

Table des matières

Introduction générale.....	5
1 L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents	11
1.1 Le phénomène d'auto-assemblage.....	13
1.1.1 Principes généraux de l'auto-assemblage à l'échelle mésoscopique	13
1.1.2 Les moteurs du phénomène d'auto-assemblage	19
1.2 Les oxalates de métaux divalents cristallisés.....	24
1.2.1 Cristallisation des oxalates métalliques	24
1.2.2 Structure des oxalates métalliques.....	27
1.3 Enjeux et objectifs de la thèse	34
1.3.1 L'oxalate de cuivre : un matériau modèle	34
1.3.2 Objectifs	35
2 L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales.....	43
2.1 Synthèse de l'oxalate de cuivre.....	45
2.1.1 Précipitation « directe » en phase aqueuse.....	45
2.1.2 Précipitation « directe » dans l'acétone	48
2.1.3 Précipitation par oxydation de cuivre métallique.....	50
2.2 Structure « multi-échelles » de l'oxalate de cuivre.....	53
2.2.1 Méthodes de caractérisation	53
2.2.2 Structure mésoscopique.....	56
2.2.3 Structure cristalline	67
2.2.4 Structure vibrationnelle.....	80
2.3 Mécanisme d'auto-assemblage	91
2.3.1 Méthodes expérimentales	92
2.3.2 Résultats de l'étude statistique.....	93
2.3.3 Résultats du suivi cinétique	95
2.3.4 Modèle d'auto-assemblage orienté.....	99
2.4 Conclusion	108
2.4.1 Des perspectives de contrôle à l'échelle nanométrique	108
2.4.2 “Self-organized assembly of copper oxalate nanocrystals” (JPCC)	109

Table des matières

3 Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre	119
3.1 Effets d'additifs sur la structure mésoscopique de l'oxalate de cuivre	121
3.1.1 Influence des additifs sur la morphologie des mésocristaux.....	122
3.1.2 Influence des additifs sur le mécanisme d'auto-assemblage	125
3.2 Étude des interactions entre les additifs et l'oxalate de cuivre.....	134
3.2.1 Méthodes de caractérisation	135
3.2.2 Résultats de la spectroscopie infrarouge.....	136
3.2.3 Résultats de la spectroscopie Raman.....	141
3.2.4 Résultats de la spectroscopie UV-visible	147
3.3 Dégradation de l'oxalate de cuivre en présence d'additifs.....	152
3.3.1 Méthodes de caractérisation	152
3.3.2 Résultats de l'analyse thermogravimétrique	154
3.3.3 Résultats de la spectroscopie Raman.....	160
3.4 Conclusion	173
3.4.1 Perspectives : vers l'élaboration de mésostructures complexes	173
3.4.2 Interactions entre molécules d'additifs et nanocristaux dans des nanostructures « cœur-couronne » d'oxalate de cuivre	174
Conclusion générale.....	183
Annexe – Spectroscopie Raman	189

Introduction générale

Les nanosciences regroupent certains des domaines émergents les plus actifs de la recherche scientifique actuelle. Ce dynamisme, entretenu par des problématiques interdisciplinaires, a généré ces deux dernières décennies une forte avancée des connaissances fondamentales sur la structure de la matière à l'échelle du nanomètre (1 nanomètre correspond à un milliardième de mètre, soit 10^{-9} mètres).

La capacité de contrôler l'organisation de la matière à l'échelle nanométrique ouvre de vastes perspectives technologiques. Les progrès apportés par un tel contrôle concernent notamment la miniaturisation des systèmes intervenant dans des domaines tels que la micro/nanoélectronique, l'instrumentation scientifique ou les biotechnologies. La nanostructuration offre également la possibilité de conférer aux matériaux de nouvelles propriétés ne pouvant pas être obtenues à partir de matériaux massifs.

La mise au point de nouveaux procédés de nanostructuration nécessite une bonne compréhension préalable des phénomènes intervenant à ces dimensions. Plusieurs

Introduction générale

voies sont ainsi explorées afin d'aboutir à l'obtention de nanostructures contrôlées. Les méthodes dites « top-down » consistent à élaborer des structures de petites dimensions à partir d'éléments macroscopiques. Elles regroupent notamment les techniques de lithographie, d'impression ou de découpe utilisées dans les domaines relatifs à la micro-fabrication. Les méthodes dites « bottom-up », au contraire, visent à élaborer des structures à partir de l'assemblage, de l'organisation ou du positionnement contrôlé d'entités élémentaires (molécules, nanoparticules) synthétisées par voie chimique. Malgré la prédominance actuelle de l'approche « top-down » dans l'industrie, celle-ci tend à se trouver limitée par la résolution spatiale, la capacité de production et le coût de fonctionnement des outils nécessaires à sa mise en œuvre. L'approche « bottom-up » apparaît comme la plus prometteuse. Elle n'est spatialement limitée que par la dimension des entités élémentaires synthétisées, permet une production de masse, et sa mise en œuvre est très peu coûteuse. En revanche, cette approche présente encore peu de procédés permettant à la fois une bonne reproductibilité et un réel contrôle des structures ainsi élaborées.

La recherche de nouvelles méthodes répondant à ces problématiques mobilise actuellement une part importante de la communauté scientifique. Une des stratégies adoptées dans ce sens consiste à étudier les phénomènes de nanostructuration présents dans la nature, principalement induits par des systèmes biologiques. La

Introduction générale

compréhension de ces phénomènes peut en effet inspirer de nouveaux procédés de nanostructuration par une approche à la fois « bottom-up » et biomimétique.

L'auto-assemblage constitue un phénomène majeur intervenant dans la formation des biomatériaux nanostructurés et dont la transposition en laboratoire a déjà permis des avancées considérables dans le contrôle et la complexité de nanostructures synthétiques.

L'étude du phénomène d'auto-assemblage est indissociable de la notion d'échelle mésoscopique. Contrairement aux échelles nanométrique et micrométrique, bornées par les unités de mesures auxquelles elles font référence, l'échelle mésoscopique ne possède pas de limites intrinsèquement bien établies. Caractérisée par le préfixe d'origine grec « méso- » signifiant « milieu » ou « moyen », l'échelle mésoscopique est définie comme l'échelle intermédiaire entre celle des constituants fondamentaux de la matière (les atomes et les molécules) et celle du monde macroscopique. L'échelle atomique est celle de l'angström (Å), correspondant à 10^{-10} mètres, et l'échelle macroscopique est souvent définie en physique comme l'échelle des dimensions supérieures au micromètre (μm), c'est-à-dire 10^{-6} mètres. Au sens strict du terme, l'échelle mésoscopique inclut donc l'échelle nanométrique. En pratique, le terme d'échelle mésoscopique est souvent utilisé pour des dimensions n'étant pas

Introduction générale

inférieures à 100 nm (10^{-7} mètres), limite convenue en-dessous de laquelle le terme d'échelle nanométrique est généralement employé.

Cette thèse se propose d'étudier l'auto-assemblage de nanocristaux d'oxalate de cuivre afin d'en déterminer le mécanisme ainsi que des paramètres de contrôle. Ce travail sous-tend notamment l'idée que les nanostructures d'oxalate de cuivre obtenues à l'échelle mésoscopique peuvent être considérées comme des structures modèles dont les propriétés permettent une transposition à l'élaboration d'autres structures mésoscopiques auto-assemblées. Cette thèse se déroule en trois chapitres.

Le chapitre 1 présente, dans une étude bibliographique, la notion d'auto-assemblage mésoscopique ainsi que l'intérêt présenté par certains oxalates de métaux divalents cristallisés. L'éclairage apporté par cette étude permet de considérer l'oxalate de cuivre comme un composé modèle et de définir les objectifs de cette thèse.

Le chapitre 2 définit dans un premier temps les différents protocoles de synthèse utilisés dans l'élaboration de l'oxalate de cuivre avant de caractériser la structure « multi-échelles » de ce composé. Un modèle de mécanisme d'auto-assemblage est ensuite proposé afin d'expliquer les morphologies des nanostructures obtenues.

Le chapitre 3 étudie enfin les effets d'additifs introduits dans le milieu de synthèse des nanocristaux d'oxalate de cuivre sur le mécanisme d'auto-assemblage. La nature

Introduction générale

des interactions entre ces additifs et les nanocristaux et l'influence de ces additifs sur le mécanisme de dégradation de l'oxalate de cuivre sont également caractérisées.

Chapitre 1

L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

Les systèmes auto-assemblés sont aujourd'hui sujets à de nombreuses études témoignant de la nécessité de trouver de nouvelles voies dans l'élaboration de structures complexes à l'échelle mésoscopique. Ce premier chapitre introduit tout d'abord le phénomène d'auto-assemblage à l'échelle mésoscopique présent dans différents systèmes ainsi que les paramètres généraux qui régissent ce phénomène et sa mise en œuvre. L'intérêt présenté par certains oxalates de métaux divalents, et particulièrement par l'oxalate de cuivre, dans l'étude des mécanismes d'auto-assemblage est ensuite justifié en s'appuyant sur les connaissances actuelles de ces composés organométalliques. Les aspects encore mal compris ou inexplorés du processus d'auto-assemblage lié à l'oxalate de cuivre constituent les enjeux de cette thèse dans l'optique d'établir un mécanisme modèle de ce processus.

1.1 Le phénomène d'auto-assemblage

Depuis plusieurs années, l'auto-assemblage apparaît comme une des méthodes les plus prometteuses concernant l'élaboration de structures mésoscopiques organisées. L'intérêt de cette méthode tient principalement au fait qu'elle répond aux difficultés inhérentes à de telles structures, difficultés auxquelles les méthodes « bottom-up » ou « top-down » n'apportent pas véritablement de solution efficace [1]. Les méthodes « bottom-up » permettent d'élaborer des structures telles que des molécules ou des nanoparticules en grandes quantités, mais ne permettent pas de contrôler leur organisation. Les méthodes « top-down » permettent d'obtenir des motifs contrôlés, mais la dimension, le nombre de motifs générés, leur positionnement et la résolution spatiale de ces méthodes sont limités. L'auto-assemblage évite ces difficultés en alliant les avantages des méthodes « bottom-up » et « top-down ». Les processus autocorrectifs auxquels l'auto-assemblage peut être associé permettent de minimiser les interventions extérieures et d'accroître la qualité des structures ainsi générées.

1.1.1 Principes généraux de l'auto-assemblage à l'échelle mésoscopique

a. Notions d'auto-assemblage et d'auto-organisation

Les termes d'auto-assemblage et d'auto-organisation renvoient tous deux à l'idée d'un arrangement d'entités élémentaires s'établissant de manière spontanée, c'est-à-

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

dire sans intervention extérieure. Pourtant, ces deux termes désignent bien deux types de phénomènes bien distincts qui diffèrent principalement par l'état d'équilibre dans lequel ces phénomènes se déroulent. Cette distinction théorique a notamment été explicitée par H. Imai [2] et plus récemment par S. Mann [3].

L'auto-assemblage est un phénomène de « quasi-équilibre », c'est-à-dire impliquant un arrangement d'entités élémentaires se trouvant chacune dans un état proche de l'équilibre. Ce processus sera ainsi limité par des aspects purement cinétiques. La structure résultant de ce processus dépendra très fortement des propriétés de chaque entité élémentaire, telles que la taille, la morphologie, les symétries ou l'anisotropie. Ainsi, le phénomène de cristallisation peut être considéré comme un processus d'auto-assemblage à l'échelle moléculaire [2].

L'auto-organisation est un phénomène « hors-équilibre » limité par la diffusion des entités élémentaires. La structure résultant de ce phénomène ne dépend pas nécessairement des propriétés de symétrie des entités constitutives. Ainsi, de nombreux exemples présents dans la nature peuvent être classés dans cette catégorie, dont notamment les agrégats dendritiques ou les sphérulites [2].

Cette notion d'écart à l'équilibre va donc déterminer le type de mécanisme favorisé dans l'arrangement spontané des entités élémentaires et ainsi le type de structure résultant de cet arrangement [2], [3].

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

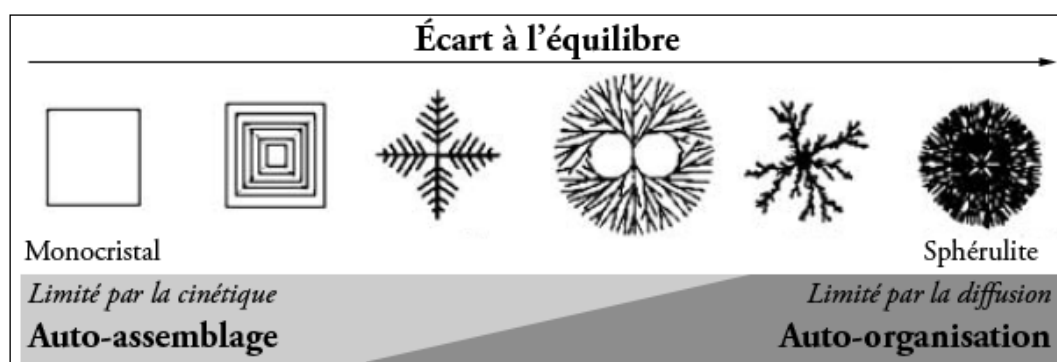


FIG. 1.1 - Représentation schématique de structures issues de processus d'auto-assemblage et d'auto-organisation (d'après Imai [2]).

Malgré la nette distinction entre les concepts théoriques d'auto-assemblage et d'auto-organisation, certaines architectures structurées de manière spontanée peuvent difficilement être associées à l'un ou l'autre de ces concepts. Les dimensions et la cinétique qui régissent la formation de ces architectures peuvent en effet placer celles-ci à la frontière de ces deux notions (cf. figure 1.1) [2].

b. Notion de propriétés collectives

Le besoin grandissant de structurer la matière à l'échelle mésoscopique afin d'obtenir des morphologies contrôlées ainsi que des propriétés nouvelles implique en général le développement de techniques faisant plutôt appel à la notion d'auto-assemblage. Ces propriétés nouvelles découlant des propriétés de chaque entité élémentaire auto-assemblée sont le plus souvent désignées par le terme de propriétés collectives. Une structure résultant de l'auto-assemblage d'entités élémentaires peut en effet présenter des propriétés différentes à la fois de celles de ces entités et de celles

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

des matériaux massifs. De nombreux exemples de structures auto-assemblées générant des propriétés collectives ont ainsi pu être étudiées [4], [5], que ces propriétés soient optiques [6], [7], vibrationnelles [8], électriques [6], [9] ou magnétiques [6]–[8], [10]–[12].

c. Des molécules aux nanocristaux

Le phénomène d'auto-assemblage peut se produire pour de nombreux types d'entités élémentaires et à des échelles très différentes. Le phénomène de cristallisation peut être assimilé à un phénomène d'auto-assemblage spontané d'atomes ou de molécules [2]. L'auto-assemblage bidimensionnel (2D) de molécules sur une surface, dont les structures résultantes sont appelées SAMs (« *Self-Assembled Monolayers* », cf. figure 1.2), est un domaine d'investigations connaissant un essor important. Ce domaine comporte en effet de multiples applications [13]–[15], notamment dans l'électronique moléculaire [16], les capteurs [17] ou encore les matériaux photovoltaïques [18].

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

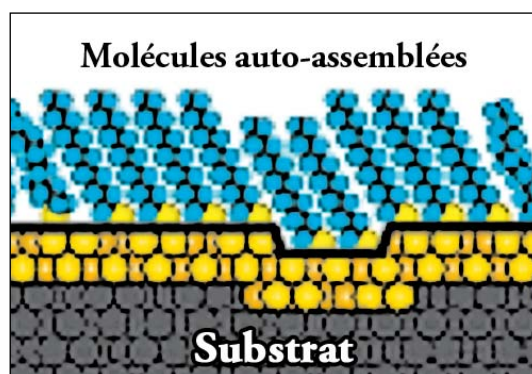


FIG. 1.2 -.Schéma de principe des SAMs (« Self-Assembled Monolayers ») ou monocouches de molécules (ici linéaires) auto-assemblées sur un substrat (d'après Love et al. [15]).

L'auto-assemblage de nanoparticules (NPs) (≤ 100 nm) est également un domaine de recherche connaissant un dynamisme croissant. Au-delà du cas de NPs sphériques, le processus d'auto-assemblage peut concerner des NPs de morphologies très variées tel que des nanofibres [19] ou même des nanotubes [20].

D'une manière plus générale, les NPs présentant des propriétés anisotropes (morphologie, moment magnétique, particules amphiphiles) font souvent l'objet d'un intérêt particulier. En effet, le processus d'auto-assemblage de NPs anisotropes a souvent la particularité d'induire une orientation particulière de ces NPs au sein des architectures ainsi générées. Cette caractéristique introduit donc un degré d'ordre supplémentaire dans la notion du phénomène d'auto-assemblage. De plus, de telles structures auto-assemblées présentent l'avantage de conserver des propriétés anisotropes dues à l'orientation de leurs NPs constitutives.

Les nanocristaux (NCx) constituent l'exemple le plus remarquable de particules

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

anisotropes pouvant générer de tels effets. La description de Cölfen du phénomène d'auto-assemblage de NCx représente même ce phénomène comme un processus de cristallisation « atypique » alternatif à la cristallisation « classique » de monocristaux macroscopiques [21], [22]. Un tel processus peut dans certains cas donner lieu à un assemblage ordonné de NCx ayant tous la même orientation cristallographique (cf. figure 1.3).

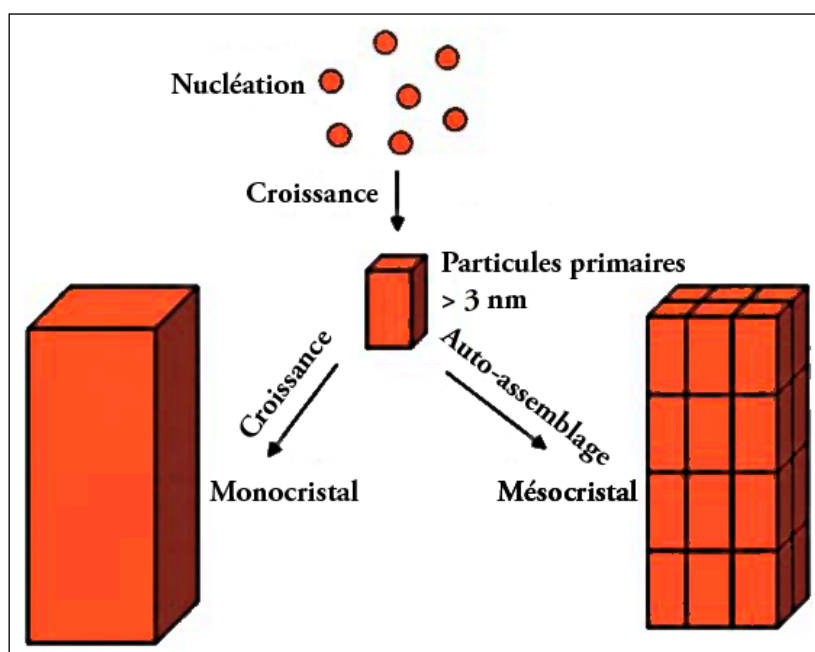


FIG. 1.3 -.Schéma de principe de l'auto-assemblage orienté de NCx comme alternative à la cristallisation par croissance d'un monocristal (d'après Cölfen et al. [21]).

Un tel assemblage, appelé mésocristal, conserve ainsi les directions cristallographiques de ses NCx constitutifs et ses propriétés (la morphologie, mais aussi la diffraction) sont donc très proches et difficilement différenciables de celles d'un monocristal [22]. Ce concept, assez peu étudié jusqu'à présent, est d'ailleurs également adopté par Imai, ce dernier considérant qu'un mésocristal correspond à

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

un état cristallin intermédiaire entre l'état monocristallin et l'état polycristallin désordonné [2]. Cette notion de mésocristal étant relativement récente, il est probable que de multiples composés cristallisés pulvérulents, dont les grains avaient jusqu'ici été considérés comme monocristallins, soient en fait constitués de mésocristaux [22].

1.1.2 Les moteurs du phénomène d'auto-assemblage

a. Les forces en présence

L'auto-assemblage de NPs peut résulter d'une multitude de facteurs dépendant à la fois des propriétés intrinsèques aux NPs et du milieu dans lequel elles se trouvent. Les principales forces pouvant intervenir dans l'auto-assemblage de NPs sont les forces de Van der Waals, les forces stériques, électrostatiques, magnétiques, capillaires, les interactions hydrophiles-hydrophobes ou encore l'affinité des NPs avec le milieu [21], [23]–[25].

Toutes ces forces peuvent aussi bien induire un phénomène d'auto-assemblage que s'y opposer. Chaque paramètre susceptible de modifier la compétition entre ces forces peut donc contribuer à l'existence d'un phénomène d'auto-assemblage.

b. Quelques techniques d'auto-assemblage

Plusieurs études ont jusqu'ici permis de déterminer certaines conditions

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

favorables au phénomène d'auto-assemblage. Une des techniques fréquemment utilisées est l'auto-assemblage par effet « template », c'est-à-dire en piégeant ou en faisant croître des NPs sur des sites prédéterminés d'un support, le plus souvent une surface plane. Cette technique, parfois appelée TASA (« *Templated-Assisted Self-Assembly* »), peut utiliser le phénomène d'épitaxie [26], [27] ou encore un motif topographiquement ou chimiquement modifié afin de piéger des particules en circulation au-dessus de ce motif (cf. figure 1.4) [28], [29].

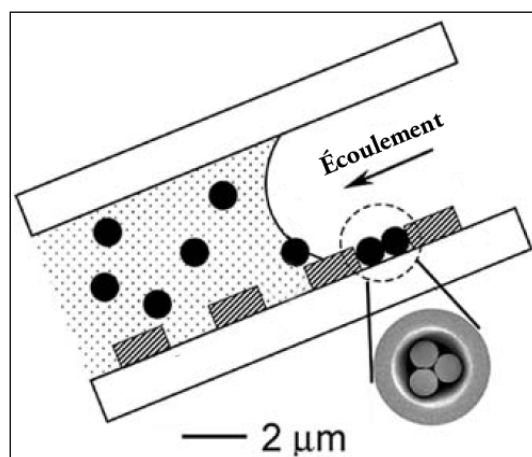


FIG. 1.4 -.Schéma de principe d'une méthode d'auto-assemblage par effet « template » (d'après McLellan et al. [28]).

Des nanostructures ont également pu être obtenues en appliquant un champ magnétique à un système de NCx possédant un moment magnétique [23], [24].

Une autre technique fréquemment employée dans l'auto-assemblage de NPs consiste à créer des interactions organiques entre les NPs en adsorbant ou en greffant des molécules à leur surface (cf. figure 1.5).

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

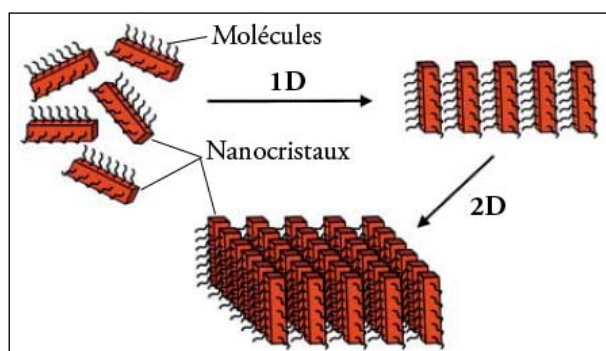


FIG. 1.5 -.Schéma de principe de l'auto-assemblage de NCx assisté par des interactions entre molécules organiques (d'après Cölfen *et al.* [21]).

Cette technique permet d'induire un phénomène de reconnaissance via les interactions molécules-molécules d'une NP à l'autre [2], [21], [30]. Certains paramètres, comme le pH du milieu, peuvent modifier ces interactions entre molécules et contrôler ainsi le phénomène d'auto-assemblage [31].

Un tel phénomène de reconnaissance entre NPs ne nécessite pas toujours que ces NPs soient revêtues de molécules organiques. Il est par exemple établi que la distribution en taille des NPs joue un rôle essentiel dans le phénomène d'auto-assemblage, celui-ci étant favorisé entre NPs de même taille [23], [32]. De même, des particules facettées comportant des faces hydrophiles et des faces hydrophobes (particules amphiphiles) peuvent être soumises à d'importantes forces induisant leur auto-assemblage. De nombreux travaux menés par Whitesides *et al.* ont ainsi permis de décrire l'auto-assemblage fondé sur les forces capillaires induites par la différenciation des faces d'objets millimétriques et micrométriques (cf. figure 1.6) [33]–[41].

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

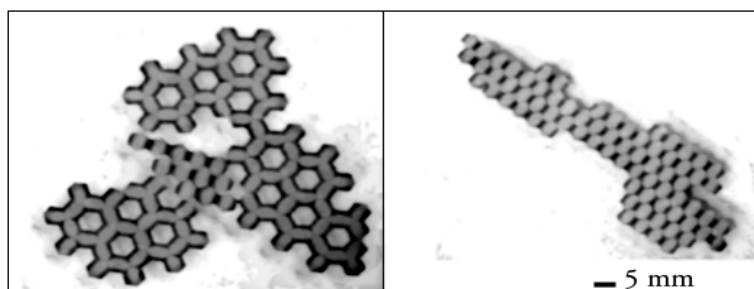


FIG. 1.5 -.Structures millimétriques issues de l'auto-assemblage de plaquettes hexagonales à faces différenciées en hydrophobicité (d'après Bowden et al. [34]).

c. L'auto-assemblage autocorrectif

L'auto-assemblage de NCx par reconnaissance de faces cristallines est un exemple significatif de transposition des travaux de Whitesides [33]–[41] à l'échelle nanométrique. En effet, la structure des NCx peut être considérée comme « doublement » anisotrope : une anisotropie morphologique caractérisée par le caractère facetté des NCx et une anisotropie de structure interne due aux directions cristallographiques inhérentes aux NCx. Il va sans dire que ces deux propriétés sont intimement liées, mais constituent tout de même deux conditions distinctes au phénomène d'auto-assemblage autocorrectif que peuvent induire les NCx. L'anisotropie de la structure cristalline peut en l'occurrence générer des faces cristallines différenciées en termes de propriétés de surface (charges électrostatiques, hydrophobicité, etc.).

Plusieurs travaux rapportent l'obtention de nanostructures par auto-assemblage de NCx induit par la seule reconnaissance de leurs faces cristallines [21], [42], [43],

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

[44], [45]. L'avantage non négligeable de ce type d'auto-assemblage est qu'il est autocorrectif. Les NCx « mal » assemblés se retrouvent dans une position instables et vont se désassembler jusqu'à ce qu'ils se trouvent en position favorable pour se réassembler correctement (en accord avec le phénomène de reconnaissance des faces cristallines) [36].

1.2 Les oxalates de métaux divalents cristallisés

Les biominéraux offrent une grande richesse de nanostructures à l'état naturel et sont à l'origine de nouveaux concepts en sciences des matériaux [2], [21]. Les oxalates métalliques constituent une famille importante des biominéraux et sont présents aussi bien sur les roches, dans le sol et dans les organismes vivants [46]. Souvent qualifiés de « cristaux organiques », ils associent un groupement organique, l'oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) souvent présent sous forme d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), à un cation métallique. Ces composés organométalliques sont principalement représentés par l'oxalate de calcium (CaC_2O_4) qui est le plus abondant dans la nature et également le plus couramment étudié [46]–[49]. Bien que moins abondants, les autres oxalates de métaux divalents présents à l'état cristallisé dans la nature (MC_2O_4 , avec principalement $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) suscitent un intérêt croissant dans un contexte où le biomimétisme s'impose peu à peu comme une nouvelle voie d'obtention de nanostructures complexes [21].

1.2.1 Cristallisation des oxalates métalliques

a. Biominéralisation des oxalates métalliques

La biominéralisation des oxalates métalliques présents dans le milieu naturel est principalement due à l'activité de certaines espèces de champignons et de lichens.

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

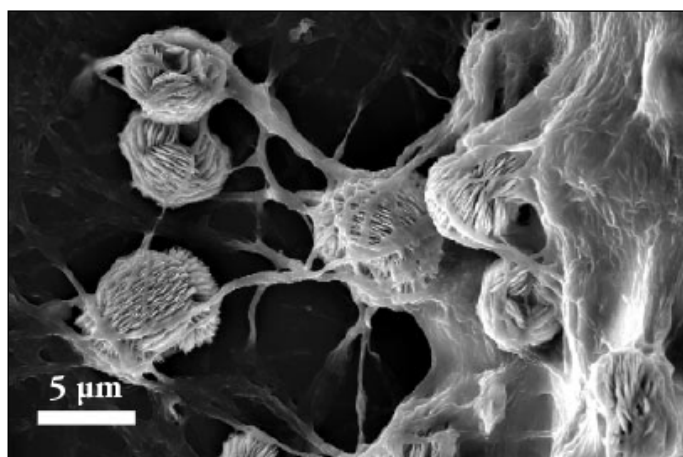


FIG. 1.6 -.Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de la précipitation de moolooite (oxalate de cuivre naturel) par le champignon *Beauveria caledonica* (d'après Fomina et al. [50]).

Cette biominéralisation résulte du processus d'élimination des métaux concentrés par ces organismes [50]–[53]. Ces organismes font essentiellement réagir l'acide oxalique qu'ils contiennent avec les métaux qu'ils ont concentré jusqu'à une certaine dose. Les lichens faisant partie des organismes les plus primitifs du monde vivant, l'utilisation des oxalates métalliques comme marqueurs a notamment été proposée dans le cadre des investigations sur la présence de vie primitive sur Mars [54], [55].

