille de particules et que chaque technique donne des résultats

variables au niveau de la pureté et de l'homogénéité du produit. De plus, certaines techniques sont applicables en laboratoire mais difficilement exportables à grande échelle.

#### ➤ **Définition du traitement hydrothermal**

La synthèse hydrothermale est un processus qui a fait ses preuves pour la préparation des particules fines d'oxyde de taille inférieure à 100 nm[66]. Elle est basée sur des réactions qui se produisent en présence d'un équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur sous une température et une pression élevées ( $T > 100^\circ\text{C}$  et  $P > 1$  bar). Le traitement hydrothermal permet de cristalliser des matériaux céramiques dont la vitesse de cristallisation est trop lente dans les conditions standards ou de précipiter des phases qui ne sont pas stables dans ces conditions. La réaction se fait, généralement, sous une pression autogène qui correspond à la pression de vapeur saturante de la solution à température et composition de solution données

#### **II.2.1. Synthèse de nanoparticules de titano-zirconate de plomb**

Le [titano-zirconate de plomb](#) (PZT) est une céramique piézoélectrique très répandue dans l'industrie. En fait, lorsqu'on parle céramique piézoélectrique, c'est cette substance qui est souvent mise de l'avant dans la littérature. Il convient donc d'affirmer que ce fut l'un des premiers matériaux piézoélectriques pour lesquels des méthodes de synthèse ont été développées pour en faire un nanomatériau. Cela se traduit donc en une abondante littérature pour ses méthodes de synthèse.

Une des méthodes de synthèse est la coprécipitation chimique. Au début des années 2000, des Coréens, Kim *et al.*, ont développé une méthode de coprécipitation dans la production de nanoparticules de PZT afin de compléter les méthodes déjà employées avec succès : sol-gel, mécano-chimique et oxydation<sup>10,12,18</sup>. Leur technique permet entre autres d'obtenir une meilleure stœchiométrie à un coût moindre avec un procédé exportable à grande échelle.

Ils ont obtenu la poudre de PZT dans un moulin ayant des concentrations stœchiométriques d'oxyde de titane, nitrate de plomb(II) et de zirconium oxynitrate en solution aqueuse. Après 30 minutes de broyage, l'hydroxyde d'ammonium a été ajouté et le broyage poursuivi pour un 2 heures supplémentaire, durant lesquelles, les hydroxydes de plomb et de zirconate précipitaient avec l'oxyde de titane. Après rinçage, les cristaux récupérés ont été calcinés à des températures de 400 à 850 °C avant d'être broyés à nouveau durant 20 heures. Durant cette étape, des nanoparticules de PZT d'environ 50 nm sont obtenues, effectuant la dernière manœuvre à 500 °C avec des balles de broyage de 1 mm. Cette méthode améliore aussi les propriétés de frittage du PZT, même sans calcination préalable<sup>18</sup>.

## **II.2.2. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc**

Les nanomatériaux d'oxyde de zinc sont souvent fabriqués selon deux méthodes : la méthode du dépôt de vapeurs chimiques et la méthode de précipitation hydrothermale. La première comporte plusieurs variantes, mais le principe est toujours le même : l'évaporation des réactifs et la condensation du produit en contrôlant les paramètres pour obtenir la morphologie désirée. La deuxième permet un grand contrôle sur la cristallisation en milieu aqueux.

### **II.2.3. Méthode de dépôt de vapeurs chimiques**

L'une des plus populaires est l'évaporation de l'oxyde de zinc à très haute température (> 1 050 °C) dans une atmosphère d'azote et d'oxygène gazeux avec un catalyseur d'argent pour ensuite être condensé sur un substrat à pression et température (620 à 680 °C) contrôlée pour l'obtention de différentes morphologies. Afin d'éviter l'utilisation d'un catalyseur, d'excellents résultats dans la production de nanofils ont été obtenus par le dépôt chimique en phase vapeur organométallique. La croissance des nanofils dépend des débits gazeux, de la pression du précurseur, de la température du substrat et de sa position dans le réacteur. La qualité du film obtenu se compare favorablement aux autres méthodes.

### **II.2.3. Méthode de la précipitation en solution (hydrothermale)**

Cette méthode consiste en la précipitation en milieu aqueux à des températures d'un maximum de 350 °C à des pressions élevées d'environ 5 MPa durant plusieurs heures à pH contrôlé. Les réactifs donnent l'oxyde de zinc, qui en fonction de la température, la pression, le pH et le temps de réaction, cristallisera en différentes formes, de différentes grosseurs. À la suite de la réaction, il ne suffit que de récupérer les cristaux par filtrage, rinçage et séchage. Quoique cette description soit extrêmement triviale, la littérature contient un nombre incalculable d'articles exposant les marches à suivre pour obtenir des nanomatériaux ayant les caractéristiques morphologiques souhaitées.