Les oxalates métalliques peuvent également se former à partir de la réaction entre l'acide oxalique issu du guano d'oiseaux ou de chauves-souris et des roches riches en sels de métaux. L'oxalate de cuivre naturel (moolooite) formé à partir d'acide oxalique et de sulfure de cuivre a ainsi été découvert en Australie en 1977 [56].

b. Élaboration des oxalates métalliques synthétiques

L'intérêt croissant porté aux oxalates de métaux divalents, suscité par

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

l'observation de leurs diverses structures mésoscopiques à l'état naturel, a conduit à développer de multiples méthodes de synthèse. L'élaboration de ces oxalates métalliques est également motivée par leur utilisation en tant que précurseurs de particules d'oxydes obtenues après traitement thermique.

La méthode la plus simple repose sur la précipitation de ces oxalates en phase aqueuse à partir d'un sel métallique et d'un composé contenant l'anion oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) [57]–[59]. Cette méthode est celle se rapprochant le plus du processus de biominéralisation conduisant à la formation des oxalates métalliques naturels. Elle offre la possibilité de varier les conditions de la précipitation, comme en introduisant des surfactants hydrosolubles dans le milieu de synthèse [57], [58], [60] ou encore en soumettant le milieu réactionnel à des micro-ondes [61].

D'autres voies de synthèse en milieu liquide ont également été explorées, telles que la synthèse par micelles inverses [62], en émulsion [63] ou encore en utilisant d'autres réactifs [64]. Plusieurs travaux ont également rapporté l'obtention d'oxalates de zinc, de cobalt et de cuivre par broyage à l'état solide d'acide oxalique et d'acétates de zinc, de cobalt et de cuivre respectivement [65]–[67]. Enfin, la formation d'oxalate de cobalt sur une surface d'alliage métallique de cobalt utilisée dans des applications de microélectronique a été rapportée et interprétée par une réaction du cobalt avec l'acide oxalique présent dans l'air [68].

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

1.2.2 Structure des oxalates métalliques

a. Structure cristalline des oxalates métalliques isomorphes

La famille des oxalates regroupe un très grand nombre de composés différents. Les travaux de Serezhkin *et al.* ont permis de recenser plus de 800 oxalates différents et de les classer parmi 15 modes de coordination du groupement $C_2O_4^{2-}$ au cation métallique en fonction de la nature de celui-ci [69]. Les oxalates métalliques cristallisés ne représentent qu'une partie de cette famille chimique. Certains oxalates de métaux divalents dihydratés ($MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ avec $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni$ et Zn), ont la particularité de présenter une isomorphie de structure cristalline. Ces oxalates peuvent présenter de multiples formes allotropiques, mais leurs structures les plus stables peuvent toutes être décrites par une maille monoclinique de groupe d'espace $C2/c$ [46]. Chaque cation métallique M est coordonné dans un même plan par deux groupements oxalates formant ainsi une entité notée bis(oxalato) M [46], [70]. Un tel arrangement induit une structure moléculaire en chaînes linéaires ou rubans caractérisés par l'enchaînement alternatif d'un cation métallique (M) et d'un groupement oxalate ($C_2O_4^{2-}$). Cet enchaînement en ruban est schématisé dans la figure 1.7.

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

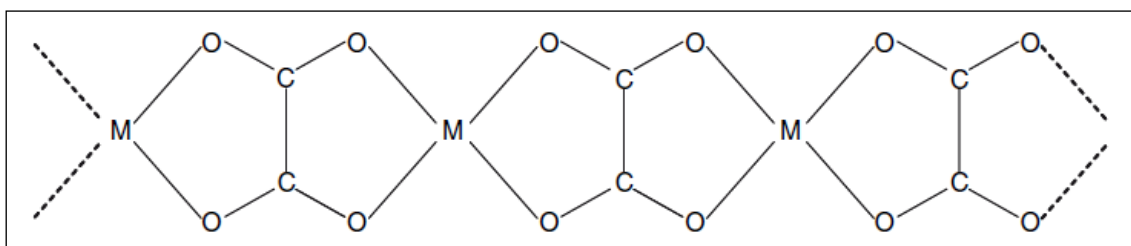


FIG. 1.7 - Représentation schématique de la structure moléculaire en ruban de la structure type des oxalates de métaux divalents isomorphes (d'après Baran et al. [46]).

La coordination de chaque cation métallique est complétée par deux molécules d'eau situées de part et d'autre du plan du ruban. Cette disposition des molécules d'eau, qui participent ainsi à la cohésion de la structure cristalline, crée un environnement octaédrique d'atomes d'oxygène autour des cations métalliques.

b. L'oxalate de cuivre : une structure cristalline particulière

Dès les années soixante, l'oxalate de cuivre (CuC_2O_4) a suscité de l'intérêt pour sa structure cristalline particulière avec les travaux de Schmittler [71]. En effet, il est rapidement apparu que la structure de CuC_2O_4 différait des structures isomorphes propres aux oxalates métalliques dihydratés, constituant ainsi une véritable exception au sein des oxalates de métaux divalents cristallisés $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Zn) [46], [69].

Les travaux menés par Schmittler [71] ont tout d'abord montré que, tout comme les oxalates de métaux divalents dihydratés, la structure moléculaire de CuC_2O_4 est caractérisée par un enchaînement en ruban des ions de cuivre II (Cu^{2+}) et des entités ioniques d'oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). D'autres travaux ont par la suite confirmé cette

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

structure en ruban parmi d'autres enchaînements possibles [72]–[74]. Les axes de ces molécules en ruban sont tous orientés selon la même direction cristallographique, mais à la différence des oxalates métalliques isomorphes, ces rubans se trouvent dans des plans perpendiculaires entre eux (cf. figure 1.8).

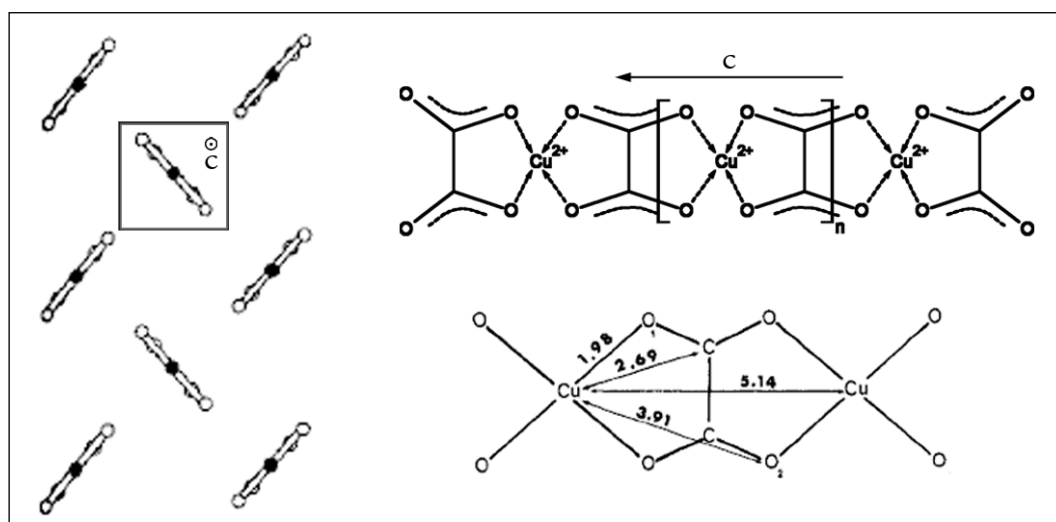


FIG. 1.8 - Représentation schématique des molécules en ruban de CuC_2O_4 et de leur arrangement dans la structure cristalline (d'après Jongen et al. [57]). L'axe noté c définit l'axe directeur des rubans. Les distances interatomiques sont données en Angströms (Å) et sont issues des travaux de Michalowicz et al. [72].

Le taux d'hydratation est un autre point fondamental de discordance entre les oxalates métalliques dihydratés et CuC_2O_4 , dont la fraction molaire en molécules d'eau ne dépasse pas 0,5 [46], [52], [56]. En effet, la coordination de Cu^{2+} n'est pas complétée par des atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau, mais provenant des molécules en ruban voisines. Le taux d'hydratation n'a donc aucune influence sur les caractéristiques cristallographiques de CuC_2O_4 , ce qui a permis de conclure à la nature « zéolithique » des molécules d'eau présentes au sein de sa structure

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

cristalline [56], [71]. Au regard de ces caractéristiques, la présence des molécules d'eau sera négligée dans l'étude structurale menée au cours de cette thèse.

Les travaux de Schmittler ont également souligné une structure cristalline de CuC_2O_4 très fautive ne pouvant pas être décrite par les outils classiques de la cristallographie [71], [75]. La caractérisation de cette structure peut en fait être effectuée selon deux types de descriptions : en utilisant une structure de « superposition » (structure moyenne), ou bien en utilisant une structure OD (ordonnée / désordonnée). La nécessité de passer par ces types de description est due au fait que la structure cristalline de CuC_2O_4 est partiellement désordonnée selon la direction des rubans (notée c dans la figure 1.8).

Ce désordre partiel provient des distances interatomiques à l'intérieur de chaque motif élémentaire d'un ruban : l'axe défini par 2 atomes d'oxygène liant un groupement oxalate et un atome de cuivre se trouve à mi-distance de cet atome de cuivre et du centre de la liaison C–C. Cette équidistance est schématisée dans la figure 1.9 par l'égalité des distances notées A ($A \cong 1,28 \text{ \AA}$). Il en résulte deux possibilités d'empilement des rubans : soit par une translation de type $+A$, soit par une translation de type $-A$ (cf. figure 1.9). Le désordre partiel provient du caractère plus ou moins aléatoire du type de translation se produisant à longue distance.

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

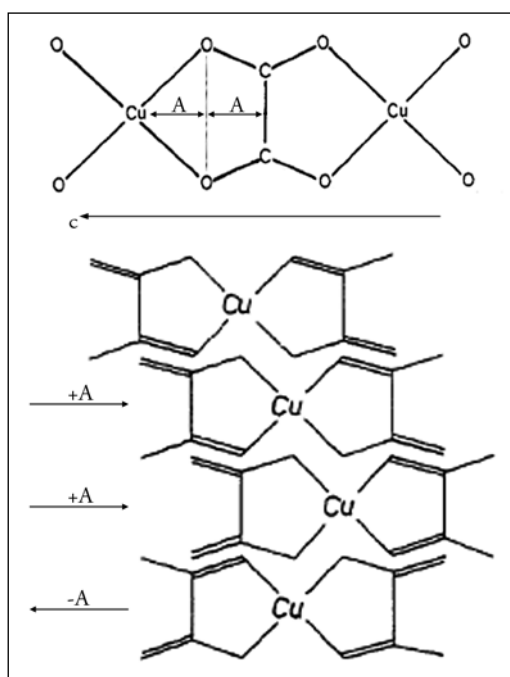


FIG. 1.9 - Représentation schématique du phénomène de désordre partiel (selon l'axe c) caractérisant la structure cristalline de CuC_2O_4 (d'après Schmittler [71]). Si les rubans successifs sont tous représentés dans le même plan par souci de lisibilité, ils se trouvent en réalité dans des plans perpendiculaires (cf. figure 1.8).

Ce phénomène de désordre (cf. figure 2.12) semble, d'après les travaux antérieurs [71], [75], constituer la principale cause de l'incapacité à obtenir des monocristaux de grandes dimensions (>100 nm), et donc de la nanocristallinité intrinsèque de CuC_2O_4 [76].

c. Structure mésoscopique et phénomène d'auto-assemblage

Les oxalates métalliques naturels et synthétiques sont classiquement observés sous forme de dépôts pulvérulents ou de fines poudres. Leur structure mésoscopique est probablement une des caractéristiques ayant le plus contribué à l'intérêt porté pour ces composés. Parfois utilisés en tant que précurseurs d'oxydes [61], [62], [77], ils

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

permettent l'obtention de particules d'oxydes métalliques de petites dimensions ($< 10\text{ }\mu\text{m}$).

Les disparités existant entre ces oxalates peuvent être observées à l'échelle micrométrique, principalement au niveau de la morphologie de leurs particules constitutives (cf. figure 1.10).

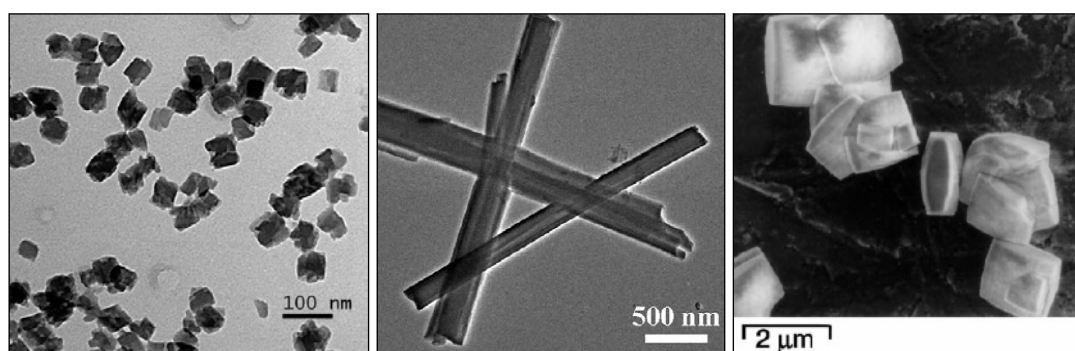


FIG. 1.10 – *Particules d'oxalates synthétiques de nickel (à gauche, d'après Vaidya et al. [62]), de cobalt (au milieu, d'après Wang et al. [61]) et de cuivre (à droite, d'après Jongen et al. [57]).*

Plusieurs études ont déjà souligné que les particules micrométriques de CuC_2O_4 résultent en réalité de l'auto-assemblage de NCx [57]–[59], [78]. Cette propriété est d'ailleurs en accord avec les spécificités de la structure cristalline particulière de cet oxalate [71], [75]. Il serait donc légitime de se demander si les différentes morphologies de particules micrométriques observées pour les autres oxalates métalliques ne sont pas également dues à un processus d'auto-assemblage. Des éléments de réponses ont déjà été révélés, notamment pour l'oxalate de cobalt (CoC_2O_4) et CuC_2O_4 , dont les particules micrométriques semblent montrer des caractéristiques propres aux mésocristaux [57]–[59], [79]. Ces caractéristiques ont

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

été observées aussi bien par microscopie électronique à balayage à haute résolution que par microscopie électronique à transmission ou encore par diffraction électronique. Des mécanismes d'auto-assemblages ont même été proposés afin d'expliquer l'obtention de ces mésocristaux [57]–[59], [79]. Par ailleurs, des effets induits par la présence de certains additifs (hydroxypropylméthylcellulose et polyéthylène glycol) sur la morphologie des particules micrométriques de CuC_2O_4 renforcent l'idée d'une structure mésoscopique « malléable » due au caractère nanostructuré de ces particules [57], [60].

1.3 Enjeux et objectifs de la thèse

Les études effectuées jusqu'à présent sur certains oxalates de métaux divalents (particulièrement CoC_2O_4 et CuC_2O_4) ont clairement démontré l'intérêt de ces composés. Leur caractère nanostructuré en fait des précurseurs idéaux pour l'obtention de NPs d'oxyde et les phénomènes d'auto-assemblage auxquels leur cristallisation est associée permettent une étude systématique des mécanismes qui les gouvernent. La synthèse contrôlée de ces oxalates, l'étude de leurs propriétés et de leurs mécanismes de construction sont des aspects s'inscrivant totalement dans la recherche de nouvelles méthodes de structuration à l'échelle mésoscopique. Cette thèse se veut être une contribution à une meilleure compréhension du processus d'auto-assemblage de NCx afin de déterminer des paramètres de contrôle sur les motifs d'organisation créés à l'échelle mésoscopique.

1.3.1 L'oxalate de cuivre : un matériau modèle

Parmi les oxalates de métaux divalents cristallisés, CuC_2O_4 semble présenter des caractéristiques particulières. Cet oxalate a comme première spécificité de faire exception à l'isomorphie structurale des oxalates de métaux divalents dihydratés ($\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Zn). Sa structure cristalline particulière semble être liée à sa nanocristallinité intrinsèque ainsi que d'une différenciation en

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

polarité des faces de ces NCx constitutifs [57]–[59]. Ce composé serait donc un exemple type de NCx à faces différenciées sujets à un auto-assemblage orienté et tridimensionnel (3D) menant à des mésocristaux. De plus, l'introduction d'un additif au cours de la synthèse de CuC_2O_4 permettrait un contrôle du processus d'auto-assemblage par adsorption sélective sur certaines faces cristallines des NCx [57]. Ce composé réunirait ainsi les caractéristiques de structure mésoscopique, de reconnaissance de faces cristallines et d'auto-assemblage autocorrectif. Ces propriétés ouvrent des perspectives très prometteuses dans le contrôle et l'élaboration de structures complexes 2D et 3D variées à l'échelle mésoscopique.

À ces caractéristiques très intéressantes s'ajoute une facilité d'élaboration, cet oxalate nanostructuré pouvant être synthétisé dans des conditions proches ou équivalentes à celles du milieu naturel (précipitation en phase aqueuse, à température ambiante). La facilité et la rapidité d'obtention de CuC_2O_4 s'explique notamment par sa très faible solubilité de CuC_2O_4 dans l'eau [80].

Toutes ces caractéristiques semblent faire de CuC_2O_4 un modèle idéal d'étude afin de comprendre les mécanismes d'auto-assemblage à l'échelle mésoscopique et de déterminer les principaux moyens de contrôle possibles sur ces mécanismes.

1.3.2 Objectifs

Malgré les précédentes études réalisées sur CuC_2O_4 , un certain nombre de points

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

restent à ce jour soit discutés, soit encore mal compris, soit encore inexplorés :

- la difficulté à définir totalement la structure cristallographique de CuC_2O_4 ,
- le mécanisme d'auto-assemblage permettant d'expliquer les morphologies des particules micrométriques,
- l'influence des divers paramètres de synthèse (comme la cinétique de précipitation, le type de réactifs utilisés ou encore la nature du solvant) sur le processus d'auto-assemblage,
- la nature des interactions entre les NCx de CuC_2O_4 et les molécules d'additifs influençant le processus d'auto-assemblage.

Le but de cette thèse est d'abord d'explorer les divers aspects structuraux de CuC_2O_4 et de lever un certain nombre d'incertitudes concernant ces points. Cette étude aura ainsi pour objectif final d'établir un modèle d'auto-assemblage des NCx de CuC_2O_4 qui permettra de décrire et d'expliquer l'ensemble des nanostructures obtenues en fonction des différents paramètres d'élaboration.

Bibliographie

- [1] G.M. WHITESIDES, J.K. KRIEBEL, B.T. MAYERS, *Self-Assembly and Nanostructured Materials; Nanoscale Assembly - Chemical Techniques*, W.T.S. HUCK, Eds., *Nanostructure Science and Technology*, Springer Science+Business Media, Inc., 217–240 (2005)
- [2] H. IMAI, *Self-Organized Formation of Hierarchical Structures; Biomineralization I - Crystallisation and Self-Organization Process*, K.NAKA, Eds., *Topics in Current Chemistry* **270**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 43–72 (2007)
- [3] S. MANN, *Nature Mater.*(published online), doi:10.1038/nmat2496 (2009)
- [4] M.P. PILENI, *Accounts Chem. Res.* **40** (8), 685–693 (2007)
- [5] S. KINGE, M. CREGO-CALAMA, D.N. REINHOUDT, *ChemPhysChem* **9** (1), 20–42 (2008)
- [6] M.P. PILENI, *App. Surf. Sci.* **171**, 1–14 (2001)
- [7] F.X. REDL, K.S. CHO, C.B. MURRAY, S. O'BRIEN, *Nature* **423** (6943), 968–971 (2003)
- [8] M.P. PILENI, *Surf. Sci.* **603**, 1498–1505 (2009)
- [9] A.J. QUINN, G. REDMOND, *Prog. Solid State Chem.* **33**, 263–277 (2005)
- [10] M.P. PILENI, *Supramolec. Sci.* **5**, 321–329 (1998)
- [11] J. LEGRAND, C. PETIT, D. BAZIN, M.P. PILENI, *App. Surf. Sci.* **164**, 186–192 (2000)
- [12] A. WEI, S.L. TRIPP, J. LIU, T. KASAMA, R.E. DUNIN-BORKOWSKI, *Supramol. Chem.* **21**, 189–195 (2009)
- [13] K.L. PRIME, G.M. WHITESIDES, *Science* **252** (5009), 1164–1167 (1991)
- [14] A. KUMAR, H.A. BIEBUYCK, G.M. WHITESIDES, *Langmuir* **10** (5), 1498–1511 (1994)

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

- [15] J.C. LOVE, L.A. ESTROFF, J.K. KRIEBEL, R.G. NUZZO, G.M. WHITESIDES, *Chem. Rev.* **105**, 1103–1169 (2005)
- [16] D.K. JAMES, J.M. TOUR, *Self-Assembled Molecular Electronics; Nanoscale Assembly - Chemical Techniques*, W.T.S. HUCK, Eds., *Nanostructure Science and Technology*, Springer Science+Business Media, Inc., 79–98 (2005)
- [17] S. FLINK, F.C.J.M., VAN VEGGEL, D.N. REINHOUDT, *Adv. Mater.* **12** (18), 1315–1328 (2000)
- [18] J.S. KIM, J.H. PARK, J.H. LEE, J. JO, D.Y. KIM, K. CHO, *Appl. Phys. Lett.* **91** (11), N° 112111 (2007)
- [19] *Self-Assembled Nanomaterials I - Nanofibers*, T. SHIMIZU, Eds., *Advances in Polymer Science* **219**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008)
- [20] *Self-Assembled Nanomaterials II - Nanotubes*, T. SHIMIZU, Eds., *Advances in Polymer Science* **220**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008)
- [21] H. CÖLFEN, S. MANN, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 2350–2365 (2003)
- [22] H. CÖLFEN, *Bio-inspired Mineralization Using Hydrophilic Polymers; Biomineralization II - Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates*, K. NAKA, Eds., *Topics in Current Chemistry* **271**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1–78 (2007)
- [23] M.P. PILENI, *Cobalt Nanocrystals Organized in Mesoscopic Scale; Self-Organized Nanoscale Materials*, M. ADACHI, D.J. LOCKWOOD, Eds., *Nanostructure Science and Technology*, Springer Science+Business Media, Inc., 270–295 (2006)
- [24] M.P. PILENI, *C.R. Chimie* **6**, 965–978 (2003)
- [25] *Capillary Forces in Microassembly - Modeling, Simulation, Experiments, and Case Study*, P. LAMBERT, Eds., *Microtechnology and MEMS*, Springer Science+Business Media, LLC. (2007)
- [26] J.-M. BARIBEAU, N.L. ROWELL, D.J. LOCKWOOD, *Self-Assembled Si_{1-x}Ge_x Dots and Islands; Self-Organized Nanoscale Materials*, M. ADACHI, D.J. LOCKWOOD, Eds., *Nanostructure Science and Technology*, Springer Science+Business Media, Inc., 1–70 (2006)
- [27] R.L. PENN, G. OSKAM, T.J. STRATHMANN, P.C. SEARSON, A.T. STONE, D.R. VEBLEN, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2177–2182 (2001)

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

- [28] J. MCLELLAN, Y. LU, X. JIANG, Y. XIA, *Self-Assembly of Colloidal Building Blocks into Complex and Controllable Structures; Nanoscale Assembly - Chemical Techniques*, W.T.S. HUCK, Eds., *Nanostructure Science and Technology*, Springer Science+Business Media, Inc., 187–216 (2005)
- [29] B.R. MARTIN, S.K. ST ANGELO, T.E. MALLOUK, *Adv. Funct. Mater.* **12** (11-12), 759–765 (2002)
- [30] A. COURTY, O. ARASPIN, C. FERMON, M.P. PILENI, *Langmuir* **17**, 1372–1380 (2001)
- [31] T. MATRAB, A. YASSAR, G. VIAU, N. CHAKROUNE, F. FIEVET, P.C. LACAZE, *Mater. Lett.* **60** (5), 698–702 (2006)
- [32] M.P. PILENI, J. TANORI, A. FILANKEMBO, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **123-124**, 561–573 (1997)
- [33] I.S. CHOI, N. BOWDEN, G.M. WHITESIDES, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1754–1755 (1999)
- [34] N. BOWDEN, S.R.J. OLIVER, G.M. WHITESIDES, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2714–2724 (2000)
- [35] N. BOWDEN, F. ARIAS, T. DENG, G.M. WHITESIDES, *Langmuir* **17**, 1757–1765 (2001)
- [36] N. BOWDEN, M. WECK, I.S. CHOI, G.M. WHITESIDES, *Acc. Chem. Res.* **34**, 231–238 (2001)
- [37] B.A. GRZYBOWSKI, N. BOWDEN, F. ARIAS, H. YANG, G.M. WHITESIDES, *J. Phys. Chem. B* **105**, 404–412 (2001)
- [38] S.R.J. OLIVER, T.D. CLARK, N. BOWDEN, G.M. WHITESIDES, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8119–8120 (2001)
- [39] T.D. CLARK, R. FERRIGNO, J. TIEN, K.E. PAUL, G.M. WHITESIDES, *J. Am. Soc.* **124**, 5419–5426 (2002)
- [40] D.B. WOLFE, A. SNEAD, C. MAO, N. BOWDEN, G.M. WHITESIDES, *Langmuir* **19**, 2206–2214 (2003)

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

- [41] S.R.J. OLIVER, N. BOWDEN, G.M. WHITESIDES, *J. Colloid Interface Sci.* **224**, 425–428 (2000)
- [42] M. ADACHI, Y. MURATA, F. WANG, J. JIU, *Synthesis of Titania Nanocrystals: Application for Dye-Sensitized Solar Cells; Self-Organized Nanoscale Materials*, M. ADACHI, D.J. LOCKWOOD, Eds., *Nanostructure Science and Technology*, Springer Science+Business Media, Inc., 71–100 (2006)
- [43] K. INUMARU, *Catal. Surv. Asia* **10** (3/4), 151–160 (2006)
- [44] R.L. PENN, J.F. BANFIELD, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (10), 1549–1557 (1999)
- [45] T. ITO, K. INUMARU, M. MISONO, *J. Phys. Chem. B* **101**, 9958–9963 (1997)
- [46] E.J. BARAN, P.V. MONJE, *Met. Ions Life Sci.* **4**, 219–254 (2008)
- [47] V. TAZZOLI, C. DOMENEGHETTI, *Am. Mineral.* **65**, 327–334 (1980)
- [48] B. GROHE, K.A. ROGERS, H.A. GOLDBERG, G.K. HUNTER, *J. Crys. Growth* **295**, 148–157 (2006)
- [49] Y. SHEN, S. LI, A. XIE, W. XU, L. QIU, H. YAO, X. YU, Z. CHEN, *Colloids Surf. B* **58**, 298–304 (2007)
- [50] M. FOMINA, S. HILLIER, J.M. CHARNOCK, K. MELVILLE, I.J. ALEXANDER, G.M. GADD, *Appl. Environ. Microbiol.* **71** (1), 371–381 (2005)
- [51] O.W. PURVIS, *Lichenologist* **16**, 197–204 (1984)
- [52] J.E. CHISHOLM, G.C. JONES, O.W. PURVIS, *Mineralogical Magazine* **51**, 715–718 (1987)
- [53] M.M. GHARIEB, M.I. ALI, A.A. EL-SHOURA, *Biodegradation* **15**, 49–57 (2004)
- [54] R.L. FROST, J. YANG, Z. DING, *Chinese Sci. Bull.* **48** (17), 1844–1852 (2003)
- [55] R.L. FROST, *Anal. Chim. Acta* **517**, 207–214 (2004)
- [56] R.M. CLARKE, I.R. WILLIAMS, *Mineralogical Magazine* **50**, 295–298 (1986)
- [57] N. JONGEN, P. BOWEN, J. LEMAÎTRE, J.-C. VALMALETTE, H. HOFMANN, *J. Colloid Interface Sci.* **226**, 189–198 (2000)

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

- [58] L.C. SOARE, P. BOWEN, J. LEMAÎTRE, H. HOFMANN, *J. Phys. Chem. B* **110**, 17763–17771 (2006)
- [59] L.C. SOARE, J. LEMAITRE, P. BOWEN, H. HOFMANN, *J. Cryst. Growth* **289**, 278–285 (2006)
- [60] X. ZHAO, J. YU, *J. Cryst. Growth* **306**, 366–372 (2007)
- [61] W.-W. WANG, Y.-J. ZHU, *Mater. Res. Bull.* **40**, 1929–1935 (2005)
- [62] S. VAIDYA, P. RASTOGI, S. AGARWAL, S.K. GUPTA, T. AHMAD, A.M. ANTONELLI (Jr.), K.V. RAMANUJACHARY, S.E. LOFLAND, A.K. GANGULI, *J. Phys. Chem. C* **112**, 12610–12615 (2008)
- [63] T. HIRAI, K. NAGAOKA, N. OKAMOTO, I. KOMASAWA, *J. Chem. Eng. Japan* **29**, 842–850 (1996)
- [64] M. BIRZESCU, M. NICULESCU, R. DUMITRU, P. BUDRUGEAC, E. SEGAL, *J. Therm. Anal. Cal.* **94** (1), 297–303 (2008)
- [65] Y.-L. CAO, L. LANG, D.-Z. JIA, X.-Q. XIN, *Chin. J. Chem.* **23** (5), 539–542 (2005)
- [66] Y.-L. CAO, D.-Z. JIA, L. LANG, D.-Q. XIAO, X.-Q. XIN, *Act. Chim. Sin.* **63** (2), 175–178 (2005)
- [67] Y.-L. CAO, D.-Z. JIA, L. LANG, D.-Q. XIAO, X.-Q. XIN, *Chem. Res. Chin. U.* **21** (2), 134–136 (2005)
- [68] T.E. KARIS, X.-C. GUO, B. MARCHON, V. RAMAN, Y.-L. HSIAO, *IEEE Transac. Magn.* **42** (10), 2507–2509 (2006)
- [69] V.N. SEREZHKIN, Y. ARTEM'EVA, L.B. SEREZHKINA, Y.N. MIKHAILOV, *Russ. J. Inorg. Chem.* **50**, 1019–1030 (2005)
- [70] R.I. BICKLEY, H.G.M. EDWARDS, S.J. ROSE, *J. Molec. Struct.* **243**, 341–350 (1991)
- [71] H. SCHMITTLER, *Monats. Deutsch. Wissenschaften Berlin*, **10** (8), 581–604 (1968)
- [72] A. MICHALOWICZ, J.J. GIRERD, J. GOULON, *Inorg. Chem.* **18** (11), 3004–3010 (1979)
- [73] A. GLEIZES, F. MAURY, J. GALY, *Inorg. Chem.* **19**, 2074–2078 (1980)

1. L'auto-assemblage et les oxalates de métaux divalents

- [74] H.G.M. EDWARDS, D.W. FAREWELL, S.J. ROSE, D.N. SMITH, *J. Molec. Struct.* **249**, 233–243 (1991)
- [75] H. SCHMITTLER, *Crystal Res. & Technol.*, **19** (9), 1225–1230 (1984)
- [76] K.T. MCGREGOR, Z.G. SOOS, *Inorg. Chem.* **15** (9), 2159–2165 (1976)
- [77] N. JONGEN, H. HOFMANN, P. BOWEN, J. LEMAÎTRE, *J. Mater. Sci. Lett.* **19**, 1073–1075 (2000)
- [78] D.X. ZHANG, H. XU, Y.Z. LIAO, H.S. LI, X.J. YANG, *Powder Technol.* **189**, 404–408 (2009)
- [79] O. PUJOL, P. BOWEN, P.A. STADELMANN, H. HOFMANN, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13128–13136 (2004)
- [80] S. RUBATTEL, J. LEMAÎTRE, P. BOWEN, T.A. RING, *J. Crys. Growth* **135**, 135–144 (1994)

Chapitre 2

L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

Les propriétés particulières de l'oxalate de cuivre (CuC_2O_4) en termes de structure cristalline et d'auto-assemblage orienté à l'échelle nanométrique ne peuvent être comprises qu'à travers la caractérisation structurale de ce composé. L'objectif de ce chapitre est d'établir une description structurale de CuC_2O_4 à de multiples échelles d'observation (de quelques angströms à plusieurs microns). Une telle description « multi-échelles » doit en effet permettre de lier les propriétés macroscopiques et mésoscopiques de CuC_2O_4 à sa structure atomique et moléculaire. Dans une première partie, les différents modes de synthèse de CuC_2O_4 utilisés pour cette étude seront détaillés. Les paramètres de synthèse agissent en effet sur la structure de ce matériau et il est nécessaire de comprendre l'influence de ces paramètres en vue d'un contrôle structural. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation structurale proprement dite, celle-ci devant aboutir à une visualisation « multi-échelles » d'une structure expliquant le phénomène

d'auto-assemblage de CuC_2O_4 . Enfin, la troisième partie propose un modèle de mécanisme d'auto-assemblage nanocristallin à partir d'un suivi cinétique.

2.1 Synthèse de l'oxalate de cuivre

L'oxalate de cuivre (CuC_2O_4) peut être obtenu selon différents protocoles d'élaboration. L'étude menée dans ce chapitre a notamment pour objectif de décrire et comprendre les effets de ces paramètres sur la structure et les propriétés des particules obtenues. Chacun des trois protocoles détaillés dans cette partie constitue un ensemble de conditions spécifiques en termes d'hydrophobicité du milieu de synthèse et de cinétique de formation des particules de CuC_2O_4 . L'hydrophobicité du milieu est modifiée par la nature du solvant et la cinétique de formation de CuC_2O_4 est influencée par la nature de la réaction cinétiquement limitante.

2.1.1 Précipitation « directe » en phase aqueuse

La précipitation « directe » de CuC_2O_4 en phase aqueuse constitue la méthode s'approchant le plus des conditions de formation de ce composé à l'état naturel. Le protocole utilisé s'inspire de celui décrit par Jongen *et al.* [1]. Il repose sur le mélange contrôlé de trois solutions aqueuses : une solution « mère » à la limite de saturation en CuC_2O_4 solubilisé, une solution A de nitrate de cuivre II dihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et une solution B d'oxalate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Le pH de ces trois solutions est préalablement ajusté à 5 à l'aide de solutions aqueuses d'acide nitrique (HNO_3) et d'hydroxyde de sodium (NaOH). Cette valeur de pH est fixée

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

en début de synthèse afin de se placer dans le domaine de prédominance de CuC_2O_4 . La limite de saturation de la solution mère en CuC_2O_4 est obtenue par dissolution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à une concentration de $2,22 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction de précipitation de CuC_2O_4 étant équimolaire entre les ions Cu^{2+} et les ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, les concentrations des solutions A et B sont fixées identiques à $4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette précipitation est qualifiée de « directe » car elle a lieu dès que les solutions A et B sont ajoutées simultanément à la solution mère, celle-ci étant à la limite de saturation en CuC_2O_4 . La cinétique de cristallisation de CuC_2O_4 est donc rapide.

Lors de l'étude de l'influence d'additifs sur certaines propriétés de CuC_2O_4 (chapitre 3), le même protocole sera suivi et les additifs seront préalablement dissouts dans la solution mère.

L'ajout simultané des solutions A et B à la solution mère est réalisé dans un réacteur ballon à l'aide d'une pompe péristaltique à la vitesse de 7 mL.min^{-1} . Le montage utilisé est illustré par la figure 2.1. La précipitation se déroule sous agitation permanente et sous régulation à 40°C . La dispersion aqueuse obtenue est maintenue à cette même température et sous agitation jusqu'à un temps de maturation de deux semaines. Des prélèvements sont réalisés tout au long de cette période afin de suivre l'évolution des nanostructures de CuC_2O_4 au cours du temps (cf. partie 2.3).

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

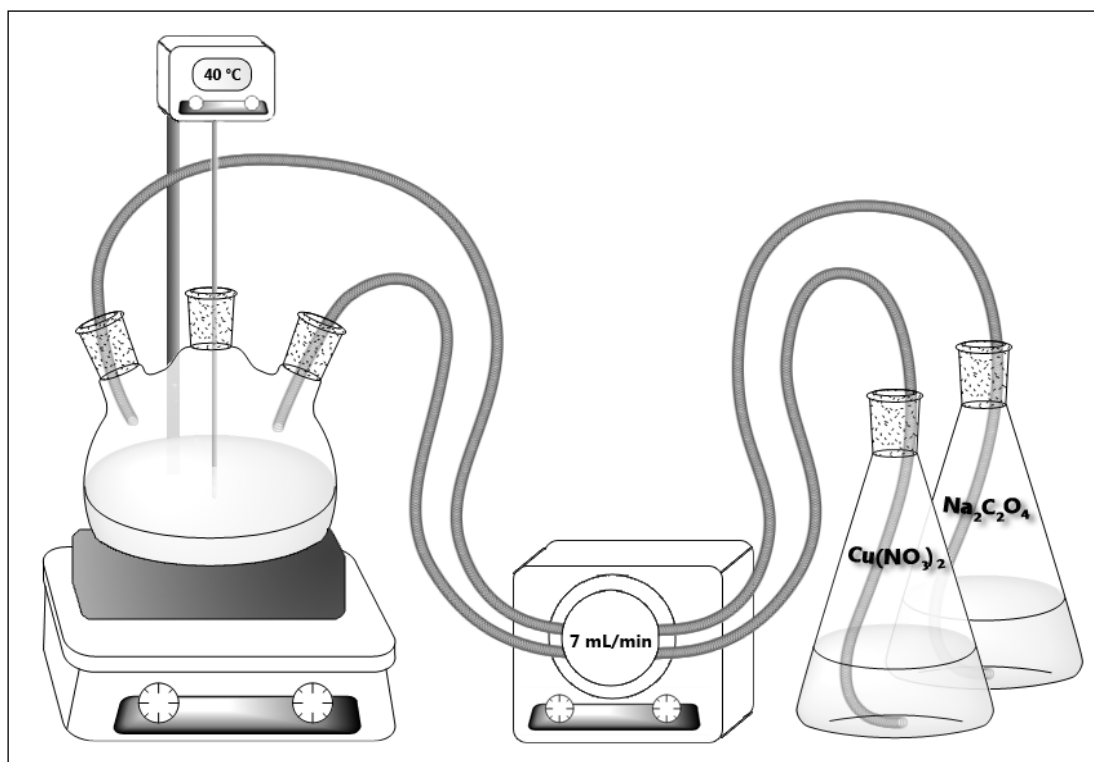


FIG. 2.1 - Schéma du montage utilisé pour la précipitation en phase aqueuse.

À l'issue de cette étape de maturation, la dispersion est filtrée sous vide à travers une membrane dont le seuil de rétention est spécifié à 0,1 μm . La poudre ainsi obtenue est d'abord séchée à l'étuve (à 80 °C) pendant 12 heures, puis lavée par redispersion dans l'éthanol. La dispersion dans l'éthanol est filtrée et séchée en renouvelant les opérations précédentes.

La poudre de CuC_2O_4 issue de cette synthèse apparaît bleue pâle, fine et a la particularité de se disperser dans l'eau en laissant un film mince à l'interface entre l'eau et l'air. Un tel film peut aisément être déposé sur un substrat par « dip-coating » afin d'être caractérisé. Les échantillons synthétisés par ce protocole seront notés *Aq-p* (« voie aqueuse », « précipitation »).

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

2.1.2 Précipitation « directe » dans l'acétone

La précipitation de CuC_2O_4 dans l'acétone permet d'étudier l'influence de la nature du solvant de synthèse sur la structure et les propriétés des nanocristaux (NCx). Le protocole de synthèse a volontairement été choisi voisin de celui de la précipitation dans l'eau. La précipitation est réalisée à partir de deux solutions de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (solution A') et d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (solution B') dissouts dans l'acétone. L'acide oxalique a ici été préféré à l'utilisation de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en raison de la très faible solubilité de ce dernier dans l'acétone. La solubilité négligeable de CuC_2O_4 dans ce solvant rend également obsolète l'utilisation d'une « solution mère ». Les solutions A et B sont donc directement mélangées sous agitation dans le réacteur. Les concentrations des solutions A' et B' sont identiques et fixées à $4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La température du système est réglée à 40°C et l'agitation est maintenue durant toute la phase d'ajout. L'insolubilité de CuC_2O_4 dans l'acétone pouvant être considérée comme totale à température ambiante, sa cinétique de cristallisation lors de l'ajout des solutions A et B est donc très rapide, d'où le terme « directe » caractérisant cette précipitation. Le montage utilisé dans ce protocole est illustré par la figure 2.2. La caractérisation ultérieure des particules obtenues (cf. partie 2.2) indiquera que le temps de maturation n'est pas un paramètre influent avec cette méthode de synthèse.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

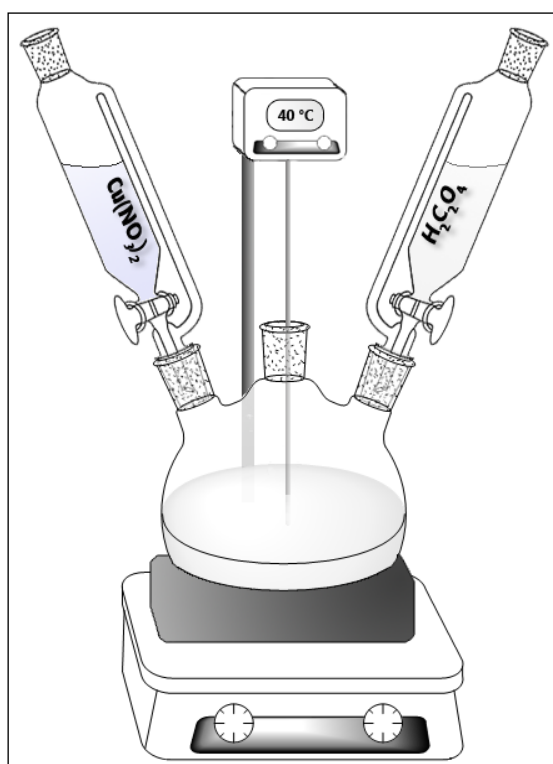


FIG. 2.2 - Schéma du montage de précipitation dans l'acétone.

À la différence de la dispersion obtenue dans le cas de la précipitation aqueuse, la dispersion de CuC_2O_4 précipité dans l'acétone ne sédimente pas à l'arrêt de l'agitation. Au contraire, elle reste stable dans le volume à l'image d'un gel colloïdal de couleur bleu clair. L'échantillon de CuC_2O_4 est filtré sous vide (rétention à $0,1\text{ }\mu\text{m}$), puis rincé deux fois à l'acétone. La poudre est enfin séchée à $80\text{ }^\circ\text{C}$ à l'étuve pendant 12 heures. Les échantillons synthétisés par ce protocole seront dorénavant notés *Ac-p* (« acétone », « précipitation »).

Le CuC_2O_4 ainsi séché apparaît sous forme de petits grains bleu vif mesurant de 1 à 2 mm. Ces grains sont assez durs et l'obtention d'une poudre fine nécessite plusieurs broyages successifs. La différence d'état d'agglomération entre les particules *Ac-p* et

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

les particules $Aq-p$ est assez flagrante à l'œil nu. En effet, dans le cas de la dispersion obtenue à l'issue de la précipitation, la stabilité en suspension des particules $Ac-p$ suggère que ces particules sont soit plus petites soit mieux dispersées que les particules $Aq-p$. Dans le cas de la poudre séchée, la grande taille (de l'ordre du millimètre) des grains de la poudre $Ac-p$ suggère une forte agglomération des particules due au séchage, ce qui ne semble pas être le cas pour la fine poudre $Aq-p$. La poudre $Ac-p$ apparaît également d'un bleu plus vif que pour la poudre $Aq-p$.

2.1.3 Précipitation par oxydation de cuivre métallique

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de formation des NCx sur leurs propriétés, ce dernier protocole de synthèse, réalisé dans l'eau, utilise la réaction cinétiquement limitante d'oxydation du cuivre à l'état métallique. Le cuivre utilisé ici se présente sous la forme de tournure, c'est-à-dire de lamelles de cuivre mesurant quelques millimètres de côté. Une masse de 100 g de cette tournure est dispersée dans 2,5 L d'une solution aqueuse de $H_2C_2O_4$ concentrée à 80 g.L^{-1} . Ces quantités ont été déterminées en considérant que la réaction de précipitation entre les ions Cu^{2+} et les ions $C_2O_4^{2-}$ est équimolaire. Tout comme pour le protocole de précipitation « directe » en phase aqueuse, l'influence d'additifs sur les propriétés de CuC_2O_4 issu de ce protocole sera étudiée ultérieurement (cf. chapitre 3) et les additifs seront alors préalablement dissouts dans la solution aqueuse de $H_2C_2O_4$. Le système est

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

maintenu à une température de 40 °C et sous agitation pendant une durée de 48 heures. Le montage utilisé est illustré ci-après (cf. figure 2.3).

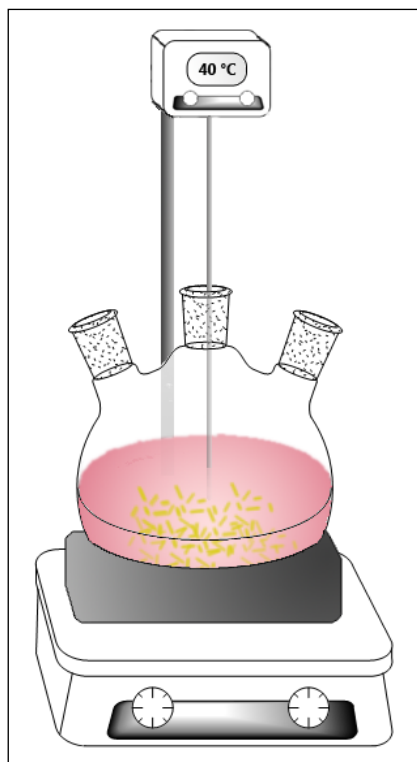
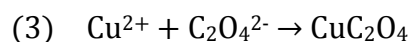
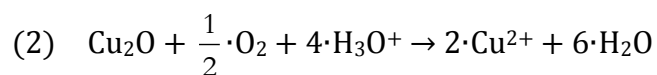
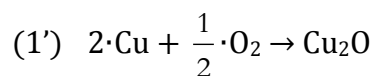
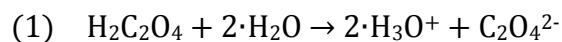


FIG. 2.3 - Schéma du montage d'oxydation de cuivre métallique.

Au bout de quelques minutes, les lamelles de cuivre ainsi que la solution d'acide oxalique se colorent légèrement en rouge brique, ce qui témoigne de la formation d'oxyde cuivreux (Cu_2O). Puis, très progressivement, un dépôt bleuté apparaît à la surface des lamelles. Ce dépôt se disperse également dans la solution qui se trouble légèrement. La séquence de réactions successives aboutissant à CuC_2O_4 peut s'écrire ainsi :

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales



L'étape (1) correspond à la dissolution de l'acide oxalique dans l'eau et l'étape (1') à l'oxydation du cuivre métallique en Cu_2O (oxyde de cuivre I). Ces deux étapes sont notées ainsi car elles sont indépendantes, l'étape cinétiquement limitante étant l'étape (1'). L'étape (2) traduit la solubilisation de Cu_2O en ions Cu^{2+} par oxydation en milieu acide. La précipitation de CuC_2O_4 est obtenue dans l'étape (3).

À l'issue de la phase d'agitation, la tournure de cuivre est récupérée, rincée à l'éthanol puis séchée à 80 °C. Le surnageant trouble est filtré sous vide (rétention à 0,1 μm) et la poudre récupérée est également rincée à l'éthanol puis filtrée à nouveau. Les échantillons synthétisés par ce protocole seront dorénavant notés *Aq-m* (« voie aqueuse », « oxydation du cuivre métallique »).

2.2 Structure « multi-échelles » de l'oxalate de cuivre

La compréhension du mécanisme d'auto-assemblage de NCx nécessite de caractériser précisément les propriétés structurales de ce matériau modèle. L'étude menée dans cette partie a pour principaux objectifs de décrire la structure mésoscopique particulière de CuC_2O_4 et d'ajuster la structure communément admise de ce composé. La structure mésoscopique est étudiée par microscopie électronique ainsi que par microscopie à force atomique (AFM). L'affinement de la structure cristalline de CuC_2O_4 est ensuite réalisé par diffraction de rayons X (DRX) et par diffraction de neutrons (DN). Les propriétés vibrationnelles de CuC_2O_4 sont enfin explicitées par l'application de la théorie des groupes à sa structure cristalline afin de prévoir les modes de vibrations observables par spectroscopie Raman et infrarouge.

2.2.1 Méthodes de caractérisation

a. Microscopie électronique

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) présentées dans l'ensemble de ce chapitre ont été obtenues avec un microscope SEM Philips XL-30 réglé à une tension d'accélération comprise entre 15 et 20 kV.

Les images de microscopie électronique à transmission (MET) ont été obtenues avec

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

un microscope FEI Technai G². Dès les premières secondes d'observation, l'instabilité de CuC_2O_4 sous l'exposition du faisceau électronique utilisé est constatée, cette propriété étant commune avec d'autres matériaux organométalliques. Les particules se transforment en quelques secondes sous l'effet du faisceau focalisé d'électrons. Le microscope utilisé ne disposant pas de porte-échantillon « refroidi » permettant de limiter ce phénomène, les clichés de diffraction électronique ainsi que les images à très fort grossissement ($> 10^5 \times$) n'ont pas pu être exploités de façon satisfaisante.

b. Microscopie à force atomique

Les images AFM présentées dans ce chapitre ont été obtenues avec un microscope Park (ex-PSIA) XE-100 en mode oscillant (« tapping mode »). La sonde utilisée comporte une pointe pyramidale en silicium (MikroMash NSC15) dont le rayon de courbure est spécifié à 10 nm. La fréquence de résonance de la sonde est de 325 kHz. La boucle de rétroaction contrôlant le déplacement vertical du bloc piézoélectrique sur lequel est fixée la sonde est paramétrée de manière à réguler selon l'amplitude de vibration de la sonde.

c. Diffraction de rayons X et diffraction de neutrons

Les expériences de diffraction de rayons X (DRX) ont été réalisées au moyen d'un

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

diffractomètre Siemens D5000 en configuration de Bragg-Brentano sur les poudres de CuC_2O_4 obtenues selon les trois modes de synthèse *Aq-p*, *Aq-m* et *Ac-p* (cf. partie 2.1). La source du rayonnement X est une anode en cuivre et les deux longueurs d'onde d'émission considérées pour les affinements sont $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 1}) = 1,5405 \text{ \AA}$ et $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 2}) = 1,5443 \text{ \AA}$.

Les expériences de diffraction de neutrons (DN) ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB - CEA Saclay) au moyen du diffractomètre 3T2. Ce diffractomètre à 2 axes est situé proche du cœur du réacteur nucléaire Orphée et utilise des neutrons « thermiques ». Il est dédié aux travaux de détermination et d'affinement de structures cristallines pour des échantillons se présentant sous forme de poudres. La longueur d'onde du faisceau incident de neutrons est de $1,225 \text{ \AA}$.

Pour chaque diagramme de DRX et de DN obtenu, un affinement de la structure cristalline de CuC_2O_4 est réalisé par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel FULLPROF SUITE [2]. Les profils de chaque pic de diffraction sont affinés en utilisant la modélisation pseudo-Voigt de Thomson-Cox-Hastings.

d. Spectroscopie Raman et spectroscopie infrarouge

Les résultats de spectroscopie Raman ont été obtenus avec un spectromètre Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 résolu spatialement à quelques microns au moyen d'un microscope optique muni d'un objectif 10X (cf. annexe). La longueur

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

d'onde choisie pour cette étude est $\lambda = 514,5$ nm. Deux réseaux dispersifs ont été utilisés pour l'acquisition des spectres : un réseau de 600 traits, permettant d'acquérir chaque spectre dans un domaine spectral continu allant de 50 à 1900 cm^{-1} , et un réseau de 2400 traits permettant une haute résolution spectrale (1 cm^{-1}), mais impliquant un domaine d'acquisition ne couvrant que 100 cm^{-1} .

Les résultats de spectroscopie IRTF ont été obtenus avec un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum GX. Ce spectromètre est équipé d'un détecteur mercure-cadmium-tellure (MCT) refroidi avec de l'azote liquide permettant une haute sensibilité vis-à-vis des composés présents en faible quantité. L'analyse des poudres de CuC_2O_4 est réalisée en mode transmission. Chaque poudre est dispersée dans le bromure de potassium (KBr), matériau non absorbant dans le domaine infrarouge, avec une concentration massique de 2 %. Les dispersions sont ensuite compressées sous forme de pastilles de 1 cm de diamètre. Les pastilles sont séchées à une température de $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes afin d'éliminer l'eau présente dans le KBr.

2.2.2 Structure mésoscopique

a. Comparaison morphologique des particules d'oxalate de cuivre

L'influence du mode de synthèse sur la morphologie des particules obtenues est tout d'abord étudiée. Les images obtenues par MEB (cf. figure 2.4) révèlent que la morphologie des particules de CuC_2O_4 est fortement influencée par le type de

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

synthèse utilisé.

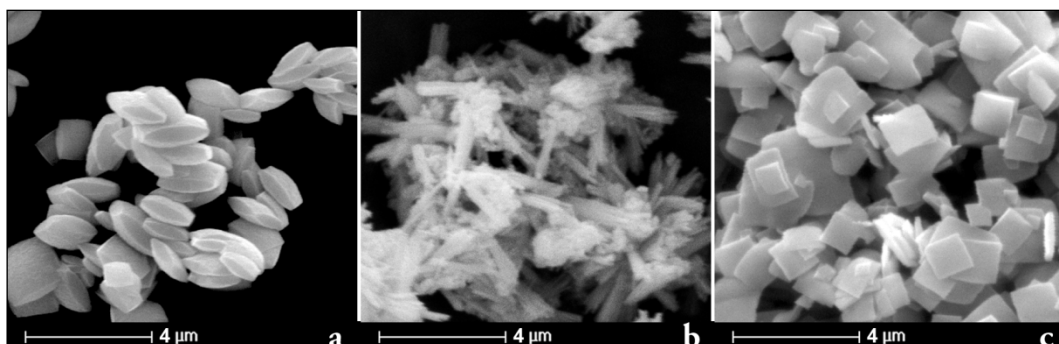


FIG. 2.4 - Images MEB de particules de CuC_2O_4 *Aq-p* (a), *Ac-p* (b) et *Aq-m* (c).

Les particules de type *Aq-p* obtenues après 30 min de maturation dans la solution de synthèse (cf. figure 2.4 a) se présentent sous la forme de coussins facettés mesurant de 1 à 3 μm , conformément à ce qui a été observé dans les études précédentes [1], [3].

Les particules de type *Ac-p* et *Aq-m* présentent des morphologies bien différentes de celle des particules *Aq-p*. Par ailleurs, on ne trouve pas dans la littérature d'étude morphologique antérieure sur des particules de CuC_2O_4 réalisées dans ces conditions. Les particules de type *Ac-p* apparaissent sous forme de bâtonnets agglomérés. La figure 2.4.b montre de légers signes de polycristallinité concernant ces bâtonnets, particulièrement au niveau de leurs extrémités.

Les particules de type *Aq-m* (cf. figure 2.4 c) se présentent sous la forme de fines plaquettes carrées mesurant de 500 nm à 3 μm de côté.

Une analyse détaillée de ces morphologies est présentée dans la suite de ce chapitre

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

b. Précipitation « directe » en phase aqueuse (Aq-p)

La figure 2.5 présente les particules en forme de coussin obtenues après 30 min de maturation en milieu de synthèse. Chaque particule présente vers le haut une face particulière. Les notations α et ε adoptées par la suite pour la description des faces de ces particules sont choisies en accord avec les modèles préétablis [1], [3].

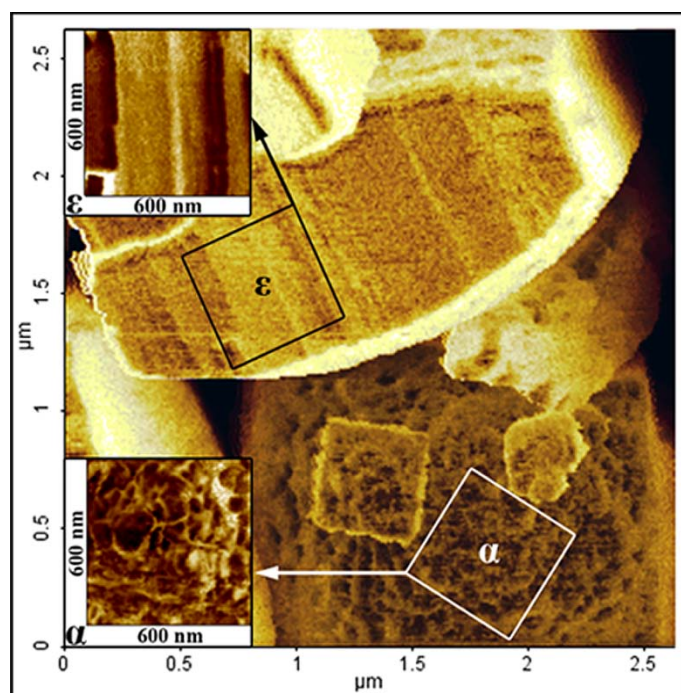


FIG. 2.5 - Images AFM de particules de CuC_2O_4 Aq-p. L'image AFM principale correspond au produit du signal de topographie par le signal de phase. Les deux petites images détaillant la mésostructure des faces α et ε correspondent au signal de phase.

Les détails topographiques de ces faces montrent bien à quel point celles-ci sont différentes. Les particules Aq-p présentent en effet 6 faces dont 2 grandes faces opposées convexes notées α , et 4 faces planes notées ε plus petites et perpendiculaires aux faces α (cf. figure 2.5). Alors que les faces α présentent un aspect bosselé, les faces ε présentent quant à elles un aspect plus lisse et systématiquement strié selon

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

l'axe perpendiculaire aux faces α (on notera par la suite « axe α » un tel axe, et de même « axe ϵ » un axe perpendiculaire à une paire de faces ϵ opposées). Une telle différenciation des faces α et ϵ ainsi que les stries parallèles des faces ϵ sont autant de signes externes appuyant la théorie d'une structure orientée de NCx au sein de ces particules.