## **II.3. Les méthodes de synthèse des nanotubes d'oxyde de titane**

Les nanotubes d'oxyde de titane sont des structures unidimensionnelles. Plusieurs méthodes ont été préconisées pour leur synthèse à savoir : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la méthode « template », l'oxydation anodique d'une feuille de titane et les voies chimiques de synthèse (méthode sol-gel et traitement hydrothermal).

### **II.3.1. Synthèse hydrothermale de nanotubes de titanate (TiONts)**

En 1998, une nouvelle voie de synthèse des nanotubes d'oxyde de titane est apparue et a abouti à des nanotubes de morphologie, chimie et structure différentes de ceux obtenus par les deux précédentes méthodes ; il s'agit de la synthèse hydrothermale initiée par Kasuga et al. [8]. Par conséquent, le terme nanotube de  $\text{TiO}_2$  n'est plus adéquat pour ce type de matériau,

car il s'agit en fait de « nanotubes de titanate » (TiONts). Avant de commencer à présenter ces tubes, il paraît indispensable de définir ce qu'est un système hydrothermal.

### II.3.2. Synthèse hydrothermale des nanotubes de titanate

Les nanotubes de titanate (TiONts), synthétisés par voie hydrothermale, sont des nanomatériaux unidimensionnels, creux, ayant de 3 à 5 couches d'octaèdres de  $TiO_6$  dont le nombre n'est pas le même de part et d'autre d'un nanotube. Le diamètre intérieur d'un nanotube varie entre 4 et 8 nm et le diamètre extérieur entre 10 et 12 nm. La longueur est de quelques centaines à quelques milliers de nanomètres. Cette morphologie assez particulière est accompagnée par des propriétés intéressantes telles qu'une capacité d'échange d'ions, une conductivité électrique modérée et une grande capacité de stockage de l'hydrogène. La synthèse hydrothermale des nanotubes de titanate (TiONts) a été réalisée pour la première fois par Kasuga *et al.* en 1998. Les TiONts se forment par le traitement hydrothermal du  $TiO_2$  dans la soude concentrée, à une température élevée et pendant un temps déterminé. La synthèse hydrothermale reste la méthode la plus avantageuse parmi les deux précédentes pour plusieurs raisons regroupées dans le Tableau 1. Elle est aussi la méthode la plus utilisée pour la synthèse des nanotubes de taille nanométrique. Par conséquent, pour la suite de ce manuscrit nous ne nous intéressons qu'à la synthèse hydrothermale des nanotubes de titanate (TiONts).

**Tableau 1 : Comparaison entre les trois principales méthodes de synthèse de nanotubes.**

Méthode	Avantages	Inconvénients	Caractéristiques des nanotubes
Méthode «Template»	Dimensions contrôlées des nanotubes par l'utilisation de plusieurs modèles	Procédé de fabrication compliqué Possibilité de déstructuration des nanotubes lors de la synthèse Méthode coûteuse	Structure ordonnée $70\text{ nm} < O_{int} < 100\text{ nm}$ $140\text{ nm} < O_{ext} < 180\text{ nm}$ $50\text{ }\mu\text{m} < L < 60\text{ }\mu\text{m}$ $TiO_2$ anatase
Oxydation anodique	Structure ordonnée et alignée des nanotubes avec un important rapport longueur/diamètre	Masse produite limitée Utilisation d'un électrolyte toxique (HF) Coût de fabrication très élevé Séparation film/substrat difficile	Structure orientée $20\text{ nm} < O_{int} < 130\text{ nm}$ $0,5\text{ }\mu\text{m} < L < 1000\text{ }\mu\text{m}$ $TiO_2$ anatase
Traitement hydrothermal	Méthode de synthèse simple et non coûteuse Diversité morphologique des nanotubes pour plusieurs applications Morphologie contrôlée par les paramètres de synthèse	Temps de réaction long Solution NaOH très concentrée Dimensions des nanotubes non uniformes	Alignement aléatoire des nanotubes (poudre) $4\text{ nm} < O_{int} < 8\text{ nm}$ $10\text{ nm} < O_{ext} < 12\text{ nm}$ Quelques dizaines nm $< L <$ quelques centaines nm

## II.4. Les matériaux microporeux : les zéolithes :

### II.4.1. Généralités :

C'est en découvrant des solides qui bouillonnent sous la flamme de son chalumeau que le minéralogiste suédois Cronsted découvre en 1756, une nouvelle famille de minerais

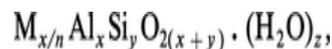
(aluminosilicates hydratés). Il les nommera zéolithes, du grec “zeô”, bouillir et “Lithos”, pierre. Les zéolithes étant présentes en très petite quantité sur terre, de nombreux travaux de synthèse ont été entrepris. A chaque topologie de charpente est attribué un code composé de trois lettres proposé par la Commission Structure de l’IZA (International Zéolite Association). Ces codes sont mnémoniques et font référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique (**tableau 2**) [2].