La description des particules *Aq-p* en tant qu'assemblages de NCx se confirme véritablement à travers deux observations parallèles. La première observation concerne certaines particules *Aq-p* dont les faces α comportent des trous de forme parallélépipédique. La figure 2.6 présente un exemple caractéristique de ces trous apparaissant exclusivement sur les faces de type α .

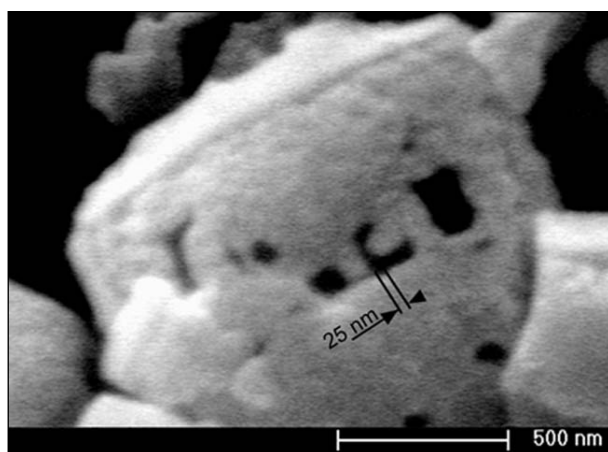


FIG. 2.6 - Image MEB d'une face α de particule de CuC_2O_4 *Aq-p*.

La forme parallélépipédique de ces trous et leur présence exclusive sur les faces α rendent peu probable qu'ils ne soient que des défauts de cristallisation ou des impacts engendrés par l'entrechoquement des particules lors de la synthèse. Ces

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

caractéristiques appuient plutôt le modèle d'un assemblage auquel il manque certaines « briques ». La plus faible dimension latérale des trous observés jusqu'à maintenant a pu être estimée à environ 25 nm.

Le deuxième indice confirmant la structure nanocristalline des particules *Aq-p* est l'observation fréquente de nanoparticules déposées avec les particules micrométriques sur le substrat utilisé en microscopie (cf. figure 2.7).

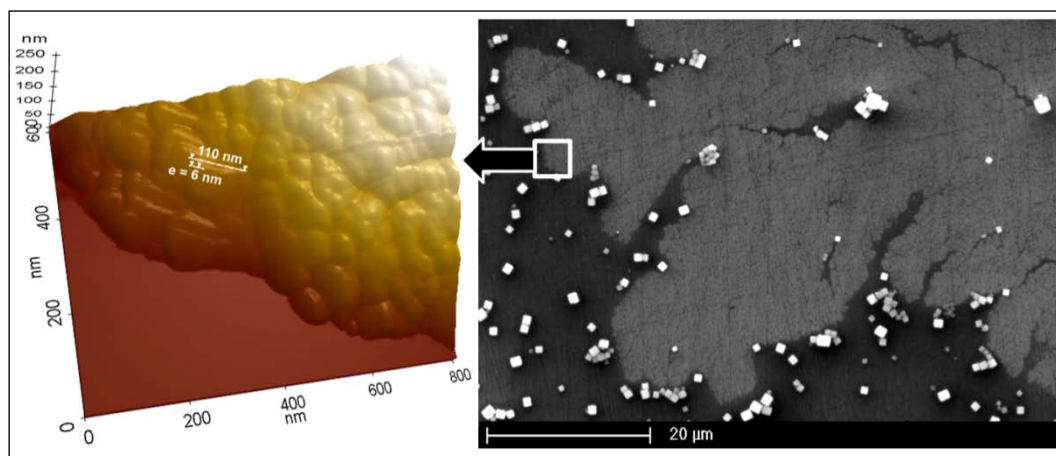


FIG. 2.7 - Images MEB (à droite) et AFM (à gauche) de la couche de nanoparticules coexistant avec les particules micrométriques de CuC_2O_4 *Aq-p*.

Les nanoparticules observées par AFM au niveau d'un bord de cette couche sont facettées et présentent des épaisseurs d'environ 6 nm et des longueurs allant jusqu'à environ 110 nm. Il faut cependant considérer ces mesures avec prudence étant donné l'erreur par surévaluation induite par le phénomène de convolution entre les particules imagées et la forme de la pointe de l'AFM.

Influence de la nature du solvant :

Il est également intéressant de constater que, conformément aux propriétés

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

attendues la morphologie de la couche de NCx non assemblés varie de manière significative avec l'hydrophobicité du substrat utilisé. La figure 2.8 présente les 2 types de disposition des NCx sur un substrat hydrophile et un substrat hydrophobe.

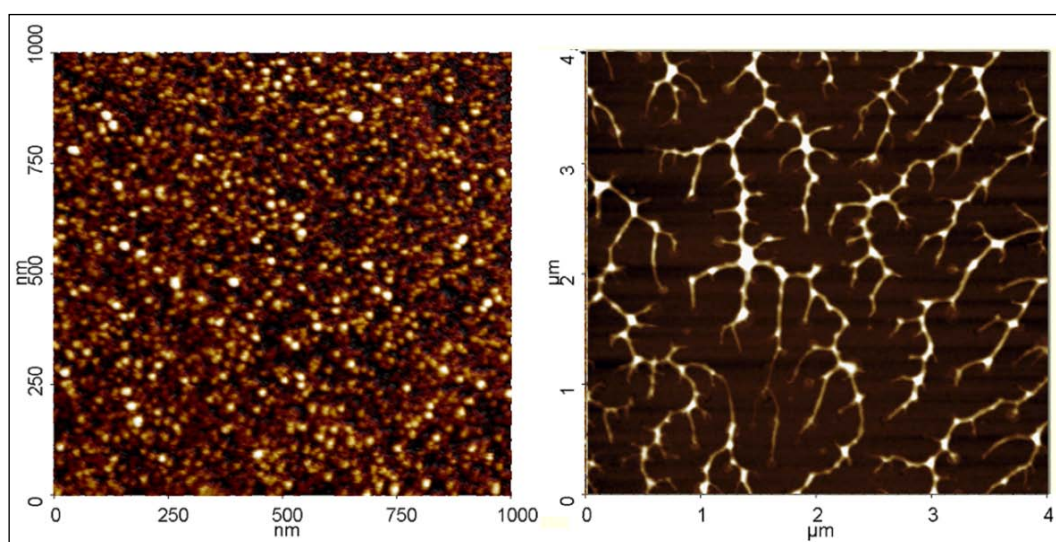


FIG. 2.8 - Images AFM de nanocristaux de CuC_2O_4 Aq-p déposés sur un substrat de verre (à gauche) et sur un substrat revêtu d'une monocouche moléculaire alkyle (à droite).

Alors que les NCx déposés sur un substrat relativement hydrophile (ici le verre) se présentent sous la forme d'une couche compacte et continue, les NCx déposés sur un substrat hydrophobe s'organisent en motifs dendritiques. Ce résultat appuie la description de NCx à faces différenciées en polarité : 2 faces α opposées polaires et hydrophiles et 4 faces ϵ latérales plus hydrophobes (cf. partie 2.2.1) [1]. De tels arrangements peuvent ainsi être prédits par le modèle de reconnaissance de faces cristallines décrit dans la figure 2.9.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

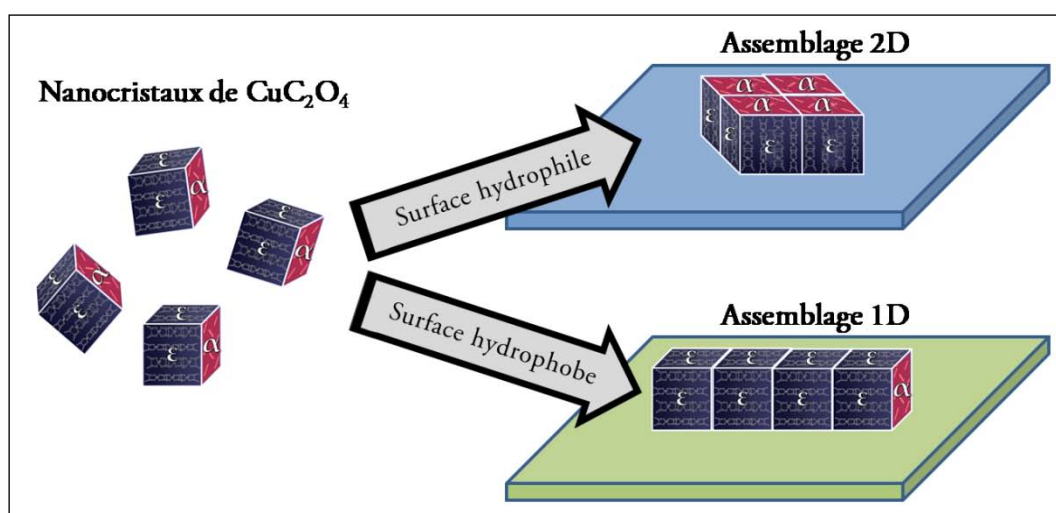


FIG. 2.9 - Schéma descriptif du mode d'assemblage favorisé par les nanocristaux d'oxalate de cuivre lorsque ceux-ci sont déposés sur une surface hydrophile (en haut) ou sur une surface hydrophobe (en bas).

Ce modèle implique une compétition des types d'interaction possibles entre les NCx et le substrat. Les 2 faces hydrophiles (faces α) des NCx doivent présenter des interactions plus fortes avec le substrat hydrophile que les 4 faces ϵ . Par conséquent, les NCx doivent être déposés sur une face α et les interactions entre NCx doivent s'effectuer à travers les faces ϵ . En considérant un nanocristal donné, ses voisins directs peuvent donc se trouver selon les deux axes perpendiculaires aux faces ϵ (axes ϵ). On peut donc qualifier les interactions possibles entre NCx de bidimensionnelles, aboutissant donc à un arrangement bidimensionnel des NCx.

Dans le cas d'un substrat hydrophobe, ce sont les faces ϵ qui présentent des interactions favorables avec le substrat. Si tous les NCx se déposent sur une face ϵ , les faces latérales disponibles pour interagir avec les autres NCx sont soit des faces α ,

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

soit des faces ϵ . Une telle situation favorise nécessairement un arrangement unidimensionnel des NCx, ce qui est effectivement observé à travers les motifs dendritiques. Quelle que soit la nature du substrat utilisé pour le dépôt, la taille moyenne des NCx observés par AFM est d'environ 20 nm, une dimension proche de celle des trous précédemment observés sur les faces α des mésocristaux *Aq-p*.

En résumé :

- les particules micrométriques *Aq-p* semblent bien résulter de l'assemblage orienté de NCx à faces différenciées ; un tel assemblage permet d'expliquer la différenciation de ses faces et peut être qualifié de mésocristal.
- certains de ces NCx restent à l'état non-assemblé à la fin de la synthèse *Aq-p* ; ils montrent des motifs d'organisation après dépôt sur une surface et la nature de ces motifs dépend de l'hydrophobicité de la surface.

c. Précipitation « directe » dans l'acétone (Ac-p)

Les particules *Ac-p* sont également caractérisées par AFM (cf. figure 2.10) afin d'observer leurs éléments constitutifs dont on pouvait deviner l'existence à partir de la figure 2.4.b.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

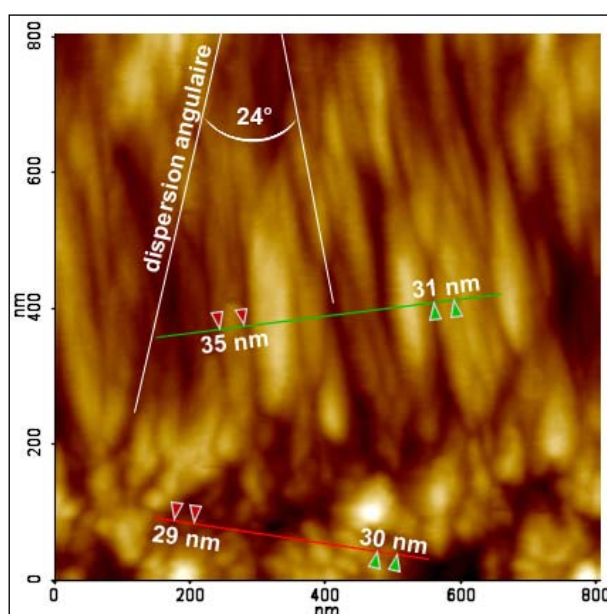


FIG. 2.10 - Image AFM de nanocristaux de CuC_2O_4 *Ac-p* déposés sur un substrat de silicium.

Une morphologie en bâtonnet des NCx *Ac-p* est clairement observée. Ces NCx apparaissent non seulement rassemblés de manière compacte tout comme les NCx *Aq-p*, mais ils partagent également majoritairement une orientation commune au sein de cette couche. La dispersion angulaire (24°) observée entre les nano-bâtonnets présents sur la figure 2.10 témoigne notamment que cette image ne peut résulter d'un artefact lié à la dérive du bloc piézoélectrique de l'AFM. Cette orientation commune des nano-bâtonnets indique clairement que les bâtonnets micrométriques observés précédemment (cf. figure 2.4.b) sont des fagots de nano-bâtonnets orientés, et peuvent donc également être qualifiés de mésocristaux. Les dimensions mesurées des sections des nano-bâtonnets sont voisines de 30 nm. Là encore, il faut garder à l'esprit que ces valeurs peuvent être surévaluées en raison de

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

la convolution entre la pointe de l'AFM et les particules imagées.

Il est intéressant de noter que le facteur de forme des NCx *Ac-p* est radicalement différent de celui des NCx *Aq-p*. Cette différence peut aisément s'expliquer par la nature du solvant dans lequel les NCx de CuC_2O_4 se forment. En effet, si les faces α et ϵ des NCx sont bien différenciées en polarité comme le suggère la structure cristalline de CuC_2O_4 , la croissance de ces NCx doit se faire de manière à privilégier la croissance des faces ayant le plus « d'affinité » avec le solvant. Ainsi, si l'on considère les NCx comme des parallélépipèdes, une forme de plaquette (*Aq-p*) est obtenue dans l'eau par maximisation des 2 faces α hydrophiles par rapport aux faces ϵ moins hydrophiles. Dans le cas des NCx *Ac-p*, une forme de bâtonnets est donc obtenue dans l'acétone par maximisation des 4 faces ϵ par rapport aux faces α .

c. Précipitation par oxydation de cuivre métallique

Les particules *Aq-m* sont enfin observées par microscopie électronique à transmission (MET). Une particule micrométrique en forme de fine plaquette caractéristique de ce qui a précédemment été observé en MEB (cf. figure 2.4 c) est imagée par MET dans la figure 2.11.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

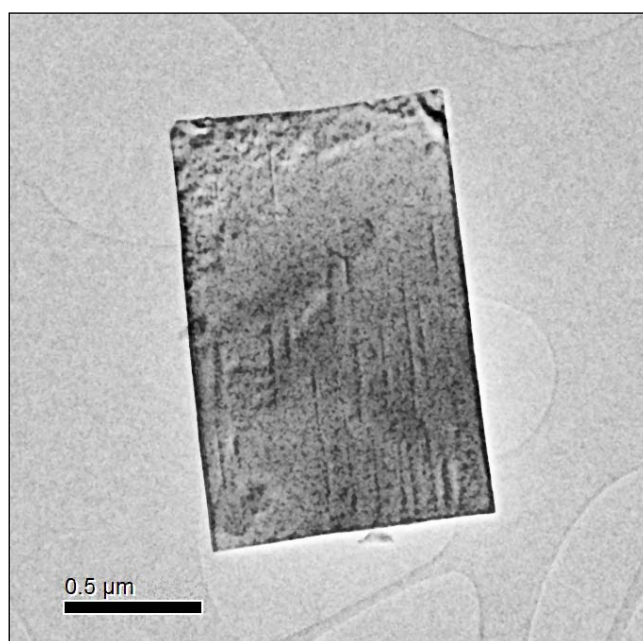


FIG. 2.11 - Image MET d'une particule de CuC_2O_4 Aq-m sur un film de carbone.

Un détail intéressant peut être remarqué sur la figure 2.11 : des stries parallèles sont présentes sur les faces de ces plaquettes. Ces stries ne sont pas sans rappeler les stries parallèles déjà observées par AFM sur les mésocristaux de type Aq-p. Mais contrairement aux échantillons Aq-p et Ac-p, les échantillons Aq-m ne présentent pas de NCx non-assemblés et les techniques de microscopie utilisées n'ont pas pu fournir davantage de détails sur les particules constitutives de ces plaquettes. Dans le cas de ce type de synthèse, seule la cinétique lente de cristallisation des NCx de CuC_2O_4 pourrait expliquer une telle différence de forme entre ces plaquettes micrométriques et les autres types de mésocristaux décrits précédemment.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

2.2.3 Structure cristalline

a. Notion de degré d'ordre : structure modèle

La structure cristalline de Cu_2O_4 étant partiellement désordonnée selon la direction des molécules en ruban de CuC_2O_4 (cf. chapitre 1, partie 1.2.2.b), elle sera ici décrite en utilisant le principe de structure de « superposition », que l'on peut aussi qualifier de structure moyenne. En effet, il n'est pas possible de décrire l'intégralité d'une telle structure avec une maille cristalline « réelle ». On définit alors une pseudo-maille cristalline à l'intérieur de laquelle les positions des atomes (ici des « pseudo-atomes ») sont des positions moyennes déduites des différentes positions réellement occupées par les atomes (cf. figure 2.12).

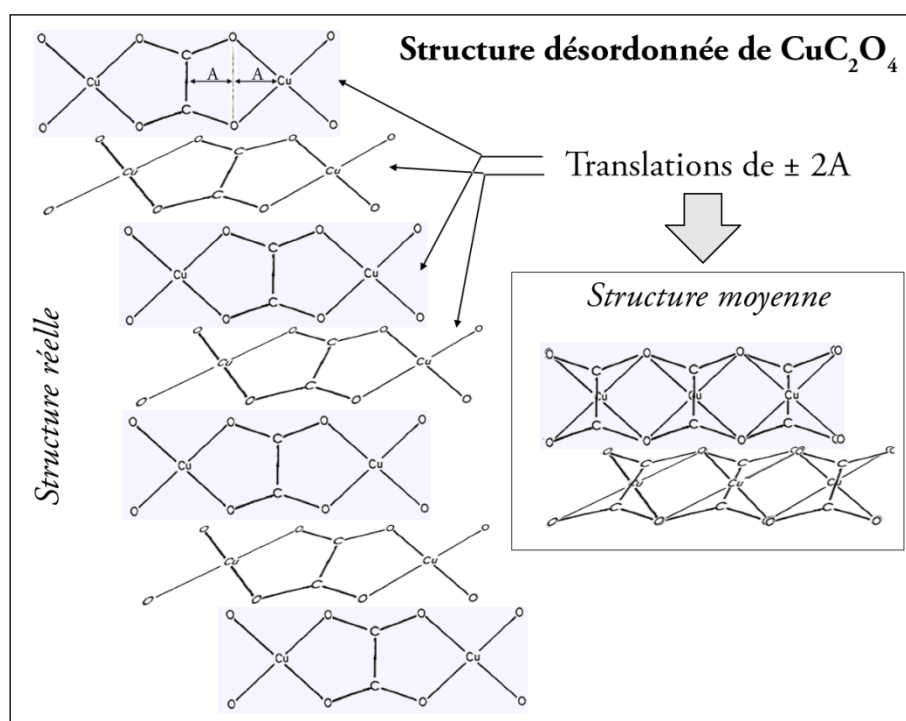


FIG. 2.12 - Principe de la structure moyenne de CuC_2O_4 à partir de la structure réelle désordonnée selon l'axe des rubans.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

Il est évident que la structure moyenne obtenue ne reflète pas de réalité chimique étant donné le non respect des règles de valence du cuivre et de l'oxygène. Cette structure moyenne ne vise qu'à modéliser une structure cristallographique réelle comportant un désordre unidimensionnel. La pseudo-maille cristalline déterminée par Schmittler afin d'obtenir cette structure désordonnée est une pseudo-maille orthorhombique de groupe d'espace n°58 ($Pnmm$) [4].

Cependant, la véritable structure de CuC_2O_4 n'a a priori aucune raison d'être totalement désordonnée. Si l'on part du principe que le degré d'ordre, c'est-à-dire la probabilité d'occurrence d'un changement de type de translation (+ A ou - A, cf. chapitre 1, partie 1.2.2) dans l'empilement des rubans n'est pas totalement aléatoire, la structure ne peut être modélisée par cette seule structure moyenne. Ainsi, Schmittler a déjà proposé une structure ordonnée de l'oxalate de cuivre caractérisée par une maille monoclinique de groupe d'espace n° 14 ($P21/c$) [5]. Cette structure ordonnée est définie par un empilement des rubans selon une alternance parfaitement régulière des translations de type + A et - A de manière à ce que les atomes se retrouvent dans des positions identiques tous les 2 rubans le long de l'empilement (cf. figure 2.13).

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

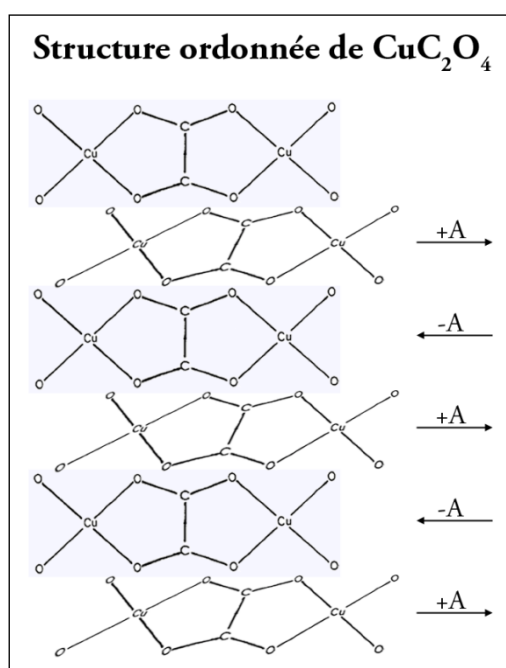


FIG. 2.13 - Principe de la structure ordonnée de CuC_2O_4 caractérisée par un empilement régulier des rubans.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons considérer que la structure de CuC_2O_4 est un mélange de 2 phases : une phase désordonnée (pseudo-maille orthorhombique $Pnnm$) notée α et une phase ordonnée (maille monoclinique $P21/c$) notée β . Les proportions de ces deux phases vont être affinées à partir des résultats expérimentaux au même titre que leurs paramètres cristallographiques. Il est important de comprendre que ces deux phases (parfaitement désordonnée et parfaitement ordonnée) ne sont pas des structures « réelles », mais des structures limites permettant par « mélange » de modéliser la structure réelle de CuC_2O_4 , partiellement désordonnée.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

b. Affinement structural par diffraction de rayons X

Les diagrammes obtenus ainsi que les résultats graphiques des affinements de Rietveld sont présentés dans la figure 2.14. Le tableau ci-dessous (cf. table 2.1) présente les valeurs des paramètres de maille ainsi que les proportions des phases α et β calculées à partir des affinements de Rietveld effectués pour chaque échantillon analysé.

		<i>Aq-p</i>	<i>Aq-m</i>	<i>Ac-p</i>
Phase α (désordonnée) orthorhombique <i>Pnnm</i>	a	5,428 Å	5,450 Å	5,424 Å
	b	5,583 Å	5,572 Å	5,609 Å
	c	2,557 Å	2,568 Å	2,560 Å
	%	81 %	22 %	63 %
Phase β (ordonnée) monoclinique <i>P21/c</i>	a	6,155 Å	6,157 Å	5,968 Å
	b	5,375 Å	5,373 Å	5,416 Å
	c	6,209 Å	6,219 Å	6,176 Å
	β	131,13 °	131,15 °	131,31 °
	%	19 %	78 %	37 %

TAB. 2.1 - Paramètres et proportions calculées par DRX des phases α et β de la structure de superposition appliquée aux échantillons *Aq-p*, *Aq-m* et *Ac-p*.

Les largeurs intégrales des pics de diffraction peuvent théoriquement permettre d'accéder à la taille des cristallites à travers la méthode de Scherrer ou la méthode de Warren-Averbach. Toutefois le CuC_2O_4 se prête difficilement à l'utilisation des largeurs des pics de diffraction. En effet, plusieurs études notamment revues par Cölfen [6] montrent que les composés structurés en mésocristaux d'une certaine

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

taille ont tendance à présenter des diagrammes de diffraction identiques à ceux de monocristaux de même taille. Le caractère cristallographiquement orienté des NCx de CuC_2O_4 *Aq-p* en mésocristaux (cf. partie 2.2.1) contribuerait donc à affiner les pics de diffractions. La largeur de ces pics ne serait plus uniquement liée à la dimension des cristallites, mais également à leur orientation commune. Une tentative d'estimation de la taille des cristallites est tout de même effectuée dans l'article se trouvant à la fin de ce chapitre, mais ne sera pas explicitée ici.

Les pics de diffraction observés pour l'échantillon *Aq-p* sont tous communs aux deux phases α et β (cf. figure 2.14). Mais ces phases ne contribuent pas équitablement à la génération de ces pics. En effet, la proportion calculée de phase α pour cet échantillon *Aq-p* est de 81 % (19 % de phase β). La phase désordonnée de CuC_2O_4 est donc très majoritaire pour l'échantillon *Aq-p*, ce qui signifie en réalité que le degré d'ordre qui caractérise l'empilement des rubans de CuC_2O_4 n'est pas très élevé. Ce résultat est conforme aux observations de Schmittler [4] et au fait que la phase purement ordonnée de CuC_2O_4 n'a jamais pu être isolée.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

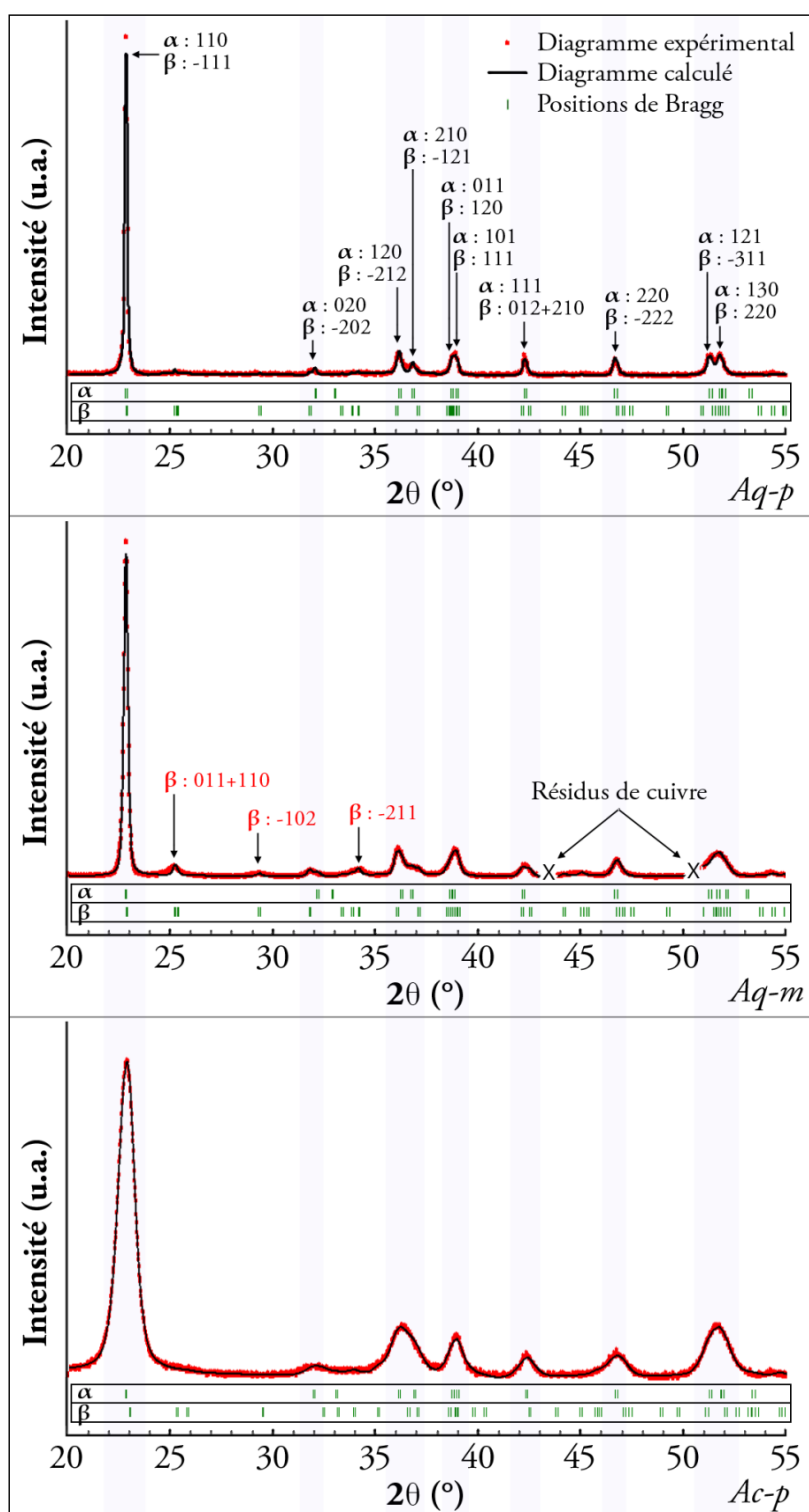


FIG. 2.14 - Diagrammes de DRX expérimentaux et résultats des affinements obtenus pour le CuC_2O_4 Aq-p (en haut), Aq-m (au milieu) et Ac-p (en bas).

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

Le diagramme de l'échantillon *Aq-m* présente lui-aussi tous les pics de diffractions communs aux phases α et β , mais également 3 pics spécifiques à la phase β qui ne sont visibles pour aucun autre des échantillons de CuC_2O_4 . Ces pics ne sont par ailleurs pas rapportés dans les travaux expérimentaux antérieurs. Cette particularité de l'échantillon *Aq-m* se retrouve dans les proportions en phases α et β déduites de l'affinement de Rietveld : seulement 22 % de phase α (78 % de phase β). C'est donc cette fois-ci la phase ordonnée qui est majoritaire pour l'échantillon *Aq-m*, ce qui signifie que le degré d'ordre de l'empilement des rubans de CuC_2O_4 est élevé. Il est important de se rappeler que ce qui différencie la voie de synthèse *Aq-p* de la voie de synthèse *Aq-m*, c'est principalement la cinétique de précipitation de CuC_2O_4 (cf. partie 2.1). Contrairement à la synthèse *Aq-p*, la cristallisation de CuC_2O_4 est cinétiquement limitée par la réaction d'oxydation du cuivre métallique dans la synthèse de l'échantillon *Aq-m*. Il est donc fortement probable qu'une cinétique de cristallisation lente favorise un degré d'ordre important (thermodynamiquement plus stable) au sein de la structure cristalline de CuC_2O_4 . Le contrôle cinétique effectué par la réaction d'oxydation du cuivre métallique induirait donc une augmentation de ce degré d'ordre.

Enfin, le diagramme de DRX présentant l'aspect le plus différent des autres est celui de l'échantillon *Ac-p*. Ce diagramme présente des pics de diffraction très larges par

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

rapport aux diagrammes des échantillons précédents. En revanche, ce diagramme ne montre pas de pics spécifiques à la phase β , mais uniquement ceux déjà observés pour l'échantillon *Aq-p*. La phase α désordonnée apparaît en effet majoritaire : 63 % de phase α (37 % de phase β). La largeur importante de ces pics pourrait être liée à une faible taille de cristallites. Les images AFM présentées précédemment (cf. partie 2.2.1) montrent des NCx *Ac-p* très différents des NCx *Aq-p*. Mais cette largeur importante pourrait également être liée à la différence fondamentale existant entre *Ac-p* et *Aq-p* à l'échelle mésoscopique. Contrairement aux NCx élaborés dans l'eau, les NCx *Ac-p* ne forment pas d'assemblages orientés aussi importants que les mésocristaux *Aq-p*. La désorientation statistique plus importante des cristallites les unes par rapport aux autres dans la poudre *Ac-p* utilisée pour la DRX permettrait ainsi un élargissement des pics de diffraction directement lié à la taille « réelle » des cristallites. Il reste pourtant difficile d'aboutir à une taille caractéristique étant donné le caractère anisotrope de la morphologie des NCx *Ac-p* et les familles de raies effectivement observées (cf. partie 2.2.1). Il est également difficile d'expliquer l'écart important d'intensité intégrée entre le diagramme de CuC_2O_4 *Ac-p* et les autres diagrammes (les échelles d'intensité sur la figure 2.14 sont identiques).

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

c. Affinement structural par diffraction de neutrons

Le temps limité de ces expériences ainsi que la difficulté à obtenir un affinement fiable de la structure de CuC_2O_4 à partir de pics de diffraction larges ont conduit à n'analyser que les échantillons $Aq-p$ et $Aq-m$. De plus, le diagramme de $Ac-p$ n'aurait pas apporté d'élément supplémentaire utile à l'affinement de la structure cristalline (pas de pics supplémentaires par rapport à $Aq-p$).

Les structures initiales utilisées pour démarrer les affinements de Rietveld sont les structures précédemment affinées à partir des diagrammes de DRX (cf. table. 2.1). Les diagrammes de DN des échantillons $Aq-p$ et $Aq-m$ ainsi que les résultats graphiques des affinements sont présentés dans la figure 2.15.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

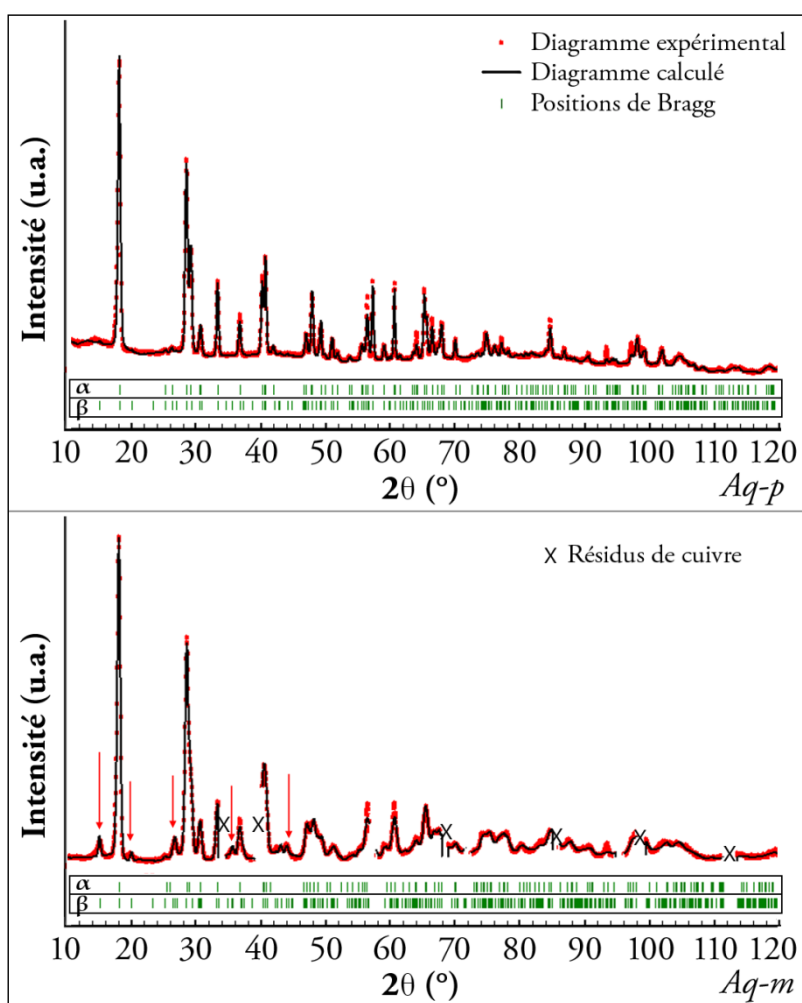


FIG. 2.15 - Diagrammes de DN expérimentaux et résultats des affinements obtenus pour le CuC_2O_4 Aq-p (en haut) et Aq-m (en bas).

La superposition des diagrammes de DN expérimentaux et des diagrammes calculés issus des affinements de Rietveld apparaît imparfaite pour certains pics de diffraction. Cela semble traduire une certaine difficulté à ajuster la position précise de certains atomes (cf. figure 2.15). L'origine de cette difficulté pourrait être l'absence de prise en compte des molécules d'eau dans la structure cristalline. Néanmoins, le grand nombre de pics de diffraction obtenu par DN limite le risque

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

d'obtention d'une structure affinée erronée.

Comme pour la DRX, seuls les pics communs aux phases α et β sont observés pour l'échantillon *Aq-p* alors que plusieurs pics supplémentaires spécifiques à la phase β sont observés pour l'échantillon *Aq-m*. Le tableau suivant (cf. table. 2.2) présente les valeurs affinées des paramètres de maille et des proportions des phases α et β calculées à partir des affinements de Rietveld.

		<i>Aq-p</i>	<i>Aq-m</i>
Phase α (désordonnée) orthorhombique <i>Pnnm</i>	a	5,392 Å	5,451 Å
	b	5,605 Å	5,551 Å
	c	2,555 Å	2,552 Å
	%	96 %	34 %
Phase β (ordonnée) monoclinique <i>P21/c</i>	a	6,094 Å	6,137 Å
	b	5,371 Å	5,353 Å
	c	6,144 Å	6,187 Å
	β	130,60 °	131,01 °
	%	4 %	66 %

TAB. 2.2 - Paramètres affinés et proportions calculées par DN des phases désordonnées et ordonnées de la structure de superposition appliquée aux échantillons *Aq-p* et *Aq-m*.

Ces résultats diffèrent quelque peu des valeurs obtenues par les affinements des diagrammes de DRX, ce qui confirme l'apport des nombreux pics obtenus par DN dans l'ajustement des résultats de la DRX. En effet, la DRX est sensible aux atomes « lourds » tels que le cuivre, mais assez peu sensible aux atomes comme le carbone ou l'oxygène. Par contre, en DN, le carbone et l'oxygène ont des sections efficaces de diffusion comparables à celle du cuivre. Cette technique est donc sensible à

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

l'ensemble des atomes constituant CuC_2O_4 .

Concernant les proportions en phases α et β , les valeurs obtenues ont également changé par rapport aux résultats de DRX, mais les mêmes tendances sont retrouvées pour les deux échantillons. L'échantillon *Aq-p* présente une phase α très majoritaire (96 %), ce qui confirme le très faible degré d'ordre caractérisant la structure cristalline de CuC_2O_4 précipité dans l'eau. L'échantillon *Aq-m* reste majoritaire en phase β ce qui confirme le degré d'ordre important caractérisant la structure cristalline de CuC_2O_4 obtenu par oxydation de cuivre métallique en présence d'acide oxalique. Ces résultats appuient donc l'influence de la cinétique de cristallisation de CuC_2O_4 sur le degré d'ordre de sa structure cristalline.

La figure 2.16 ci-dessous présente une visualisation des structures α et β issue des affinements de Rietveld effectués sur les diagrammes de DN.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

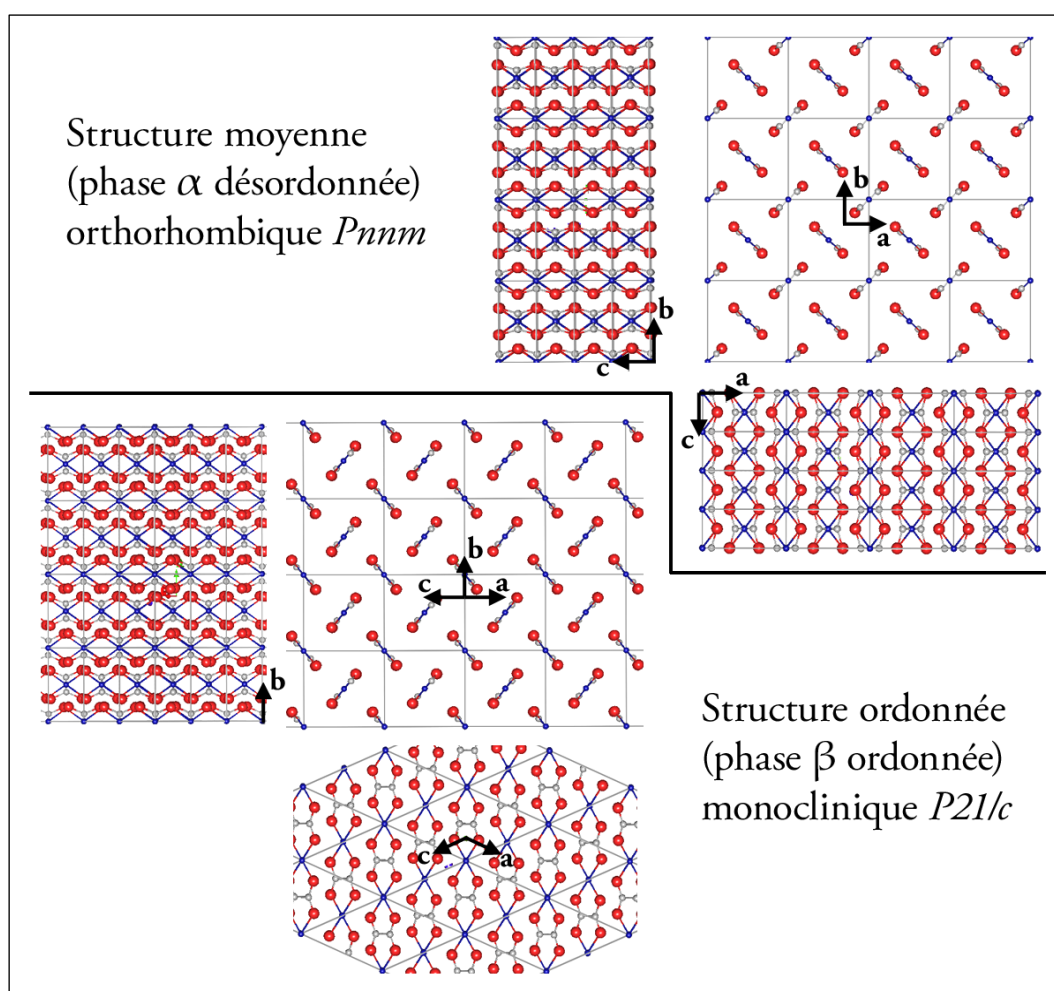


FIG. 2.16 - Représentation schématique des structures désordonnée et ordonnée de CuC_2O_4 affinées par la méthode de Rietveld à partir des diagrammes de DRX puis des diagrammes de DN.

Rappelons encore que les structures représentées dans la figure 2.16 ne sont pas des structures « réelles ». Il s'agit de structures totalement désordonnée (phase α) et ordonnée (phase β) permettant de modéliser la véritable structure de CuC_2O_4 , dont le degré d'ordre est intermédiaire entre ceux de ces deux structures limites. Il faudrait donc définir un paramètre d'ordre unidimensionnel selon l'axe des rubans, mais les outils actuels ne permettent de générer qu'un désordre tridimensionnel.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

2.2.4 Structure vibrationnelle

a. Théorie des groupes : la méthode de corrélation

Les techniques de spectroscopie vibrationnelle peuvent très souvent compléter ou valider l'étude structurale d'un composé, et ce particulièrement concernant les solides cristallisés. La connaissance de la structure cristallographique d'un matériau cristallin permet notamment de pouvoir exploiter les symétries qui y sont associées afin de prédire les caractéristiques vibrationnelles observables en spectroscopie d'absorption infrarouge ou de diffusion Raman. Une telle possibilité est offerte par l'application de la théorie des groupes à la caractérisation d'une structure vibrationnelle par la méthode de corrélation. On se propose donc dans cette partie de déterminer les différents modes de vibration propres à CuC_2O_4 à partir de la structure cristallographique modèle à deux phases affinée précédemment (cf. partie 2.2.b).

La structure cristalline de CuC_2O_4 conduit à traiter la phase α et la phase β de manière dissociée. La phase α , (correspondant à la structure désordonnée décrite par une pseudo-maille orthorhombique $Pnmm$) peut être décrite par le groupe ponctuel de symétrie D_{2h} ainsi que par 3 atomes générateurs placés sur 2 types de sites. L'atome générateur de cuivre est placé à l'origine de la maille (position 0,0,0) correspondant ici à une position de Wyckoff de type 2a. Le groupe ponctuel de

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

symétrie caractérisant ce site particulier est le groupe C_{2h} . Les atomes générateurs de carbone et d'oxygène de plus haute symétrie sont tous deux placés sur des sites dont les positions peuvent être écrites $x,y,0$ correspondant ainsi à une position de Wyckoff de type $4g$. Le groupe ponctuel de symétrie caractérisant ce site particulier est C_s .

Une prévision du nombre total de modes de vibration dans la phase α peut déjà être effectuée sachant que l'application des symétries propres à la pseudo-maille orthorhombique $Pnmm$ aux trois atomes générateurs Cu, C et O permet d'aboutir à 10 atomes par maille. Le nombre de modes de vibration dans un cristal étant égal au nombre de degrés de liberté moins les translations dans les 3 directions de l'espace de l'ensemble des atomes, on peut écrire la relation :

$$N_{\text{modes}} = 3 \cdot N_{\text{atomes}} - 3$$

$$N_{\text{modes}} = 3 \cdot 10 - 3$$

$$N_{\text{modes}} = 27$$

La phase α de CuC_2O_4 devrait donc se caractériser par 27 modes de vibration. Ce rapide calcul ne permet pas d'affirmer si ces modes pourront effectivement être observés par la suite ou non.

L'application de la théorie des groupes en spectroscopie vibrationnelle consiste ici à écrire les groupes ponctuels de symétrie de chaque site comme une somme de représentations irréductibles des opérations de symétrie intervenant au niveau de ces

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

sites. Les expressions obtenues seront ensuite réécrites en utilisant les représentations irréductibles propres au groupe ponctuel de l'ensemble de la maille cristalline afin de déterminer les modes de vibration qui pourront être observés. Pour réaliser ces différentes étapes, il convient de se rapporter aux tables de caractères des groupes ponctuels pour chaque type de site.

C_{2h}	E	C_2	C_i	σ	
A_g	1	1	1	1	R_z, x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y, xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x, y

TAB. 2.3 - Table de caractères du groupe ponctuel C_{2h} (site du cuivre).

Les vibrations atomiques sont représentées par des translations (x, y et z) dans la table de caractères. On peut donc décrire les vibrations de l'atome de cuivre dans la maille cristalline en utilisant les symboles de Mulliken (ici A_g , B_g , A_u , B_u) en tenant compte du fait qu'il y a au total deux atomes de cuivre par maille :

$$\Gamma_{Cu}(C_{2h}) = 2 \cdot (A_u + 2 \cdot B_u)$$

$$(1) \quad \Gamma_{Cu}(C_{2h}) = 2 \cdot A_u + 4 \cdot B_u$$

On procède de la même manière pour le site des atomes de carbone et d'oxygène.

C_s	E	σ	
A'	1	1	$x, y, R_z, x^2, y^2, z^2, xy$
A''	1	-1	z, R_x, R_y, xz, yz

TAB. 2.4 - Table de caractères du groupe ponctuel C_s (site du carbone et de l'oxygène).

L'expression des vibrations atomiques pour le carbone et l'oxygène ne tient

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

également compte que des translations (x, y et z) indiquées dans la table de caractères :

$$\begin{aligned} \Gamma_{C,0}(C_s) &= (4+4) \cdot (2 \cdot A' + A'') \\ (2) \quad \Gamma_{C,0}(C_s) &= 16 \cdot A' + 8 \cdot A'' \end{aligned}$$

Les expressions (1) et (2) doivent à présent être écrites selon les représentations du groupe ponctuel D_{2h} à l'aide de la table de corrélation ci-dessous :

D_{2h}	C_{2h}	C_s
A_g	A_g	A'
B_{1g}	A_g	A'
B_{2g}	B_g	A''
B_{3g}	B_g	A''
A_u	A_u	A''
B_{1u}	A_u	A''
B_{2u}	B_u	A'
B_{3u}	B_u	A'

TAB. 2.5 - Table de corrélation des groupes ponctuels D_{2h} , C_{2h} et C_s .

On peut donc à présent réécrire les relations (1) et (2) ainsi :

$$(1) \quad \Gamma_{Cu}(C_{2h}) = 2 \cdot A_u + 4 \cdot B_u$$

$$(1') \quad \Gamma_{Cu}(D_{2h}) = A_u + B_{1u} + 2 \cdot B_{2u} + 2 \cdot B_{3u}$$

$$(2) \quad \Gamma_{C,0}(C_s) = 16 \cdot A' + 8 \cdot A''$$

$$(2') \quad \Gamma_{C,0}(D_{2h}) = 4 \cdot A_g + 4 \cdot B_{1g} + 4 \cdot B_{2u} + 4 \cdot B_{3u} + 2 \cdot B_{2g} + 2 \cdot B_{3g} + 2 \cdot A_u + 2 \cdot B_{1u}$$

Une fois les vibrations atomiques exprimées avec les symboles de Mulliken du groupe ponctuel de symétrie de l'ensemble de la maille cristalline, l'ensemble des déplacements atomiques sont exprimés en sommant les expressions (1') et (2') :

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

$$(3) \quad \Gamma(D_{2h}) = 4 \cdot A_g + 4 \cdot B_{1g} + 2 \cdot B_{2g} + 2 \cdot B_{3g} + 3 \cdot A_u + 3 \cdot B_{1u} + 6 \cdot B_{2u} + 6 \cdot B_{3u}$$

Il reste cependant à retrancher à cette expression les 3 translations de l'ensemble de la maille (x, y et z) qui ne correspondent pas à des vibrations. Pour identifier ces trois translations, il faut se rapporter à la table de caractère du groupe D_{2h} :

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	C_i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y, xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x, yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

TAB. 2.6 - Table de caractères du groupe ponctuel D_{2h} .

Les 3 translations x, y et z de l'ensemble de la maille sont représentées respectivement par les symboles de Mulliken B_{3u} , B_{2u} et B_{1u} . Ces contributions sont donc retranchées à l'expression (3) :

$$(4) \quad \Gamma_\alpha(D_{2h}) = 4 \cdot A_g + 4 \cdot B_{1g} + 2 \cdot B_{2g} + 2 \cdot B_{3g} + 3 \cdot A_u + 2 \cdot B_{1u} + 5 \cdot B_{2u} + 5 \cdot B_{3u}$$

L'expression (4) correspond donc finalement à l'ensemble des modes de vibration issus de la phase α de CuC_2O_4 . La sommation des coefficients attribués à chaque symbole de Mulliken aboutit à 27 modes de vibration, conformément à ce qui a été prédit précédemment à partir du nombre de degrés de liberté présents dans la maille cristalline.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

Parmi ces différents modes de vibration, certains pourront être observés par spectroscopie infrarouge et certains par spectroscopie Raman. Un mode de vibration est dit « actif infrarouge » si celui-ci donne lieu à une variation du moment dipolaire de la molécule sondée. Un tel mode de vibration peut donc être exprimé selon les coordonnées linéaires x , y et z . Dans le cas de la phase α de CuC_2O_4 , les modes s'exprimant de cette manière dans la table de caractère du groupe ponctuel D_{2h} (cf. table 2.4) sont les modes B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} . Un mode de vibration est dit « actif Raman » si celui-ci donne lieu à une variation du tenseur de polarisabilité de la molécule sondée. Un tel mode de vibration peut donc être exprimé selon les coordonnées tensorielles x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz et yz . Dans le cas de la phase α de CuC_2O_4 , les modes s'exprimant de cette manière dans la table de caractère du groupe ponctuel D_{2h} (cf. table 2.4) sont les modes A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} .

$$(5) \quad \Gamma_{\alpha}(D_{2h}) = \underbrace{4 \cdot A_g + 4 \cdot B_{1g} + 2 \cdot B_{2g} + 2 \cdot B_{3g}}_{12 \text{ modes actifs Raman}} + 3 \cdot A_u + \underbrace{2 \cdot B_{1u} + 5 \cdot B_{2u} + 5 \cdot B_{3u}}_{12 \text{ modes actifs infrarouge}}$$

La méthode détaillée ci-dessus pour la détermination des modes de vibration de la phase α est également appliquée au cas de la phase β , phase ordonnée de CuC_2O_4 . Le groupe d'espace $P21/c$ caractérisant la phase β correspond au groupe ponctuel de symétrie C_{2h} . L'expression de l'ensemble des modes de vibration propres à la phase β est indiquée ci-dessous :

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

$$(6) \quad \Gamma_{\beta}(\text{C}_{2h}) = \underbrace{9 \cdot A_g + 9 \cdot B_g}_{18 \text{ modes actifs Raman}} + \underbrace{11 \cdot A_u + 10 \cdot B_u}_{21 \text{ modes actifs infrarouge}}$$

Les expressions (5) et (6) vérifient toutes deux le principe d'exclusion mutuelle entre les modes actifs Raman et les modes actifs infrarouge. Il n'y a en effet aucun mode de vibration apparaissant dans ces expressions pouvant être exprimé à la fois selon des coordonnées linéaires et tensorielles. Ce principe d'exclusion mutuelle traduit la présence d'un centre de symétrie dans chacune des deux phases de CuC_2O_4 , ce qui est conforme aux structures cristallines centrosymétriques détaillées précédemment.

b. Spectroscopie vibrationnelle

La figure 2.17 montre les spectres expérimentaux Raman et infrarouge de CuC_2O_4 . Ces spectres permettent ici de comparer le nombre de modes effectivement observés et le nombre de modes prévus par la théorie des groupes. Le spectre Raman noté b (cf. figure 2.17) correspond à du CuC_2O_4 *Aq-p* dispersé dans l'eau en milieu basique ($\text{pH} = 12$) puis séché à l'étuve. Dans ces conditions de pH , une très grande partie du CuC_2O_4 s'est transformée en hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), mais de petites particules ($\leq 1 \mu\text{m}$) de CuC_2O_4 n'ayant pas réagi ont tout de même pu être analysées grâce au dispositif micro-Raman utilisé (cf. annexe). Ces particules marginales n'ont hélas pas pu être obtenues en quantités suffisantes pour procéder à des analyses de DRX, DN ou de spectroscopie infrarouge.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

Le spectre Raman noté a de la figure 2.17 est le spectre classiquement obtenu de CuC_2O_4 à l'issue des protocoles de synthèses décrits dans la partie 2.1. Il comporte 12 modes de vibration visibles, même si l'on peut s'interroger sur la pertinence du mode situé vers 50 cm^{-1} étant donné sa proximité avec la raie Rayleigh (cf. annexe). Le nombre de modes observés correspond donc ici au nombre de modes actifs Raman prévu par la théorie des groupes pour la phase α de CuC_2O_4 .

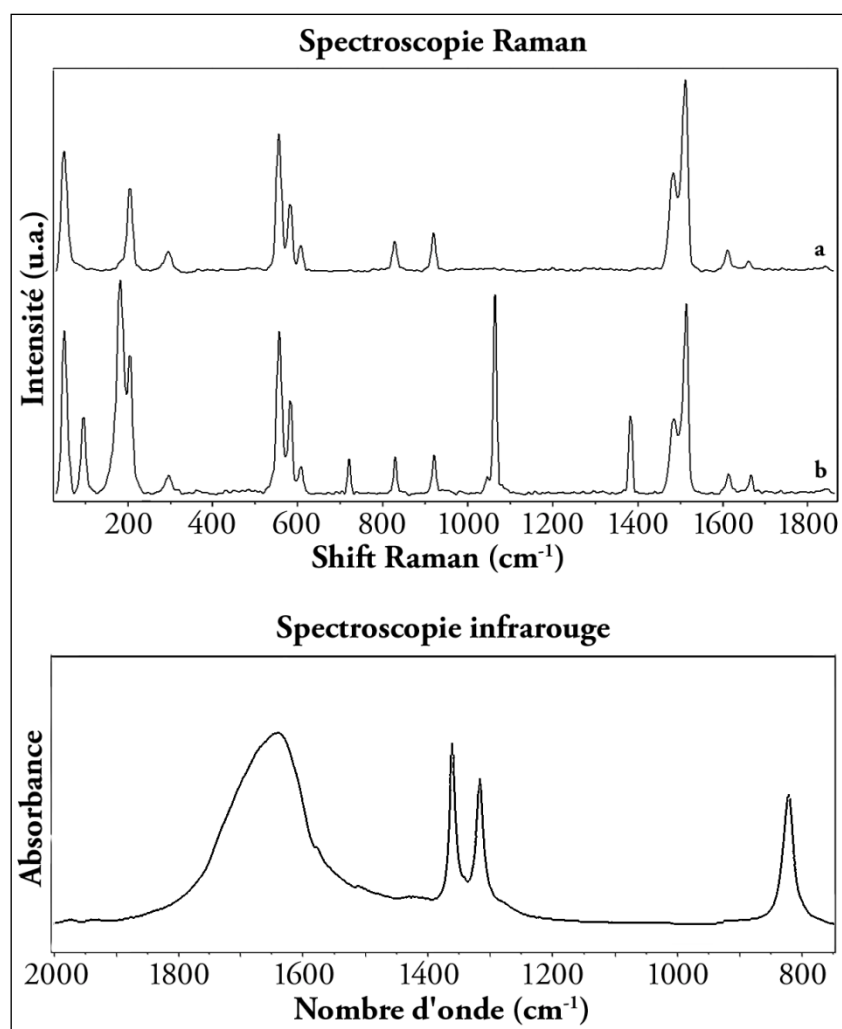


FIG. 2.17 - Spectres Raman (en haut) et infrarouge (en bas) de CuC_2O_4 . Le spectre Raman noté a est celui de Aq-p et le spectre Raman noté b est celui de quelques particules Aq-p après dispersion dans l'eau à $\text{pH} = 12$ puis séchage.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

Le spectre Raman noté b de la figure 2.17 n'a jusqu'à présent jamais été rapporté dans la littérature. Cela peut s'expliquer par la très faible quantité et la faible taille des particules présentant ce spectre à l'issue du traitement à pH basique appliqué à l'échantillon de CuC_2O_4 . Ce spectre présente clairement 5 modes supplémentaires par rapport au spectre noté a. On peut également remarquer un mode supplémentaire de faible intensité vers 1050 cm^{-1} situé très proche d'un mode supplémentaire très intense. En considérant ce mode de faible intensité, ce spectre comporte en tout 18 modes de vibration. Aucun de ces modes n'est commun avec un mode de l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). De plus, le nombre de modes observés correspond exactement au nombre de modes actifs Raman prévu par la théorie des groupes pour la phase β de CuC_2O_4 .