**Tableau 1.** Origine de quelques codes structuraux.

<b>Code structural</b>	<b>Abréviation</b>	<b>Nom complet</b>	<b>Type</b>
<b>EMT</b>	EMC-2 (two)	<b>Elf Mulhouse Chimie - Two</b>	synthétique
<b>EUO</b>	EU-1 (one)	<b>Edinburgh University - One</b>	synthétique
<b>FAU</b>	FAU	<b>FAUjasite</b>	naturel
<b>IFR</b>	ITQ-4 (four)	<b>Instituto de Tecnologia Quimica Valencia - FouR</b>	synthétique
<b>LTA</b>	Linde Type A	<b>Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)</b>	synthétique
<b>MEL</b>	ZSM-11 (eleven)	<b>Zeolite Socony Mobil - ELEven</b>	synthétique
<b>MFI</b>	ZSM-5 (five)	<b>Zeolite Socony Mobil - FIVE</b>	synthétique
<b>STF</b>	SSZ-35 (thirty-five)	<b>Standard Oil Synthetic Zeolite - Thirty-Five</b>	synthétique

#### II.4.2. Structure des zéolithes

Chimiquement, les zéolithes (naturelles ou synthétiques) sont des aluminosilicates hydratés de composition.



M étant un cation échangeable de valence  $n$  et  $(H_2O)_z$  représentant l'eau d'hydratation. Leur structure, ou leur réseau cristallin, est constituée par des enchaînements tridimensionnels de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$  liés par leurs sommets. Les cations M, neutralisant les charges négatives des tétraèdres  $AlO_4^-$ , peuvent être échangés par d'autres cations, au contact d'une solution saline appropriée. La charpente d'aluminosilicate, formée par ces enchaînements tridimensionnels, délimite un espace vacant. Cet espace est organisé en un réseau complexe de pores, cages et cavités. Les molécules d'eau occupant normalement ce réseau poreux

peuvent être remplacées par des molécules de taille inférieure à la dimension des pores. Certaines zéolites peuvent aussi être synthétisées avec d'autres tétraèdres (comme  $\text{GeO}_4$ ,  $\text{GaO}_4^-$  et  $\text{PO}_4^+$ ) qui se substituent partiellement ou complètement aux tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et/ou  $\text{AlO}_4^-$ . Pour une même structure, ceci peut provoquer des changements dans les dimensions des pores et des cages. Les chaînes de tétraèdres forment des arrangements caractéristiques, soit des anneaux, soit des polyèdres, qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolites. On classe donc dans un même groupe les zéolites présentant un motif structural donné. Ainsi, la classification en 7 groupes de W. M. Meier est basée sur les motifs représentés sur la figure. La charpente de quelques zéolites utilisées industriellement est visualisée sur la figure. Les micropores zéolitiques peuvent alors avoir une structure et une géométrie distinctes. Le système poreux peut être mono-, di- ou tridimensionnel, composé de pores droites, ondulaires ou même formé par des cages avec des fenêtres communes. Cette structure détermine les propriétés spécifiques comme tamis moléculaire et catalyseur sélectif.

### **II.5. Méthodes de synthèse des zéolites du type ZSM-5**

L'obtention de la première zéolithe de type ZSM-5 par R.S. Argauer et G.R.Landolt, consiste l'aboutissement de dix années de recherche dans une nouvelle voie de synthèse, utilisant des molécules structurantes organiques à la place ou en plus des cations minéraux. L'encombrement important de ces cations de compensation avait permis à R .M.Barrer et P.J. Denny, l'obtention des zéolites présentant des rapports Si /Al beaucoup plus élevés que ceux obtenues par les méthodes classiques.

L'augmentation des rapports Si /Al confère à la zéolithe une meilleure stabilité thermique. L'engouement aux rapports Si /Al élevés s'est achevé en 1977 par la synthèse de la silicalite par Union Carbide. L'équivalent purement silicique de la ZSM-5 avec un rapport Si/Al infini. Le succès industriel que connurent les zéolites de type ZSM-5 a conduit au développement de nombreux procédés de synthèse. Le procédé de base décrit par la firme mobile, repose sur la cristallisation hydrothermale d'un gel aluminosilicaté en présence de sodium et d'une solution aqueuse de tétra propylammonium.

Les zéolites de type ZSM-5 s'obtiennent généralement pour des températures de cristallisation comprise entre 60 et 220°C et des durées de synthèse variant de quelques heures à plusieurs jours. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la synthèse.