La question de savoir si un traitement de CuC_2O_4 à pH basique peut mener ou non à l'obtention d'une faible quantité de ce composé dans sa structure parfaitement ordonnée reste ici ouverte.

Le spectre infrarouge de CuC_2O_4 (cf. figure 2.17) ne présente que 4 modes de manière évidente alors que la théorie des groupes en prévoit 12 pour la phase α et 21 pour la phase β . Les raisons pour lesquelles ces modes ne sont pas observés peuvent être multiples : impossibilité de discerner des modes très proches due à la limitation de résolution spectrale instrumentale, modes trop peu intenses, etc. Une observation

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

peut néanmoins être faite sur le mode situé vers 1650 cm^{-1} . En plus d'être très large, celui-ci est asymétrique et semble comporter des épaulements multiples. Il est tout à fait possible que ce mode résulte en fait de la sommation de plusieurs modes situés dans un domaine spectral étroit.

La figure 2.18 présente les spectres Raman en haute résolution des échantillons de CuC_2O_4 *Aq-p*, *Ac-p* et *Aq-m* au niveau des deux zones spectrales différentes.

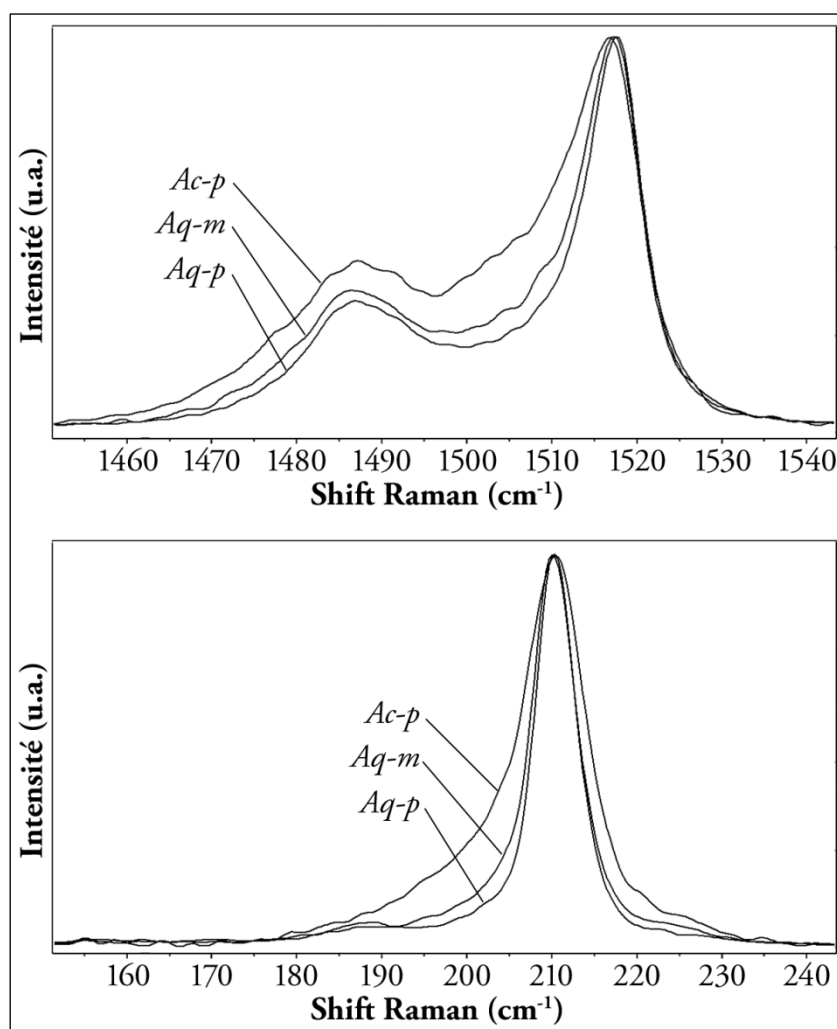


FIG. 2.18 - Spectres Raman en haute résolution de CuC_2O_4 *Aq-p*, *Ac-p* et *Aq-m*. Ces spectres sont acquis sur deux zones spectrales particulières incluses dans la zone spectrale analysée par spectroscopie Raman dans la figure 2.17.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

Ces deux zones spectrales montrent certains modes de vibration de CuC_2O_4 dont la largeur semble influencée par le mode de synthèse utilisé. Les échantillons *Ac-p* et *Aq-m* présentent en effet un élargissement asymétrique de ces modes de vibration par rapport à l'échantillon *Aq-p*. Déjà souvent observé et étudié dans le cas des oxydes et des semi-conducteurs, le phénomène d'élargissement des modes de diffusion Raman aux basses fréquences correspond généralement à un effet de taille des particules analysées [7], [8]. Ce phénomène se produit ici sur des modes de diffusion Raman bien particuliers du spectre de CuC_2O_4 , notamment deux modes ne se situant pas aux basses fréquences (1485 et 1515 cm^{-1}). Les causes de cet effet d'élargissement asymétrique pourraient donc être complexes et leur détermination nécessite une étude à part entière.

2.3 Mécanisme d'auto-assemblage

Il est à présent établi que la structure des NCx de CuC_2O_4 induit ceux-ci à s'assembler de manière orientée afin de former des mésocristaux de taille micrométrique. La géométrie de ces mésocristaux ne peut en revanche être expliquée qu'à partir du mécanisme, encore assez mal connu, selon lequel les NCx s'auto-assemblent ainsi. Des observations par MEB de mésocristaux à des stades primitifs de leur formation ont déjà pu mener à une suggestion de mécanisme expliquant un désordre partiel des NCx selon une structure de type cœur-coquille [3]. À défaut de pouvoir observer les NCx *in situ*, cette partie a pour premier objectif d'observer l'évolution morphologique des mésocristaux *Aq-p* au cours de leur formation afin d'en déduire un modèle descriptif du mécanisme d'auto-assemblage tridimensionnel (3D) des NCx. La granulométrie et l'imagerie MEB seront des techniques complémentaires pour caractériser l'évolution de taille et de forme des mésocristaux *Aq-p*. L'application du modèle ainsi établi aux particules *Ac-p* et *Aq-m* permettra ensuite de proposer une explication aux morphologies (respectivement en bâtonnets et en plaquettes) obtenues pour ces conditions d'élaboration.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

2.3.1 Méthodes expérimentales

a. Granulométrie : étude statistique

La granulométrie par diffusion de lumière est une technique permettant d'obtenir des informations représentatives d'un très grand nombre de particules. Elle fournit la répartition statistique des populations de particules en suspension dans un liquide en fonction de leur taille « observée ». Ce concept de taille « observée » est à considérer avec précaution, cette méthode assimilant les particules sondées à des sphères. La granulométrie par diffusion de lumière a donc l'inconvénient de ne pas prendre en compte les dimensions multiples des morphologies anisotropes, telles que des bâtonnets ou des plaquettes (forme supposée des NCx *Aq-p*). Néanmoins, cette étude granulométrique concerne plutôt les mésocristaux que les NCx individuels dont la cinétique de formation doit être extrêmement rapide étant donné la saturation initiale de la solution mère (cf. partie 2.1.a).

L'étude granulométrique est réalisée à l'aide d'un Malvern ZetaSizer Nano ZS en mode « mesure de taille ». La caractérisation se fait tout au long et simultanément à la synthèse de type *Aq-p* de CuC_2O_4 en utilisant les prélèvements réguliers effectués selon le protocole défini dans la partie 2.1.1.

b. Microscopie électronique à balayage : suivi cinétique

La détermination d'un mécanisme modèle décrivant le phénomène d'auto-

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

assemblage des NCx de CuC_2O_4 *Aq-p* nécessite l'observation directe des mésocristaux au cours de leur formation. Si la granulométrie permet d'obtenir une vision globale et statistique de l'évolution en taille de ces mésocristaux, l'observation de ces mésocristaux par MEB permet de constater précisément l'évolution de leur morphologie. Cette évolution n'est manifestement pas isotrope étant donné la morphologie en coussins facettés des mésocristaux *Aq-p* obtenus au bout de 30 min de maturation. Dans la suite de ce chapitre, on parlera plutôt de maturation que de précipitation, les suivis cinétiques couvrant à la fois les périodes d'ajout des réactifs (précipitation) et de simple agitation.

Tout comme pour l'étude statistique par granulométrie, le suivi cinétique réalisé par MEB utilise les prélèvements réguliers effectués selon le protocole de synthèse de type *Aq-p* défini dans la partie 2.1.1. Ces prélèvements ont été immédiatement déposés et séchés sur des substrats de silicium afin d'éviter toute évolution des particules après le prélèvement. Les paramètres d'observation sont identiques à ceux utilisés précédemment dans l'étude de la structure mésoscopique de CuC_2O_4 .

2.3.2 Résultats de l'étude statistique

Les résultats des mesures de granulométrie par diffusion de lumière effectuées sur une durée totale de 60 min (à partir du début de la précipitation) sont représentés dans la figure 2.18. La quantité relativement faible de points reportés sur cette figure

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

traduit la difficulté de réaliser des mesures de taille sur des particules de forme anisotrope en sédimentation, surtout lorsque leur taille dépasse le micron.

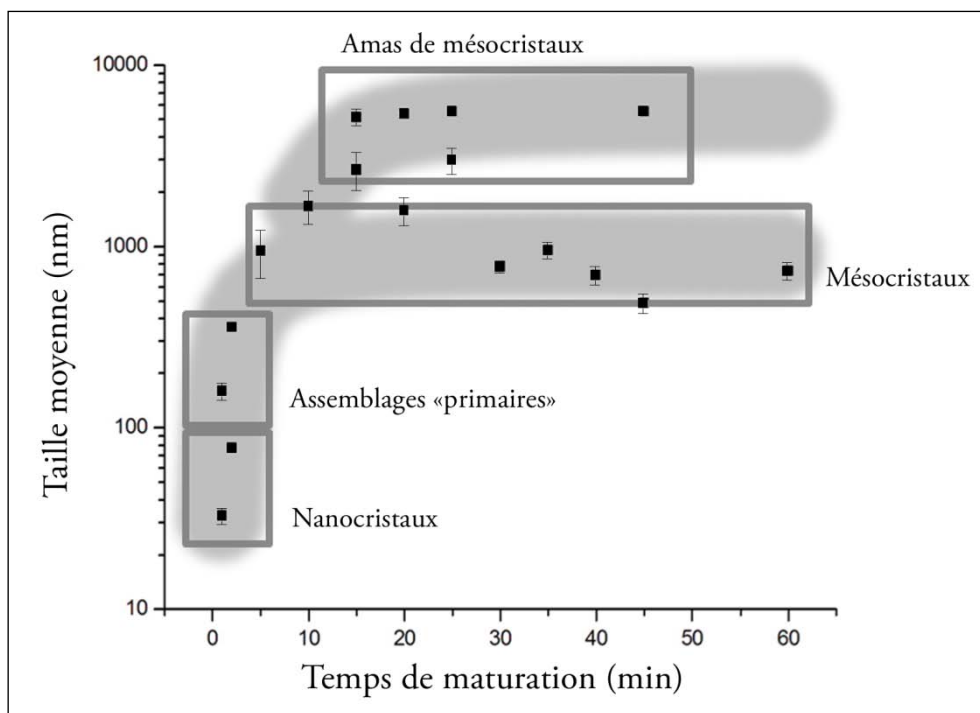


FIG. 2.18 - Évolution de la taille observée par diffusion de lumière des particules de CuC_2O_4 Aq-p (échelle logarithmique) en fonction du temps de maturation.

Entre 0 et 5 min, une augmentation rapide de la taille moyenne observée est constatée. Les deux points situés en dessous de 100 nm indiquent des dimensions compatibles avec celles des NCx observés précédemment en AFM (cf. figures 2.7 et 2.8). Les points relevés entre 100 et 400 nm indiquent des tailles trop grandes pour correspondre à des NCx individuels, mais trop faibles pour correspondre aux mésocristaux tels qu'ils sont observés dans les figures 2.4 a, 2.5 et 2.6. Il doit donc s'agir de mésocristaux en cours de formation, ou assemblages « primaires ».

C'est à partir de 5 min de maturation que les variations de dimensions se stabilisent

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

entre 500 nm et 2 μm , des tailles concordant bien avec celles observées sur les particules après 1 heure de maturation en milieu de synthèse.

Après 10 min de maturation, alors que la taille observée des mésocristaux reste globalement comprise entre 500 nm et 2 μm , une seconde famille de particules de taille croissante est détectée.

Les dimensions observées pour cette seconde famille de particules s'élèvent à près de 6 μm au bout de 20 min. Aucun mésocristal d'une telle taille n'a pu être observé par MEB précédemment. En revanche, il est très probable que les mésocristaux puissent s'associer en amas dans la solution de synthèse, comme cela a pu être observé par MEB sur des mésocristaux déposés sur un substrat (cf. figure 2.4 a). De tels amas auraient des tailles très variables en fonction du nombre de mésocristaux qui le composent. Mais de grandes dimensions impliquent inéluctablement une sédimentation rapide et donc une difficulté à détecter ces amas, d'où le faible nombre de points de mesure obtenus pour cette famille de particules.

2.3.3 Résultats du suivi cinétique

La figure 2.19 résume les observations réalisées par MEB des mésocristaux *Aq-p* en fonction du temps de maturation. Plusieurs étapes semblent apparaître dans l'évolution morphologique des mésocristaux au cours du temps de maturation.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

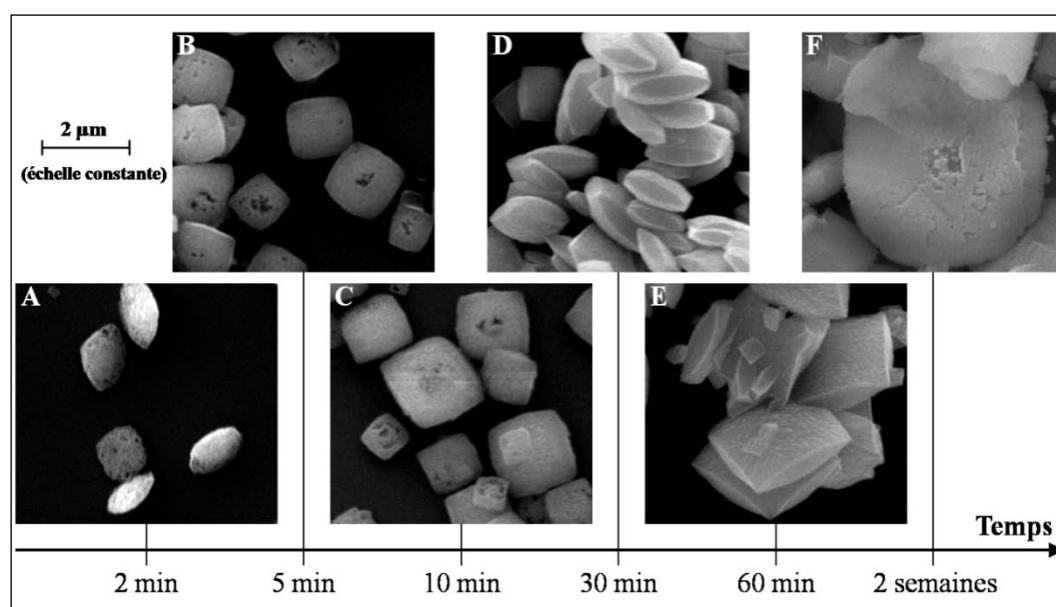


FIG. 2.19 - Suivi de la morphologie des mésocristaux de CuC_2O_4 Aq-p par MEB en fonction du temps de maturation. La barre d'échelle indiquée en haut à gauche de la figure s'applique à l'ensemble des images MEB notées de A à F.

Après 2 min de maturation (cf. figure 2.19 A), les mésocristaux sont assez peu nombreux sur le substrat et sont très peu ou pas facettés. Les 2 types de faces caractéristiques ne sont donc pas observés à ce stade. Ils présentent de nombreux trous tels que ceux détaillés dans la figure 2.6 et leur taille dépasse rarement le micron.

Après 5 min de maturation (cf. figure 2.19 B), les mésocristaux semblent avoir légèrement grandi dans toutes les directions de l'espace et sont mieux facettés. Les faces ϵ apparaissent au fur et à mesure que la dimension le long de l'axe α des mésocristaux s'accroît. De nombreux trous sont encore visibles sur les faces α , particulièrement en leurs centres.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

Après 10 min de maturation (cf. figure 2.19 C), la même évolution peut être observée, à savoir une augmentation des dimensions avec accroissement progressif des faces α et ϵ . Il est à noter que le nombre de trous observés sur les faces α a considérablement diminué. Jusqu'à ce stade, les mésocristaux se présentent relativement « séparés » les uns des autres sur le substrat de dépôt.

Après 30 min de maturation (cf. figure 2.19 D), les mésocristaux présentent la morphologie caractéristique en coussins telle qu'elle a été observée dans les figures 2.4 a et 2.5. Les faces α ne présentent quasiment plus de trous et les mésocristaux ont une taille allant jusqu'à 2 μm .

Après 60 min de maturation (cf. figure 2.19 E), la morphologie des mésocristaux devient clairement différente, ce qui traduit une étape différente dans la construction de ces assemblages. Alors que la dimension des mésocristaux reste inchangée selon l'axe α (axe perpendiculaire aux 2 faces α), les deux dimensions selon les deux axes ϵ croissent de manière égale. Les faces α conservant toujours leur courbure sphérique originelle, une extension selon les deux axes ϵ (c'est-à-dire selon le plan ϵ) implique inévitablement une régression de la superficie des 4 faces ϵ au profit des 2 faces α . Au bout de 60 min, on peut observer que cette extension aboutit à la jointure des faces α au niveau des 4 coins des mésocristaux, les coins étant les zones les plus éloignées du centre des mésocristaux. Si l'extension des mésocristaux se poursuit dans le plan

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

ϵ , cette extension ne peut plus se faire au niveau des coins, mais elle peut se prolonger au niveau des faces ϵ tant que celles-ci existent. C'est de toute évidence le mécanisme que l'on peut déduire de la comparaison des morphologies des mésocristaux obtenus après 60 min et après 2 semaines de maturation (cf. figure 2.19 F).

La morphologie des mésocristaux obtenus après 2 semaines est lenticulaire. Seules les grandes faces α opposées sont visibles alors que les faces ϵ latérales ont totalement disparu. Cette morphologie lenticulaire est effectivement obtenue à partir d'une morphologie en coussin lorsqu'une extension dans le plan ϵ est menée à son terme.

La courbure sphérique des faces α conduit une telle extension à réduire la superficie des faces ϵ au fur et à mesure que ces faces s'éloignent du centre des mésocristaux.

Une fois que les faces α se sont rejointes aux coins des mésocristaux, l'extension se poursuit perpendiculairement aux faces ϵ tant que celles-ci n'ont pas disparu. La courbure des faces α étant constante, la distance au centre d'un mésocristal donné du point de jointure des faces α doit être constante. Si l'on raisonne en 2 dimensions dans plan ϵ , cela aboutit donc à la perte de la forme carrée au profit d'une forme circulaire. Le diamètre moyen des mésocristaux à ce stade final du phénomène d'auto-assemblage est de 3 μm . En revanche, plusieurs mésocristaux apparaissent fragmentés et des fragments sans morphologie particulière sont également observés.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

Une telle fragmentation peut être expliquée par la durée d'agitation de la dispersion de CuC_2O_4 (2 semaines), toujours maintenue à 40°C . Ce phénomène doit donc être le résultat d'un équilibre instauré entre la force de cohésion des NCx assemblés en mésocristaux et les forces d'agitation thermiques et mécaniques.

2.3.4 Modèle d'auto-assemblage orienté

a. Principe d'auto-assemblage des nanocristaux à faces différenciées

Afin de pouvoir établir un modèle d'auto-assemblage permettant à la fois d'expliquer les étapes de construction des mésocristaux $Aq-p$ et les morphologies des mésocristaux $Ac-p$ et $Aq-m$, il est d'abord nécessaire de prévoir les possibilités générées par l'assemblage de quelques NCx seulement. La figure 2.20 ci-après propose un schéma des deux modes d'assemblages découlant de la rencontre de NCx parallélépipédiques ayant deux faces α opposées et quatre faces ϵ .

En prenant pour principe initial que les NCx de CuC_2O_4 s'assemblent de manière à minimiser leurs énergies interfaciales, ces NCx peuvent s'assembler soit en joignant leurs faces α (on appellera ce processus « assemblage α/α »), soit en joignant leurs faces ϵ (on appellera ce processus « assemblage ϵ/ϵ »). Ce raisonnement est analogue à celui permettant d'expliquer les différents modes d'organisation des NCx sur une surface hydrophile ou hydrophobe (cf. partie 2.2.2 b).

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

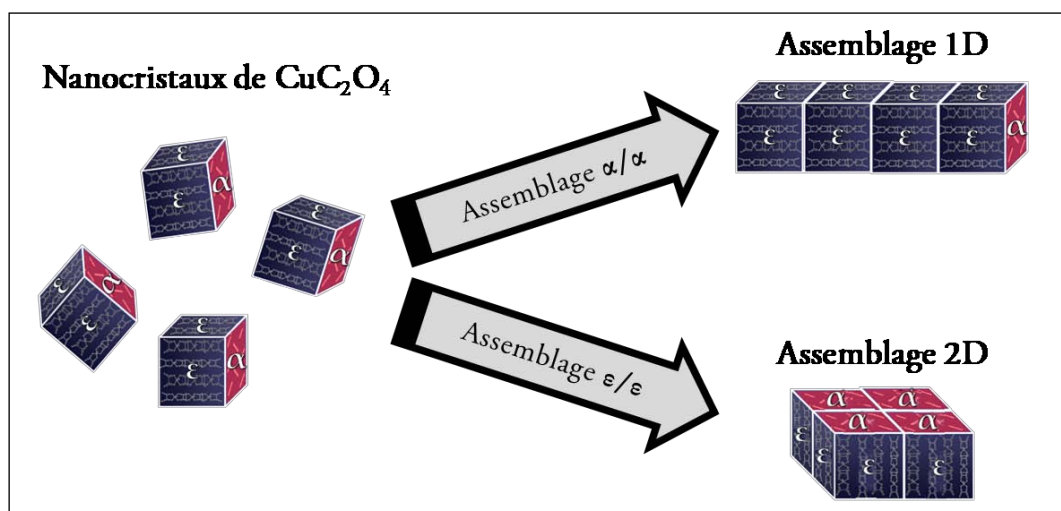


FIG. 2.20 – Schéma des modes d'assemblage de nanocristaux de Cu_2O_4 rendus possibles par leur structure anisotrope et la différenciation des faces α et ϵ qui en découle.

Il est évident que les morphologies de particules micrométriques de Cu_2O_4 observées jusqu'à présent ne sont ni purement unidimensionnelles ni purement bidimensionnelles. Les processus d'auto-assemblage menant à chaque type de morphologie observé doivent donc s'expliquer par une combinaison de ces deux modes d'assemblage.

Étant donné la différenciation des faces α (plus hydrophiles) et des faces ϵ (plus hydrophobes), il est logique de penser que le processus d'assemblage α/α sera plutôt favorisé dans un environnement hydrophobe alors que le processus d'assemblage ϵ/ϵ sera favorisé dans un environnement hydrophile. Cette affirmation peut d'ailleurs se justifier expérimentalement par analogie avec les observations effectuées précédemment lors du dépôt de NCx de Cu_2O_4 sur un substrat hydrophile et un substrat hydrophobe (cf. partie 2.2.2 b). Par conséquent, le caractère hydrophile ou

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

hydrophobe de l'environnement de l'auto-assemblage doit être un paramètre déterminant de la mise en compétition des processus d'assemblage α/α et d'assemblage ϵ/ϵ .

Par ailleurs, la différence de polarité existant entre les faces α et ϵ devant être assez faible, l'adoption par ces NCx de l'arrangement le plus stable (d'un point de vue thermodynamique) ne peut être effective que si la cinétique d'auto-assemblage est suffisamment lente. La cinétique de cristallisation de CuC_2O_4 détermine la concentration en nombre de NCx dans le volume de synthèse, donc la distance moyenne les séparant et ainsi la cinétique de leur auto-assemblage. Par conséquent, la cinétique de cristallisation de CuC_2O_4 doit également constituer un paramètre important dans la compétition entre le processus d'assemblage α/α et le processus d'assemblage ϵ/ϵ .

En résumé :

- le mécanisme d'auto-assemblage des NCx de CuC_2O_4 expliquant les morphologies obtenues pour les différents types de synthèse doit être fondé sur la compétition entre les processus d'assemblage α/α et d'assemblage ϵ/ϵ .
- l'hydrophobicité du solvant de synthèse et la cinétique de cristallisation de CuC_2O_4 doivent déterminer les contributions relatives des processus d'assemblage α/α et d'assemblage ϵ/ϵ dans le mécanisme d'auto-assemblage.

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

b. Mécanisme d'auto-assemblage tridimensionnel (CuC_2O_4 Aq-p)

L'étude cinétique menée précédemment a clairement démontré que le mécanisme d'auto-assemblage des NCx de CuC_2O_4 Aq-p n'est pas un mécanisme continu dirigé par un processus unique. En effet, ce mécanisme se compose de plusieurs étapes distinctes, délimitées dans le temps et ayant chacune leur cinétique propre. La figure 2.21 ci-dessous schématise le modèle de construction des mésocristaux de CuC_2O_4 Aq-p proposé sous la forme d'un mécanisme en 4 étapes.

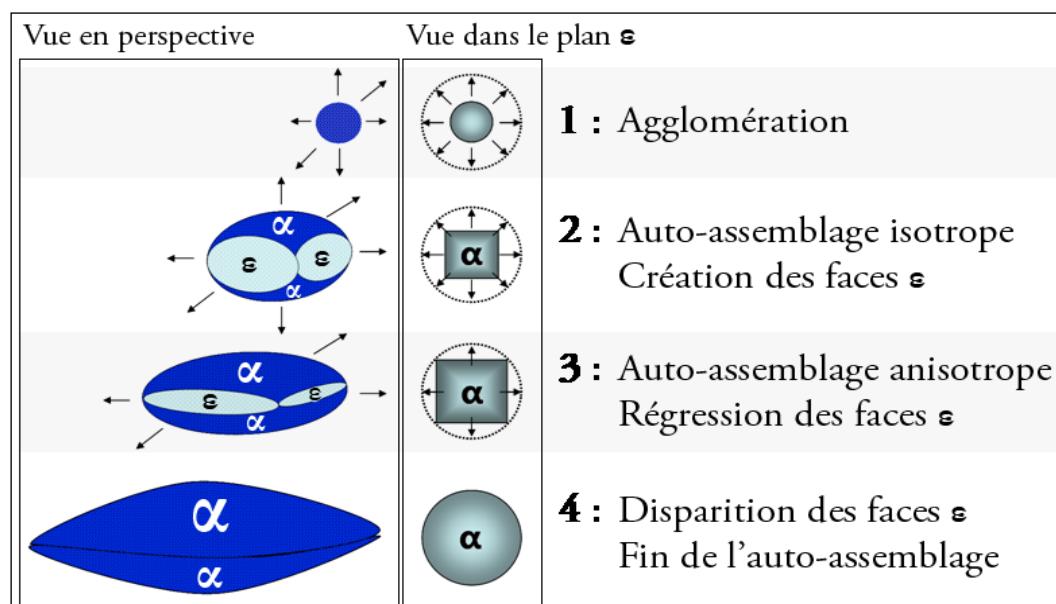


FIG. 2.21 - Représentation schématique du modèle d'auto-assemblage de CuC_2O_4 Aq-p.

La première étape de construction est définie par l'agglomération désordonnée des premiers NCx en agglomérats primaires. Le désordre qui caractérise cette première étape est en accord avec le modèle « cœur - coquille » précédemment proposé par Soare *et al.* [3].

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

La deuxième étape est marquée par l'apparition de la notion d'ordre dans l'assemblage des NCx. Cet ordre se traduit par l'apparition des faces α et ϵ . La croissance des assemblages peut être considérée comme spatialement isotrope lors de cette étape, cette croissance s'effectuant sans privilégier de direction particulière. Par conséquent, cette étape se caractérise à la fois par le processus d'assemblage α/α et par le processus d'assemblage ϵ/ϵ . À l'issue de cette deuxième étape, les mésocristaux ont une morphologie en coussins.

La troisième étape est marquée par l'apparition d'un mode de croissance spatialement anisotrope. En effet, l'auto-assemblage des NCx supplémentaires ne se produit plus que selon les faces ϵ . Les mésocristaux voient donc leur croissance stoppée selon l'axe α alors qu'elle se poursuit selon le plan ϵ . Cette étape se caractérise donc uniquement par le processus d'assemblage ϵ/ϵ . Ce type de croissance implique une régression des faces ϵ due à la courbure sphérique des faces α . On peut définir la fin de la troisième étape par la jointure des 2 faces α au niveau des 4 coins des mésocristaux.

La quatrième et dernière étape n'est en réalité que le prolongement de la troisième étape selon un mode d'assemblage identique. Il est tout de même justifié de la différencier de la troisième étape par la perte de la morphologie en coussins des mésocristaux. En effet, lors de la troisième étape, la croissance des mésocristaux était

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

globalement spatialement anisotrope, mais isotrope dans le plan ϵ . À partir de la quatrième étape, les faces α se rejoignent dans les zones les plus éloignées du centre de chaque mésocristal. Il s'agit tout d'abord des 4 coins, puis progressivement le long des faces ϵ , en partant des coins et en allant vers le centre de ces faces. Cette dernière étape possède la cinétique la plus lente et se termine lorsque les faces α se sont rejointes sur tout le pourtour des mésocristaux et que toutes les faces ϵ ont donc disparu. La morphologie finale des mésocristaux est lenticulaire et résulte de la perte des faces ϵ .

La coexistence initiale des processus d'assemblage α/α et d'assemblage ϵ/ϵ est rapidement remplacée par une prédominance du processus d'assemblage ϵ/ϵ . En effet, au début de la construction des mésocristaux, la cinétique de cristallisation des NCx (et donc d'auto-assemblage) est très rapide étant donné la sursaturation en CuC_2O_4 de la solution de synthèse due à l'ajout des réactifs. Par conséquent, l'auto-assemblage n'est pas sensible à l'hydrophobicité du solvant et aucun des deux processus d'assemblage ne sera privilégié. Lorsque cette cinétique devient suffisamment lente, la sélection du mode d'assemblage le plus stable (ici l'assemblage ϵ/ϵ) se fait en fonction de l'hydrophobicité du milieu de la synthèse (ici l'eau). Cet assemblage se termine lorsque la surface d'adsorption disponible (les faces ϵ des mésocristaux) devient trop faible (jointure des faces α des mésocristaux).

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

*c. Effet du solvant de synthèse (CuC_2O_4 *Ac-p*)*

Aucun suivi cinétique de la construction des mésocristaux *Ac-p* n'a été réalisé étant donné que la cristallisation et donc l'auto-assemblage des NCx de CuC_2O_4 peuvent être considérés comme instantanés dans l'acétone. Malgré cela, le mécanisme fondé sur la compétition des processus d'assemblage α/α et d'assemblage ε/ε peut aisément être déduit de la morphologie finale des particules observées par MEB (cf. figure 2.4.b, partie 2.2.2 a).

Il a précédemment été montré (cf. partie 2.2.2) que les particules micrométriques en bâtonnets de CuC_2O_4 *Ac-p* sont des fagots de NCx eux-mêmes en forme de bâtonnets. Ces nano-bâtonnets résultant d'une croissance cristalline par maximisation des faces ε , il est possible d'affirmer que les faces ε des mésocristaux micrométriques *Ac-p* correspondent à leurs faces allongées et les faces α à leurs extrémités.

Le facteur de forme élevé des mésocristaux *Ac-p* (bâtonnets) permet également de dire que le processus d'assemblage α/α (1D) a été globalement privilégié par rapport au processus d'assemblage ε/ε (2D). Cela s'explique aisément par le caractère hydrophobe du milieu de synthèse (ici l'acétone). Le processus d'assemblage ε/ε n'a pourtant pas été totalement inactif. Si cela avait été le cas, les mésocristaux *Ac-p* auraient été des nano-fils résultant d'un unique processus d'assemblage

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

unidimensionnel. Comme dans le cas des mésocristaux $Aq-p$, une étape de coexistence des processus d'assemblage α/α et d'assemblage ε/ε se justifie par la cinétique de cristallisation extrêmement rapide des NCx de CuC_2O_4 dans l'acétone.

d. Effet de la cinétique de cristallisation (CuC_2O_4 $Aq-m$)

Malgré le manque de résultats nécessaires à l'affirmation définitive du caractère mésocristallin des particules $Aq-m$, on supposera dans cette partie que ces particules sont des mésocristaux tout comme les particules $Aq-p$ et $Ac-p$. Cette supposition est néanmoins légitime étant donné la structure cristallographique de CuC_2O_4 rendant peu probable l'obtention de monocristaux d'une telle dimension (cf. chapitre 1, partie 1.2.2).

La morphologie de plaquette des particules de CuC_2O_4 $Aq-m$ observées précédemment par MEB (cf. figure 2.4.c, partie 2.2.2 a) est radicalement opposée à celle des particules $Ac-p$. L'obtention de ces plaquette s'explique néanmoins très facilement au regard du mécanisme à présent établi pour les mésocristaux $Aq-p$ et $Ac-p$. Tout comme pour la synthèse de type $Aq-p$, la synthèse des particules $Aq-m$ est réalisée dans l'eau et le processus d'assemblage ε/ε (2D) doit donc être favorisé. Mais contrairement aux mésocristaux $Aq-p$, cette simple influence du solvant de synthèse suffit à expliquer la morphologie 2D (plaquettes) des particules $Aq-m$. Les NCx seraient donc cette fois sensibles au caractère hydrophile du milieu dès les

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

premières étapes d'assemblage. Ce phénomène s'explique par la spécificité cinétique du protocole de synthèse *Aq-m*. En effet, rappelons que la réaction de précipitation de CuC_2O_4 est cinétiquement limitée par la réaction d'oxydation du cuivre métallique utilisé comme réactif dans ce protocole. Par conséquent, quelque soit l'instant considéré lors de l'auto-assemblage des NCx de CuC_2O_4 , ceux-ci disposent toujours du temps nécessaire à adopter l'arrangement le plus stable (assemblage ϵ/ϵ 2D) au regard du caractère hydrophile du milieu (l'eau).

2.4 Conclusion

La caractérisation structurale de CuC_2O_4 a pu effectivement mener à une description « multi-échelles » de ce composé. L'orientation commune des molécules au sein de la structure cristallographique est à l'origine des propriétés d'auto-assemblage en mésocristaux. Cette orientation entraîne en effet la génération de faces différenciées en polarité au niveau des cristallites élémentaires. Les interactions faibles permettant la reconnaissance de ces faces différenciées entre les NCx sont le véritable moteur de l'auto-assemblage mésocristallin.

2.4.1 Des perspectives de contrôle à l'échelle nanométrique

Le contrôle du phénomène d'auto-assemblage au sein d'un matériau tel que CuC_2O_4 offre de vastes perspectives dans l'élaboration de structures nanométriques. Le fait que le phénomène d'auto-assemblage mésocristallin présenté par ce composé repose sur des interactions faibles permet véritablement d'envisager un tel contrôle. En effet, la modification des forces d'interactions entre particules est d'autant plus aisée que ces interactions sont faibles. Il existe plusieurs techniques permettant de modifier ces interactions, notamment dans le cas de particules en dispersion dans un milieu liquide. Ces techniques peuvent être identiques à celles qui, par exemple, permettent de contrôler la stabilité d'une dispersion nanométrique en contrôlant le

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

phénomène d'agglomération. Dans les cas simples, les dispersions de nanoparticules dans un liquide donné sont souvent constituées de particules dont les propriétés de surface sont isotropes. Le cas de NCx à faces différenciées offre une complexité supplémentaire permettant d'imaginer la possibilité de contrôler le phénomène d'assemblage selon un type de face spécifique. Si la nature des faces α et des faces ϵ est différente, il est alors légitime de penser que chaque type de face peut être modifié spécifiquement afin de modifier le mécanisme d'auto-assemblage spontané. Les observations réalisées par Jongen *et al.* [1] concernant l'effet d'un additif sur la morphologie des mésocristaux de CuC_2O_4 ont justement été interprétées comme résultant d'un phénomène d'adsorption des molécules d'additif sur les faces de type ϵ (uniquement) des NCx. L'utilisation de molécules d'additifs pourrait donc éventuellement constituer une méthode afin de contrôler le mécanisme d'auto-assemblage des NCx de CuC_2O_4 .

2.4.2 Assemblage auto-organisé de nanocristaux d'oxalate de cuivre (*Journal of Physical Chemistry C*)

L'article qui suit détaille les principaux résultats de l'étude de la structure mésoscopique et des propriétés d'auto-assemblage de CuC_2O_4 . Ces résultats ne concernent néanmoins que les échantillons obtenus par précipitation directe dans l'eau (*Aq-p*) et dans l'acétone (*Ac-p*). Quelques résultats concernant l'effet d'additifs

2. L'oxalate de cuivre : synthèse et caractéristiques structurales

sur les nanostructures de CuC_2O_4 sont également présentés dans cet article et seront repris dans le chapitre suivant dédié à l'étude de ces effets.

Self-Organized Assembly of Copper Oxalate Nanocrystals

Julien Romann,^{†,‡} Virginie Chevallier,^{†,‡} Alexandre Merlen,^{†,‡} and Jean-Christophe Valmalette^{*,†,‡}

Université Sud Toulon-Var, IM2NP, and CNRS, IM2NP (UMR 6242) Bâtiment R, BP 20132, F-83957 La Garde Cedex, France

Received: June 17, 2008; Revised Manuscript Received: January 8, 2009

Copper oxalate has been precipitated in water and acetone. Raman spectroscopy is performed to validate the chemical composition of the obtained powders. Aqueous precipitation has led to micrometer-scaled agglomerates, whereas acetone precipitation has led to nanorods showing a two-dimensional (2D) self-organization when deposited on a Si substrate. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) show an anisotropic structure of the agglomerates with two kinds of faces. Nanoplatelets with self-assembly abilities are also detected in the copper oxalate aqueous suspension. These observations reveal a supracrystalline self-assembly process leading to micrometer-scaled three-dimensional (3D) superstructures. AFM measurements on nanoplatelets and nanorods are correlated to X-ray diffraction results. A kinetic study carried out by SEM highlights four main steps in the 3D self-assembly process. Each step corresponds to a specific assembly speed ratio between the two directions that define the superstructures. Additives like hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and glycerin modify this speed ratio and therefore allow the shape of the supracrystals to be controlled.

Introduction

The synthesis of nanostructures by simple experimental methods has become a major goal for many scientists and industries. This area of research mainly focuses on structures ranging from a few nanometers (nm) to a hundred micrometers (μm), where conventional means of manipulation and chemical methods are poorly adapted. One of the primary interests in a nanometer-scaled organized structure is the possibility of obtaining collective properties that differ from both the individual particles and the bulk. Concerning optical properties, plasmon shift phenomena on silver nanoparticles (NPs) have been observed in the case of 2D and 3D superlattice organizations.¹ Concerning magnetic properties, changes in the hysteresis magnetization loop of cobalt nanocrystals could be attributed to a 2D superlattice arrangement.² New electrical properties have also been obtained on solids structured with metal nanocrystals.³ These observations highlight new paths to create unusual properties by designing composite structures.

A few strategies built up to organize nano-objects have been yet considered. Studies by the Whitesides group have shown that mesoscale organized structures and molecules could present similar behaviors, mainly based on capillary bonds.^{4–7} Furthermore, original methods using surfactant-assisted self-assembly of NPs to obtain highly organized nanostructures have been reviewed.⁸ All of these results suggest that weak interactions can be used to design mesoscale objects. Indeed, these interactions offer some reversible properties, like the “assembly–disassembly” process, and provide a flexibility that is necessary to obtain a high diversity of possible patterns.

A promising way to design nanostructures and create mesoscale patterns is being explored through divalent transition metals oxalate species ($\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$), often synthesized by

a simple aqueous precipitation. Several studies have shown some particular properties in cobalt oxalate microparticles (MPs), which can be obtained as nodules, nanorods, or needles in the presence of a surfactant.^{9–11} Other MPs with controllable shapes could also be observed with zinc oxalate in the presence of polyethylene glycol (PEG),¹² as well as copper oxalate in the presence of PEG¹³ and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC).¹⁴ For this last compound, an interesting phenomenon could be underlined. In the presence of HPMC, the geometry of copper oxalate MPs varies continuously between two limiting shapes: square rods and lenses. The obtained geometry is a function of the surfactant concentration as well as kinetic parameters such as the aging time of the particles in their synthesis suspension. Micrometer-scaled copper oxalate particles shaped as cushions, cubes, square rods, and finally thin cylindrical rods have been observed as the concentration of HPMC increases.¹⁴ Other experiments realized without any surfactant have shown MPs shapes changing from cushion to a lens-like geometry as a function of the reaction time.¹⁵ Finally, a particular etching process could be observed on these MPs in the presence of PEG.¹⁶ An organized structure of NPs has already been deduced from electron diffraction realized on these MPs,¹⁴ but no disassembled NPs could be observed yet to definitely validate this structure. Moreover, the mechanism that would create such assemblies still needs to be elucidated.¹⁴

This work first focuses on the detailed aspect of copper oxalate MPs by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) to confirm or invalidate a possible supracrystalline nanostructure. X-ray diffraction (XRD) is then correlated with the AFM measures to highlight the influence of the solvent used in the copper oxalate synthesis. The behavior of the MPs is finally studied by SEM to deduce the mechanism that guides their assembly.

* Corresponding author. E-mail: valmalette@univ-tln.fr.

[†] Université Sud Toulon-Var.

[‡] CNRS.

Experimental Section

Copper oxalate ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with $0 \leq n < 1$) was precipitated in two distinct conditions: in water using copper nitrate dihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and sodium oxalate ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) aqueous solutions and in acetone using copper nitrate dihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) solutions.

The aqueous precipitation of copper oxalate was carried out by adding the two reactant solutions (4×10^{-2} mol/L of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, respectively) to a copper oxalate saturated solution (2.22×10^{-4} mol/L of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). All of these solutions were adjusted to pH = 5 using HNO_3 and NaOH . The precipitation was realized without additive to obtain "reference" copper oxalate (Aq-R), but also with 125 g/L of glycerin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (Aq-Gly) and with 10 g/L of HPMC $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)(\text{OC}_3\text{H}_7)$ (Aq-HP). The obtained suspensions were kept under permanent stirring, and the temperature was regulated to 40 °C for different aging times. Copper oxalate aqueous suspensions were then vacuum filtered through a 0.1 μm membrane. The final powders were dried at 80 °C for 12 h, then washed with ethanol, and finally filtered and dried again following the same process.

The same precipitation method was performed in acetone instead of water to synthesize disassembled copper oxalate NPs by decreasing the solvent polarity. No additive was used with this solvent. Solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in acetone were mixed together to obtain a colloidal suspension of copper oxalate NPs (Ac-R). The previously described filtration and drying steps were performed after the synthesis, but acetone was used instead of ethanol for the washing step.

Studies regarding the supracrystalline nature of the copper oxalate MPs and the shape of their constitutive NPs were carried out from the Aq-R powder first. This powder was sprinkled over water to create a thin layer at the air–water interface. A partially oxidized silicon substrate (featuring native SiO_2) was then coated with this copper oxalate layer by using the dip-coating process. The substrate was dried and then observed by AFM and by SEM. A deposition of a Ac-R suspension on a similar silicon substrate was also imaged by AFM. The Aq-R and Ac-R powders were analyzed by XRD just after their final drying process.

The self-assembly process that leads to the Aq-R MPs was studied by taking out samples of aqueous suspension after different precipitation times: 2 min, 5 min, 30 min, and 2 weeks. A few drops of these samples were dried on silicon substrates to freeze the building step of these agglomerates. The obtained surfaces were metallized by gold sputtering and observed by SEM. The shape of the Aq-R MPs at each aging time was compared to the shape of the Aq-Gly and Aq-HP MPs using SEM.

Raman spectroscopy was carried out with a Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 spectrometer at a wavelength of 514.5 nm. The aspect and morphology of the copper oxalate agglomerates were observed using a Philips XL-30 SEM at an accelerating voltage going from 15 to 20 kV. The AFM pictures have been obtained with a PSIA XE-100 AFM and a standard Si probe in the noncontact mode. XRD patterns have been obtained with a Siemens D5000 diffractometer in the Bragg–Brentano configuration. All of the measures and analyses were performed at room temperature.

Results and Discussion

1. Copper(II) Oxalate 3D-Nanostructures. Raman analysis was performed on copper oxalate powders and is represented by the spectrum pictured in Figure 1. The identification of the

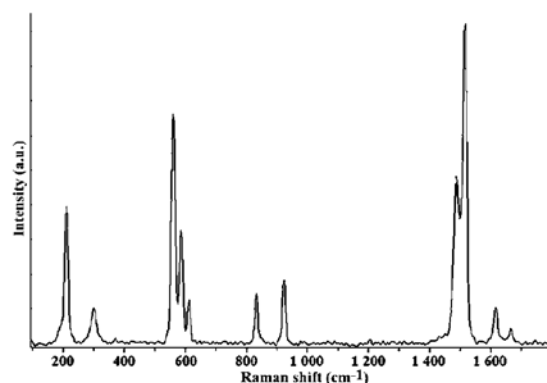


Figure 1. Raman spectrum of Aq-R copper oxalate ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Raman modes according to previous Raman studies^{17,18} leads to copper oxalate without ambiguity. However, the bands observed at 1488 and 1517 cm^{-1} and assigned to CO stretching modes^{17,18} unexpectedly appear more closely consistent with the spectrum of the natural copper oxalate (1489 and 1514 cm^{-1} , respectively)¹⁷ than with the one of the previously studied synthesized copper oxalate (1495 and 1526 cm^{-1}).¹⁸ Natural copper oxalate, best known as moolooite, is yet considered as anhydrous, whereas synthesized copper oxalate is generally considered as a hydrated compound. A water content of $n \cdot \text{H}_2\text{O}$ per unit of CuC_2O_4 with $0 \leq n < 1$ is frequently claimed,^{14,16,19} and the zeolitic nature of this water has been recently suggested.¹⁹ No vibrational differences were observed between the Aq-R powder and the copper oxalate samples synthesized with additives.

The Aq-R MPs were then observed by SEM and by AFM (Figure 2). These MPs have a cushion-like geometry with a square base and six distinct faces. Two faces (α -faces) seem quite different from the four others (ε -faces). These two opposite α -faces have a rough surface and a radial curvature that can be explained by the geometry of the MPs, which are thicker in the middle of the square α -faces and thinner near the borders of the α -faces. This bulged geometry may indicate a radial anisotropy that is parallel to the α -faces. The four ε -faces, which have a flat profile, appear much smoother than the α -faces. A columnar structure can be observed by AFM on these faces perpendicularly to the α -faces. The α -faces and the ε -faces are positioned the same way for all of the observed MPs. The presence of these two different kinds of faces and the columnar patterns of the ε -faces seems to be an external sign of an orientation phenomenon that defines the internal structure of these copper oxalate MPs.

A detailed observation of the α -faces by SEM shows parallelepipedic holes for some of the copper oxalate MPs (Figure 3). These holes are suggestive of an incomplete agglomeration process, which means agglomerates with missing primary NPs. This also supports the already observed polycrystalline structure of the copper oxalate MPs.^{14–16} The smallest measured dimension defining the holes is about 25 nm. The geometric shape of the holes, showing 90° angles and parallel faces, supports the model of parallelepipedic copper oxalate primary NPs predicted in previous studies.^{14,15} This geometry also seems coherent with the square cushion-like shape of the agglomerates (MPs).

In Figure 4 is illustrated a SEM observation of Aq-R deposited on a cleaned oxidized silicon substrate. Two kinds of objects can be observed. The copper oxalate agglomerates are easily identified with their typical micronic size. This SEM

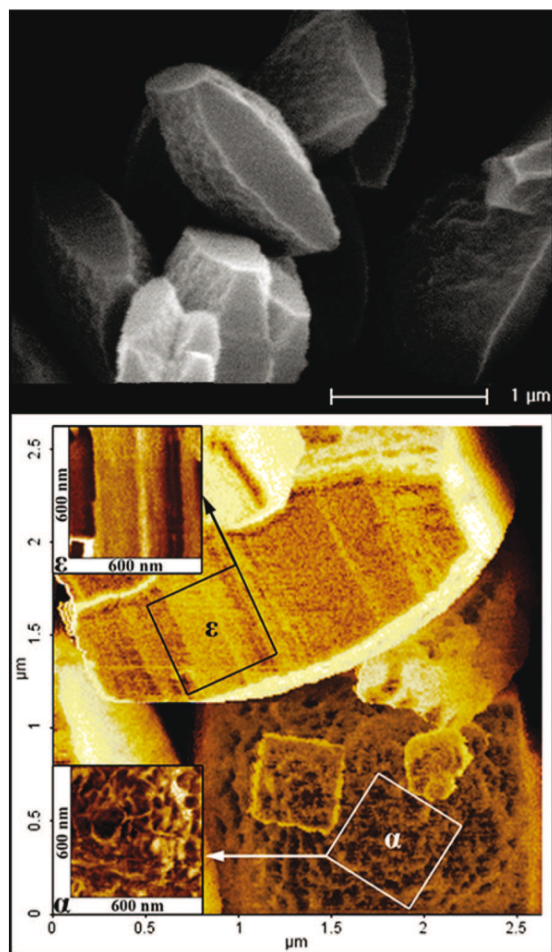


Figure 2. SEM (top) and AFM (bottom) micrographs of Aq-R copper oxalate agglomerates. The main AFM image has been obtained from the product of the topography and the phase data of the scanned area. The detailed AFM images of the α - and ϵ -faces have been obtained from the phase data only.

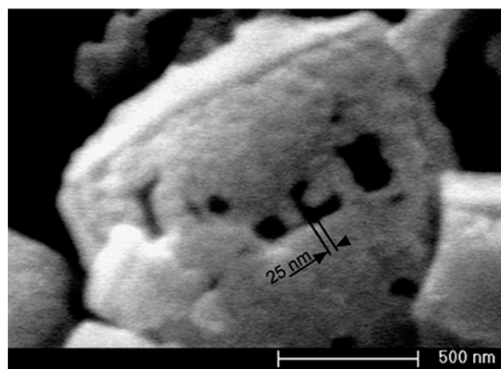


Figure 3. SEM micrograph detail of an Aq-R copper oxalate agglomerate.

micrograph has been rendered with emphasized contrast to highlight a dense layer that appears in the bottom right section of the picture. This layer seems quite thin as the agglomerates that are surrounded by this layer can still be easily observed. The shape of the layer suggests a spreading process that would take place during the copper oxalate deposition.

The Aq-R thin layer is then compared by AFM to an Ac-R layer deposited on the same substrate (Figure 5). The upper AFM images show the border between the Aq-R layer and the

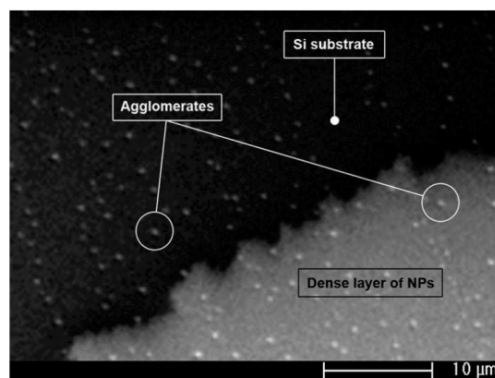


Figure 4. SEM micrograph of Aq-R copper oxalate agglomerates with a dense layer of nanoparticles.

substrate. Two kinds of areas can be observed in this layer of NPs. The left area shows oriented nanoplatelets, and the right area shows slightly elongated NPs at a higher height. The vertical step that constitutes the limit between these two regions suggests that the NPs in the right area could also be nanoplatelets but oriented perpendicularly to the nanoplatelets in the left area. These nanoplatelets are about 110 nm long and have a thickness of 6 nm. The lower AFM micrographs show a dense layer of Ac-R NPs. These NPs appear to be nanorods that also present an orientation phenomenon. The maximum angular dispersion of the nanorods is about 24° for the whole pictured area. This low angular value confirms the preferential orientation that guides the Ac-R NPs arrangement. The lateral dimensions of these nanorods measure approximately 30 nm. It seems probable that larger nanorods correspond to the oriented agglomeration of several single nanorods. Both kinds of copper oxalate NPs in this figure clearly show an oriented self-assembly ability that has to take place during the drying step of the Si substrates.

The AFM results can be correlated to the two XRD patterns taken from the same Ac-R nanorods (Figure 6a) and Aq-R agglomerates of nanoplatelets (Figure 6b) powders. These patterns show the same copper oxalate phase, but with much broader peaks for the nanorods. The Aq-R pattern, which shows thinner and consequently better resolved peaks, has been indexed using the JCPDS no. 21-297. The mean crystallites dimensions for the two samples are estimated with the Scherrer formula using the peak broadening for the (110), the (020), and the (111) reflections. The instrumental contribution to the peak broadening was previously removed using a standard yttrium iron garnet sample. The obtained mean sizes of the Aq-R nanoplatelets and the Ac-R nanorods are, respectively, 93 and 8 nm along the (110) normal direction, 20 and 7 nm along the (020) normal direction, and 45 and 12 nm along the (111) normal direction. These estimated values appear to be slightly lower than the AFM measured dimensions. This difference can be explained with two concurrent effects. First, AFM measurements tend to overestimate the NPs size due to the sample–probe convolution, which is a typical AFM artifact. Second, the Scherrer formula only gives semiquantitative values that underestimate the crystallites sizes due to the possible contributions of microdeformations and stacking faults to the peak broadening, which are neglected in this method.

These observations all suggest the supracrystalline nature of the Aq-R copper oxalate agglomerates. The ribbon-like molecular structure of copper oxalate and the common orientation of the copper oxalate ribbons^{14–19} are clearly suggestive of an anisotropic structure of the copper oxalate nanocrystals, which

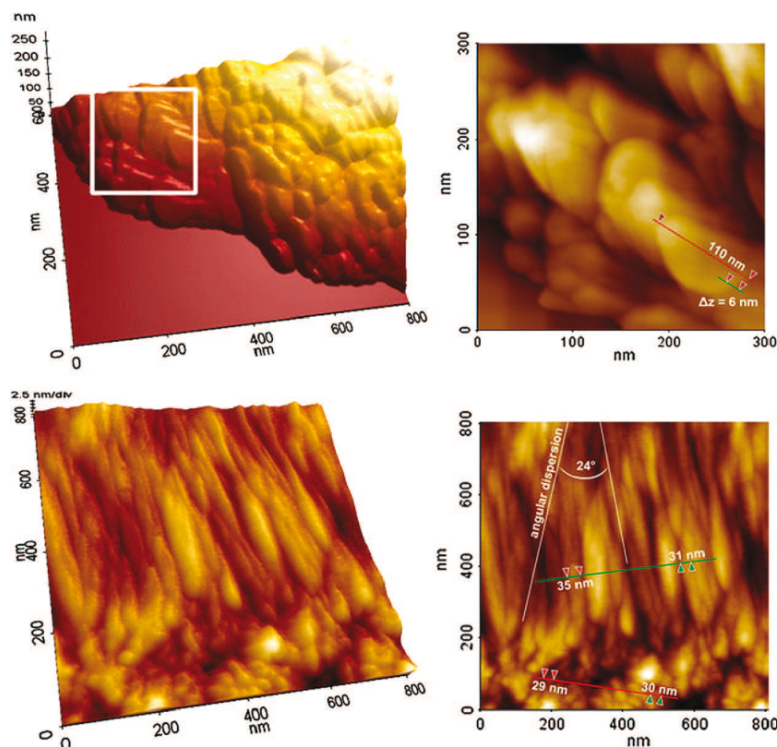


Figure 5. AFM micrographs of copper oxalate nanocrystals prepared in water (top) and in acetone (bottom).

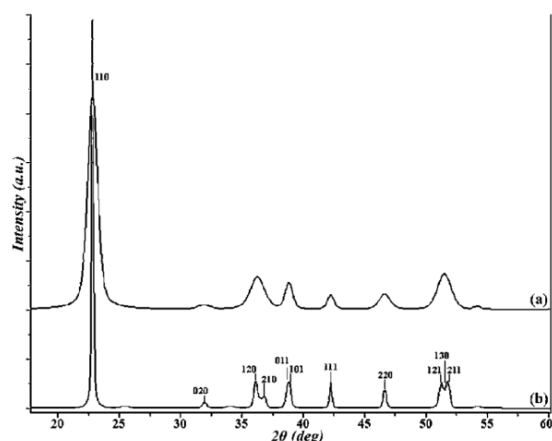


Figure 6. X-ray diffraction patterns of copper oxalate prepared in acetone (a) and in water (b).

would consequently feature two kinds of faces (α and ϵ). The self-assembly process has to result from this anisotropic structure as it occurs along the nanocrystals' ϵ -faces by recreating the inter-ribbons weak interactions. This process would explain why the copper oxalate agglomerates also have α -faces (composed by the α -faces of the external nanocrystals) and ϵ -faces (composed by the ϵ -faces of the external nanocrystals) at a higher scale. Moreover, the geometric aspect of the nanoholes observed on the micronic α -faces strongly supports the nanocrystalline structure of the copper oxalate MPs. These MPs would consequently be 3D superstructures of oriented nanocrystals. In what follows, we will assume this structure. The effect of the solvent on the shape of the nanocrystals also supports their anisotropic structure. The suggestion of two hydrophilic α -faces and four hydrophobic ϵ -faces is clearly consistent with a crystallization process that favors α -faces in water (nanoplatelets) and a crystallization process that favors ϵ -faces in acetone (nanorods).

2. Nanocrystal Self-Assembly Mechanism. The SEM pictures in Figure 7 show the main steps of spontaneous self-assembly that occur in the Aq-R suspension to create the micrometer-sized supracrystals. The primary nanocrystals aggregate in rough secondary particles with round corners and two α -faces after 2 min of precipitation. These agglomerates have an average lateral dimension of about 1 μm , and many holes can be observed (Figure 7A).

After 5 min of synthesis, the square shape of the agglomerates is better defined, and the MPs have grown slightly along all directions. Four ϵ -faces appear perpendicularly to each side of the square base as the supracrystals thickness increases (Figure 7B).