□ **Méthode de cristallisation directe** : Cette méthode est largement utilisée dans la synthèse des zéolites au laboratoire et dans l'industrie. Elle consiste en la préparation d'un gel réactionnel contenant à la fois, un aluminosilicate (solide amorphe ou cristallisé) ou une source de silice pure (zéosil, secasol...) avec une source d'aluminium pur (aluminat de

sodium), des hydroxydes alcalins, un agent structurant (TPABr, OH-) et un solvant en général l'eau diéionisée. Ce gel est porté après homogénéisation à sa température de cristallisation.

□ Méthode d'ensemencement (SEEDING) : C'est une méthode qui n'est pas souvent utilisée pour la synthèse des zéolithes puisqu'elle nécessite l'apport de zéolithes commerciales (pures). Quelques grains de zéolithe pure sont ajoutés au gel de cristallisation.

#### □ **Méthode de germination**

La méthode de germination se fait en plusieurs étapes :

- La première étape consiste à préparer un gel dit de nucléation (gel A) contenant une source de silice, une source d'alumine (ou bien un aluminosilicate naturel), de la soude ou de bromure de tetra propyleammonium ; l'eau désionisée étant utilisée comme solvant. Après homogénéisation le gel est vieilli plusieurs jours à température ambiante.

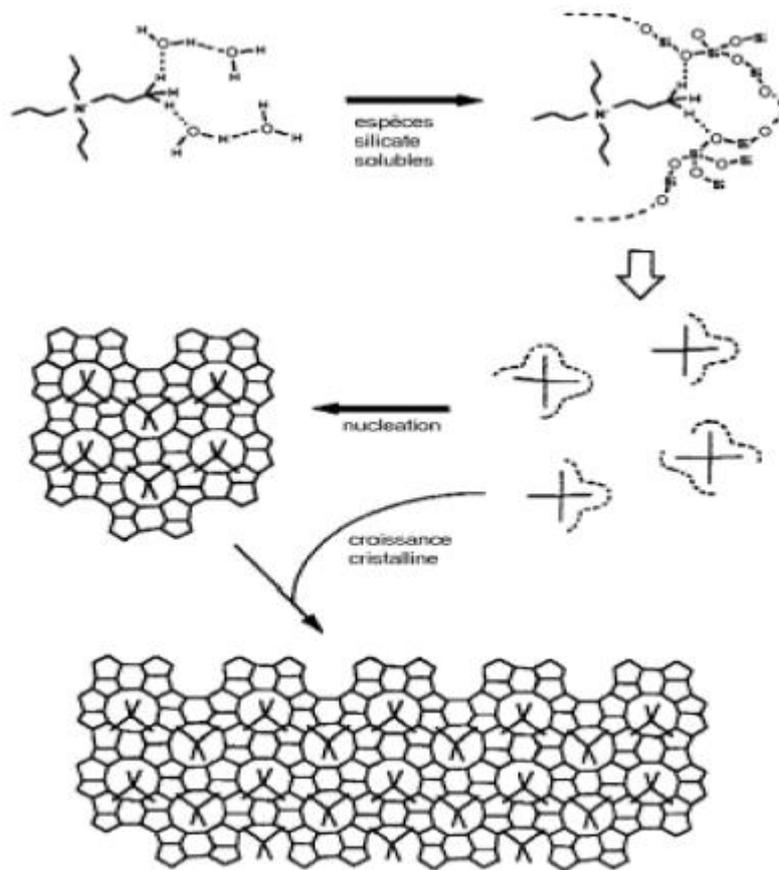
- La deuxième étape consiste à préparer un gel dit de synthèse (gel B) à partir des mêmes réactifs que le gel A mais sans ajout des structurant on rajoute au gel B fraîchement préparé, 2 à 25% en volume du gel A préalablement vieilli plusieurs jours à température ambiante.

- Le mélange ainsi obtenu est porté après homogénéisation à sa température de cristallisation.

### **II.6. Mécanismes de formation de la zéolithe ZSM-5**

Une étude sur la synthèse de la zéolithe ZSM-5, a montré que la cristallisation de cette zéolithe, suivie par diffraction des rayons X, analyse chimique, adsorption des gaz (BET), MEB et ADT passe par les étapes suivantes (figure 2) ;

1. Initialement, l'agent de la soude détruit progressivement la structure de la silice et forme des espèces silicates en parallèle.
2. La nucléation a lieu dans la phase liquide, qui contient tout le TPA et dont la présence est nécessaire pour diriger la cristallisation de la ZSM-5.
3. La cristallisation se fait rapidement avec formation de la silicalite, et cela à partir des silicates de (TPA<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) présent dans la phase liquide.
4. Enfin, la zéolithe ZSM-5 commence à se former par incorporation de l'aluminium à l'intérieur de la charpente de la silicalite formée préalablement.



**Figure 2.** Présentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1.