The next step of assembly clearly appears after 30 min, when supracrystals stop growing along the direction that is perpendicular to the α -faces (α - α direction), but continue to extend along the two other directions (ϵ - ϵ directions). This shows an assembly process where primary nanocrystals assemble preferentially along the ϵ -faces. The primary nanocrystals of this behavior is a radial extension in area of the α -faces with a concomitant reduction in area of the ϵ -faces. At this stage, the holes on the α -faces have disappeared (Figure 7D).

The final step of assembly is observed after an aging time of 2 weeks. The α -faces extension process initiated after 30 min ends with the total disappearance of the ϵ -faces. The obtained MPs have a circular shape, and most supracrystals seem to be broken as several smaller shapeless particles can be observed. The circular shape is explained by two factors: the radial extension of the α -faces and the curved profile of the α -faces. The growth of the α -faces stops at the corners first, where the two opposite α -faces first meet. The square shape is then lost as the α -faces continue to grow out until these two faces meet at all edges, resulting in a circular shape of the supracrystals. The maximum diameter is about 4 μm (Figure 7F).

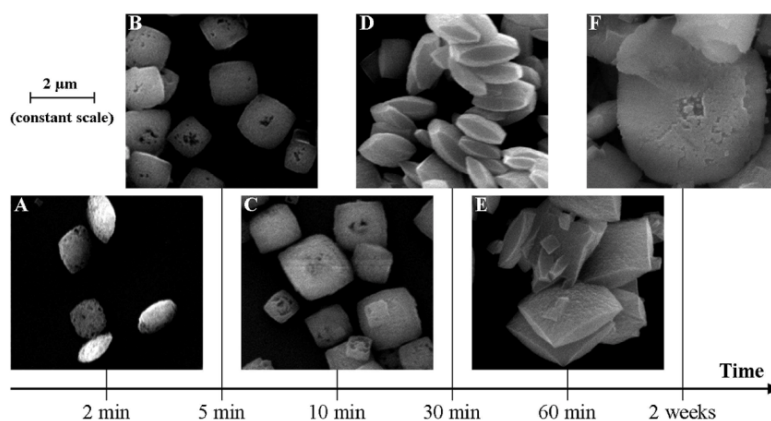


Figure 7. SEM micrographs of Aq-R copper oxalate supracrystals after different precipitation times: 2 min (A), 5 min (B), 10 min (C), 30 min (D), 60 min (E), and 2 weeks (F).

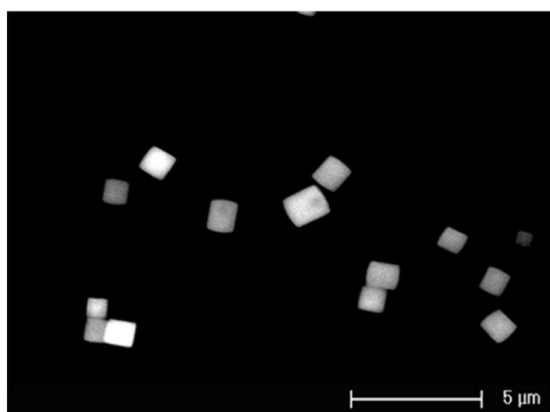


Figure 8. SEM micrograph of Aq-HP copper oxalate supracrystals precipitated in water with HPMC.

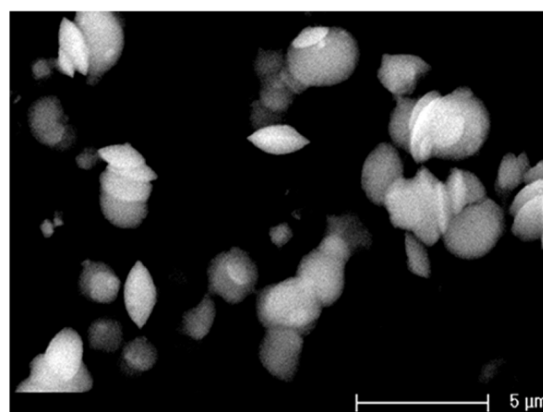


Figure 9. SEM micrograph of Aq-Gly copper oxalate supracrystals precipitated in water with glycerin.

The spontaneous self-assembly process that takes place during the copper oxalate aqueous precipitation can be summed up with the following four steps: fast agglomeration of the primary nanocrystals into bulged particles with two α -faces (step 1), growth of the bulged squares in all directions and creation of the four ε -faces (step 2), slow growth of the supracrystals exclusively along the two α -faces that results when the four ε -faces stop growing (step 3), and loss of the square shape and transition to a final circular shape with the disappearance of the ε -faces (step 4). This step-by-step mechanism seems to be very similar to the anisotropic self-assembly process that has been proposed for cobalt oxalate.¹¹ The fast kinetic of step 1 and the radial agglomeration process with the creation of the ε -faces in step 2 may point out a core-shell structure of the copper oxalate final supracrystals, as was already suggested.¹⁵ This mechanism matches with the previously proposed supracrystalline 3D-superstructure built from the self-assembly process of primary nanocrystals.

The Aq-HP supracrystals are examined by SEM in Figure 8. The MPs have been deposited after a precipitation time of 24 h. The shape ratio of these supracrystals is different from that of the Aq-R supracrystals after the same precipitation time. The two α -faces are still identifiable with their typical curvature, but the four ε -faces are much larger than in the Aq-R MPs. These larger ε -faces result from shorter lateral dimensions in the ε - ε directions. The extension of the α -faces and the reduction of the ε -faces do not seem to occur as in the Aq-R supracrystals. As HPMC was already detected by FTIR in the same kind of sample after drying,¹⁴

it seems probable that this cellulose derivative induces an assembly process that occurs preferentially along the α - α direction by stopping growth of the supracrystals before step 3. This phenomenon can be explained by a steric effect of HPMC that would adsorb preferentially on ε -faces as proposed by Jongen et al.¹⁴

Supracrystals synthesized in the presence of glycerin (Aq-Gly) are pictured in Figure 9 using SEM. These MPs are observed after an aging time of 24 h and seem to have the same circular and bulged shape as the Aq-R supracrystals after 2 weeks of precipitation (Figure 7F). Only the α -faces are visible, and the ε -faces are limited to the edge of the MPs. The detailed observation of these Aq-Gly supracrystals reveals a maximum diameter of about 2 μ m, which is only one-half of the maximum diameter of the Aq-R supracrystals after 2 weeks of precipitation. The second visible difference is the curvature radius of the α -faces. The α -faces of the Aq-Gly supracrystals are more bulged than those of the Aq-R supracrystals. This difference is explained by the identical thickness of both types of supracrystals, which have different lateral dimensions. Indeed, all of the observed copper oxalate supracrystals seem to have a maximum thickness of about 1 μ m along the α - α axis. In this case, such geometry could be obtained with a higher assembly speed in the ε - ε directions than for the Aq-R supracrystals. As HPMC, glycerin seems to have an influence on the relative assembly kinetics between the α - α direction and the ε - ε directions.

Figure 10 summarizes the precipitation time, the additives, and the solvent influences on the self-assembly processes

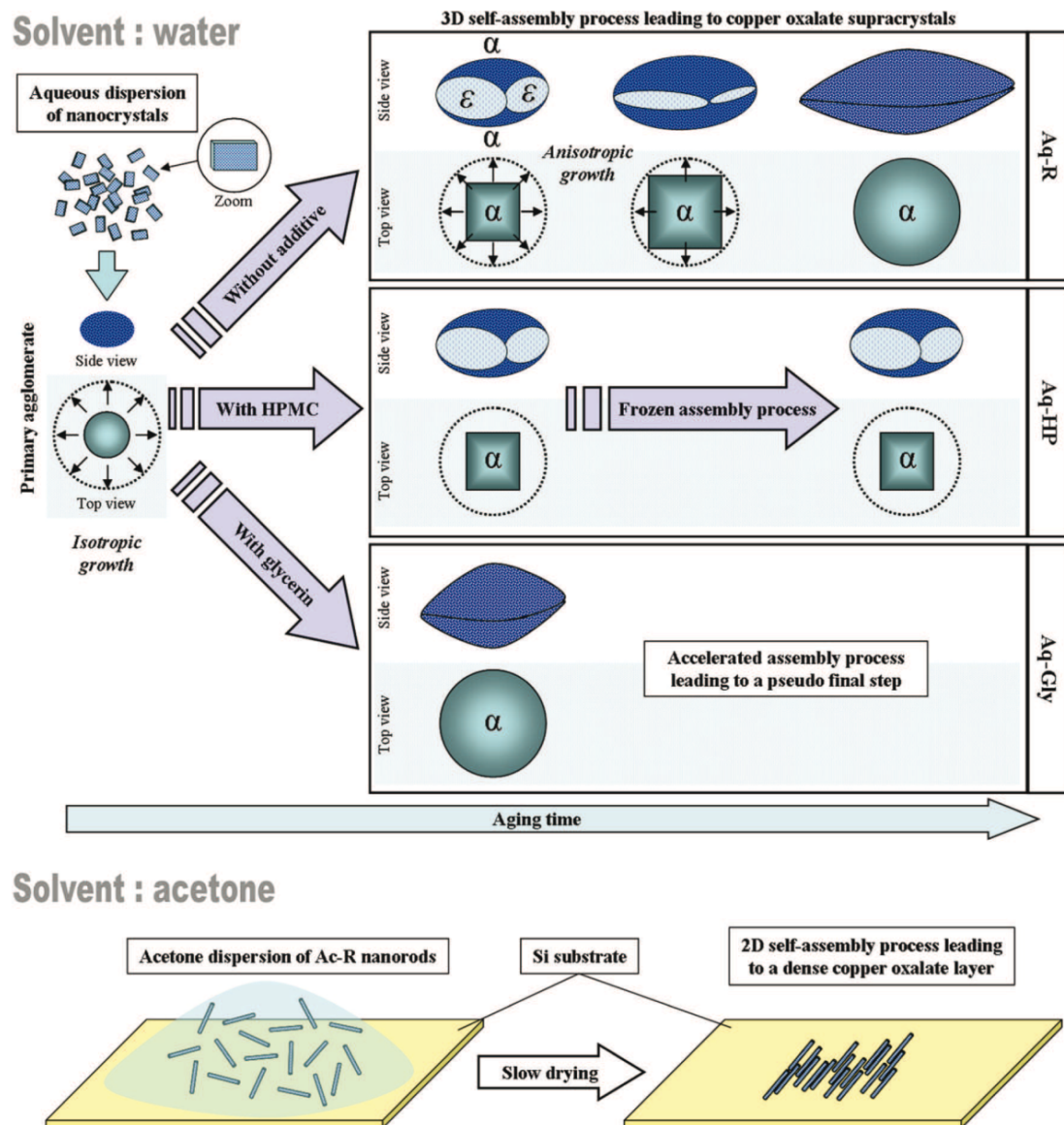


Figure 10. Schematic description of the time, additives, and solvent influences on the self-assembly of copper oxalate nanocrystals.

leading to the observed 2D and 3D superstructures. This figure first shows the four steps described in the previous SEM study as well as the strong kinetic effects of HPMC and glycerin on the 3D self-assembly process that takes place in water. The orientation process that takes place in an acetone suspension of Ac-R nanorods during the drying step is also represented.

Conclusions

Copper oxalate MPs appear to be supracrystals, that is to say, agglomerates of nanocrystals that share a common orientation. The anisotropic shape and properties of these nanocrystals induce 2D and 3D organization phenomena when the nanocrystals are deposited on a substrate or kept in aqueous suspension. Different morphologies and spontaneous organizations of nanocrystals can be obtained when varying the solvent used for their synthesis. The assembly process that guides the building of the supracrystals seems to occur in four main steps corresponding to specific assembly speeds along the α – α and ε – ε directions. The kinetic

parameters of the assembly processes that occur along the α – α and ε – ε directions can be selectively controlled using some additives. These properties may be a sign of the possibility to organize copper oxalate NPs on two different dimensions: by creating chosen 2D patterns of nanocrystals on substrates, or by better controlling the 3D self-assembly of the nanocrystals to obtain calibrated superstructures.

References and Notes

- (1) Pileni, M.-P. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 965–978.
- (2) Legrand, J.; Petit, C.; Bazin, D.; Pileni, M. P. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *164*, 186–192.
- (3) Quinn, A. J.; Redmond, G. *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33*, 263–277.
- (4) Bowden, N. B.; Weck, M.; Choi, I. S.; Whitesides, G. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 231–238.
- (5) Clark, T. D.; Ferrigno, R.; Tien, J.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5419–5426.
- (6) Choi, I. S.; Bowden, N. B.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1754–1755.
- (7) Oliver, S. R. J.; Clark, T. D.; Bowden, N. B.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8119–8120.

- (8) Colfen, H.; Mann, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2350–2365, 21.
- (9) Cao, Y.-L.; Jia, D.-Z.; Liu, L.; Xiao, D.-Q.; Xin, X.-Q. *Acta Chim. Sin.* **2005**, *63*, 175–178, 2.
- (10) Karis, T. E.; Guo, X.-C.; Marchon, B.; Raman, V.; Hsiao, Y.-L. *IEEE Trans. Magn.* **2006**, *42*, 2507–2509.
- (11) Pujol, O.; Bowen, P.; Stadelmann, P. A.; Hofmann, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13128–13136.
- (12) Cao, Y.-L.; Liu, L.; Jia, D.-Z.; Xin, X.-Q. *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 539–542.
- (13) Cao, Y.-L.; Jia, D.-Z.; Liu, L.; Xiao, D.-Q.; Xin, X.-Q. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2005**, *21*, 134–136.
- (14) Jongen, N.; Bowen, P.; Lemaître, J.; Valmalette, J.-C.; Hofmann, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *226*, 189–198.
- (15) Soare, L. C.; Bowen, P.; Lemaître, J.; Hofmann, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17763–17771.
- (16) Zhao, X.; Yu, J. *J. Cryst. Growth* **2007**, *306*, 366–372.
- (17) Frost, R. L. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *517*, 207–214.
- (18) Edwards, H. G. M.; Farrell, D. W.; Rose, S. J.; Smith, D. N. *J. Mol. Struct.* **1991**, *249*, 233–243.
- (19) Baran, E. J.; Monje, P. V. *Met. Ions Life Sci.* **2008**, *4*, 219–254.

JP805335F

Bibliographie

- [1] N. JONGEN, P. BOWEN, J. LEMAITRE, J.-C. VALMALETTE, H. HOFMANN, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 189–198 (2000)
- [2] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, *Physica B* **192**, 55 (1993)
- [3] L.C. SOARE, P. BOWEN, J. LEMAITRE, H. HOFMANN, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17763–17771 (2006)
- [4] H. SCHMITTLER, *Monats. Deutsch. Wissenschaften Berlin*, **10** (8), 581–604 (1968)
- [5] H. SCHMITTLER, *Crystal Res. & Technol.*, **19** (9), 1225–1230 (1984)
- [6] H. CÖLFEN, *Bio-inspired Mineralization Using Hydrophilic Polymers; Biomineralization II - Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates*, K. NAKA, Eds., *Topics in Current Chemistry* **271**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-78 (2007)
- [7] A. TURKOVIC, M. IVANDA, S. POPOVIC, A. TONEJC, M. GOTIC, P. DUBCEK, S. MUSIC, *J. Mo. Struct.* **410-411**, 271–273 (1997)
- [8] H.C. CHOI, Y.M. JUNG, S.B. KIM, *Vib. Spectrosc.* **37**, 33–38 (2005)

Chapitre 3

Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

Le chapitre précédent a mis en évidence la forte dépendance de la structure mésoscopique et cristalline de CuC_2O_4 vis-à-vis des conditions de synthèse. Cette dépendance témoigne de la flexibilité de cette structure et des possibilités de contrôle qu'elle génère. Ce chapitre a pour but de déterminer si le mécanisme d'auto-assemblage proposé précédemment peut être modifié par l'ajout d'additifs au cours de la synthèse. En effet, si la structure mésoscopique des assemblages de CuC_2O_4 dépend des propriétés de surface des NCx, un contrôle structural peut être obtenu en modifiant ces propriétés de surface. Cela peut notamment être réalisé à l'aide d'additifs, c'est-à-dire de molécules dissoutes dans le milieu de synthèse n'intervenant pas directement dans la réaction de précipitation de CuC_2O_4 , mais capables d'interagir avec les particules synthétisées. Les effets de plusieurs types d'additifs sont ici étudiés dans le cas de la synthèse par précipitation en phase aqueuse (Aq-p) de CuC_2O_4 . Ce mode de synthèse a dans ce

chapitre été préféré aux protocoles Ac-p et Aq-m car il répond à la fois à l'exigence d'un milieu aqueux pour pouvoir dissoudre les additifs utilisés et à un modèle simple de milieu homogène (phase liquide) afin de faciliter la proposition de mécanismes. Les effets morphologiques des additifs sur les mésocristaux Aq-p sont spécifiquement étudiés dans une première partie par MEB afin de déterminer l'influence de ces additifs sur le mécanisme d'auto-assemblage déterminé dans le chapitre précédent. La deuxième partie a pour objet de caractériser la nature des interactions entre les additifs et les particules de CuC_2O_4 à travers une étude vibrationnelle. Cette étude est menée en combinant les résultats apportés par spectroscopie IRTF, Raman et UV-visible. Les effets des additifs sur les processus de dégradation thermique et photo-induite de CuC_2O_4 sont étudiés dans la troisième partie, respectivement par analyse thermogravimétrique et spectroscopie Raman.

3.1 Effets d'additifs sur la structure mésoscopique de l'oxalate de cuivre

L'utilisation d'un additif dans la synthèse de CuC_2O_4 a tout d'abord suscité un réel intérêt à travers les travaux de Jongen *et al.* [1]. L'observation des effets de cet additif, l'hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), n'était au départ que fortuite, cet additif étant simplement employé comme dispersant afin d'éviter l'encrassement du réacteur tubulaire utilisé dans la synthèse en continu de particules de CuC_2O_4 . Ces observations, portant principalement sur des modifications morphologiques des particules micrométriques, ont donné lieu aux premiers résultats indiquant un phénomène d'auto-assemblage de nanocristaux (NCx). Cette première partie a pour but de prolonger ces réflexions par l'étude systématique et comparée des effets du glycérol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), de l'HPMC ($[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y(\text{OC}_3\text{H}_7)_z]_n$) et du polyéthylène glycol ($(\text{HO})\text{CH}_2[\text{CH}_2\text{OCH}_2]_n\text{CH}_2(\text{OH})$) sur la morphologie des mésocristaux *Aq-p* ainsi que sur l'organisation des NCx auto-assemblés. Ces effets doivent permettre de valider le mécanisme d'auto-assemblage modèle proposé dans le chapitre 2.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

3.1.1 Influence des additifs sur la morphologie des mésocristaux

a. Protocole expérimental

Les modifications morphologiques des mésocristaux de CuC_2O_4 sont ici induites par l'introduction de glycérol, d'HPMC ou de polyéthylène glycol (PEG) dans le milieu de synthèse. Cette introduction d'additif intègre le protocole expérimental de la synthèse par précipitation en milieu aqueux (*Aq-p*) décrit dans le chapitre 2 (partie 2.1). L'additif choisi est préalablement dissout dans la « solution mère » saturée en CuC_2O_4 avant l'ajout des solutions de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (solution A) et de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (solution B). L'additif est donc présent dès le début de la nucléation et demeure présent au cours de la croissance des NCx, ainsi que tout au long du processus d'auto-assemblage. L'étape de filtration sous vide et de lavage à l'éthanol est répétée deux fois de suite à l'issue de la synthèse et permet notamment d'éliminer les molécules d'additifs en solution et mélangées à la poudre de CuC_2O_4 obtenue.

b. Comparaison des effets des additifs sur la morphologie des mésocristaux

Les effets respectifs du glycérol, de l'HPMC et du PEG sur la morphologie des mésocristaux *Aq-p* sont observés (cf. figure 3.1) par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces mésocristaux ont été synthétisés avec un temps total de précipitation et de maturation fixé à 30 min. Conformément aux notations précédentes, les notations étendues *Aq-p R*, *Aq-p G*, *Aq-p H* et *Aq-p P* sont

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

attribuées respectivement au CuC_2O_4 *Aq-p* synthétisé sans additif (référence), avec du glycérol, avec de l'HPMC et avec du PEG.

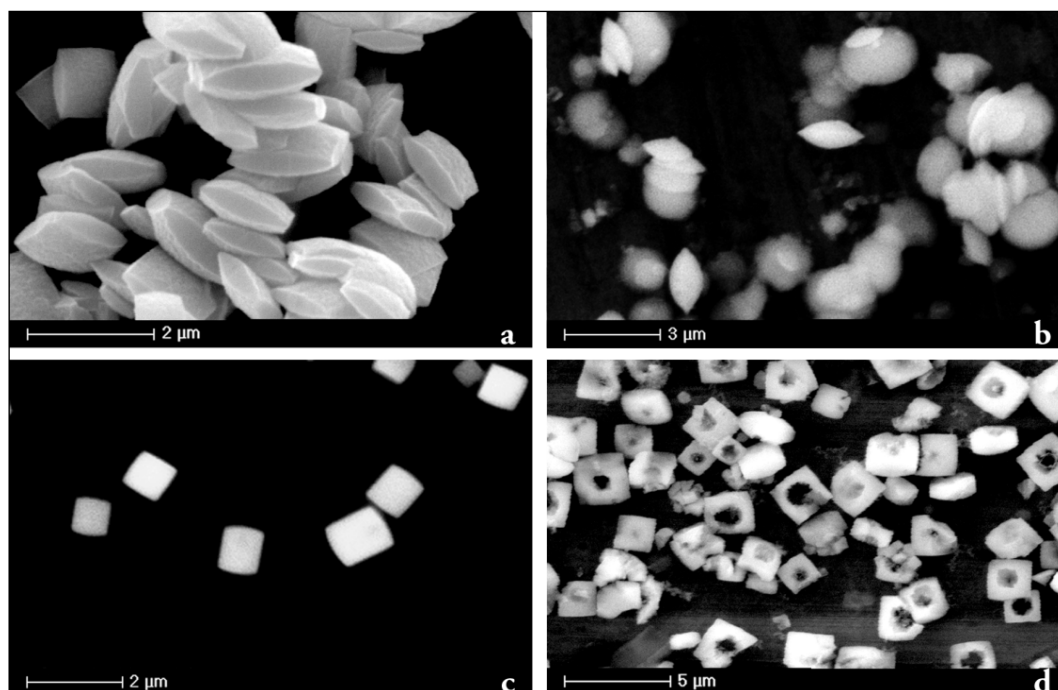


FIG. 3.1 - *Mésocristaux d'oxalate de cuivre obtenus par précipitation aqueuse directe : sans additif (référence) / Aq-p R (a), avec glycérol (125 g.L^{-1}) / Aq-p G (b), avec HPMC (1 g.L^{-1}) / Aq-p H (c) et avec PEG (30 g.L^{-1}) / Aq-p P (d).*

A ce stade de maturation, et donc d'auto-assemblage des NCx, les mésocristaux observés présentent des morphologies nettement différentes selon l'additif utilisé pour leur élaboration.

Les mésocristaux *Aq-p R* présentent la géométrie en coussins caractéristique d'un auto-assemblage de 30 min à 40°C (cf. chapitre 2, partie 2.3.3). Ces coussins ont une dimension latérale d'environ $1,5 \mu\text{m}$.

Les mésocristaux *Aq-p G* ont une forme de lentilles d'environ $2 \mu\text{m}$ de diamètre,

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

morphologie très proche de celle des mésocristaux $Aq-p R$ (mesurant cependant en moyenne 3 μm) après 2 semaines d'auto-assemblage (cf. chapitre 2, partie 2.3).

Les mésocristaux $Aq-p H$ apparaissent sous forme de cubes ou de très courts bâtonnets à base carrée de dimensions latérales d'environ 1 μm . Les deux faces bombées (faces α) se trouvant aux extrémités de chaque bâtonnet, il est facile de constater que les faces ε ont une surface plus importante que dans les autres types de mésocristaux. Cet effet correspond bien à celui observé par Jongen *et al.* [1].

Enfin, les mésocristaux $Aq-p P$ présentent une forme de coussins troués en leurs centres. Leur forme et leurs dimensions sont très voisines de celle des assemblages $Aq-p R$, mis à part la présence de trous les traversant souvent de part en part et occupant parfois jusqu'à 50 % de la surface de leurs faces α . Cette caractéristique surprenante a été simultanément observée par Zhao *et al.* lors d'une étude qualitative portant sur l'effet du PEG sur les particules de CuC_2O_4 [2]. L'explication proposée par ces auteurs repose sur un effet purement chimique de cet additif. La figure 3.2 montre que cette modification de la morphologie des mésocristaux résulte en réalité de leur lavage à l'éthanol procédé à l'issue de leur élaboration.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

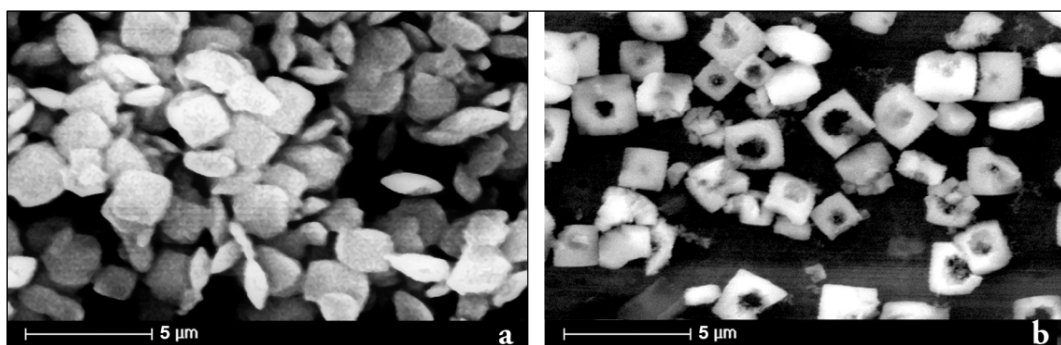


FIG. 3.2 - *Mésocristaux d'oxalate de cuivre obtenu par précipitation aqueuse en présence de PEG (Aq-p P) observés avant (a) et après (b) lavage à l'éthanol.*

Ce phénomène ne peut vraisemblablement pas correspondre à une dissolution du CuC_2O_4 car celle-ci aurait concerné tout le CuC_2O_4 qui constitue les mésocristaux. Il apparaît donc raisonnable de penser que ces trous sont issus d'un désassemblage sélectif des NC_x situés au cœur de chaque mésocristal.

3.1.2 Influence des additifs sur le mécanisme d'auto-assemblage

a. Modification cinétiques des étapes du mécanisme d'auto-assemblage

Les différentes morphologies de mésocristaux obtenus en présence d'additifs pourraient résulter de modifications du mécanisme d'auto-assemblage présenté dans le chapitre précédent. Afin de pouvoir vérifier cette hypothèse, ces morphologies doivent être comparées aux morphologies caractéristiques des différentes étapes d'auto-assemblage se produisant sans additif (cf. figure 3.3).

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

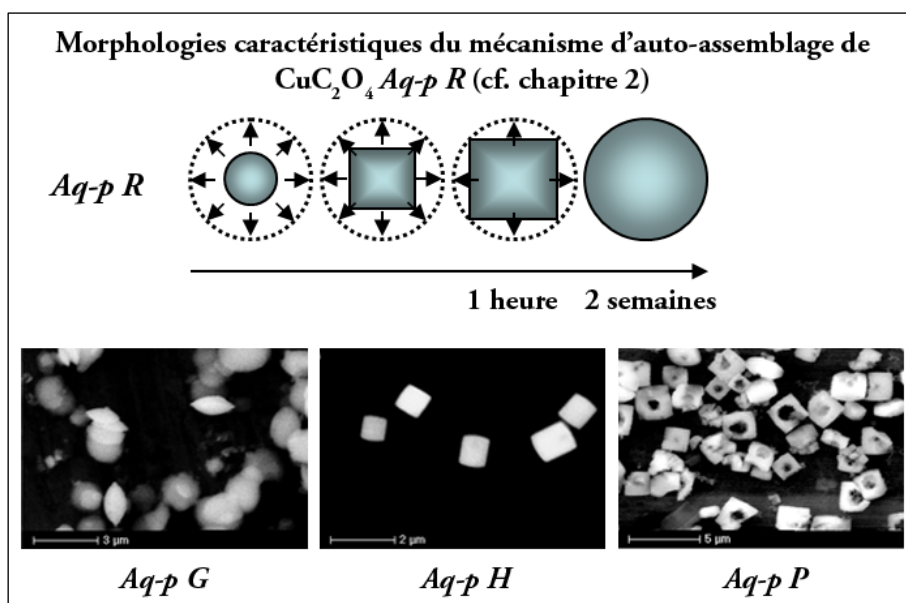


FIG. 3.3 – Comparaison des mésocristaux *Aq-p G*, *Aq-p H* et *Aq-p P* avec les morphologies caractéristiques du mécanisme d'auto-assemblage de *Aq-p R*.

Les mésocristaux *Aq-p G* (obtenus au bout de 30 min) présentent une forme de lentilles correspondant à la morphologie des mésocristaux *Aq-p R* à l'étape ultime de leur construction (au bout de 2 semaines). L'enchaînement des étapes du mécanisme permettant d'aboutir à ces lentilles *Aq-p G* devant rester le même que pour les lentilles *Aq-p R*, le glycérol peut alors être décrit comme un accélérateur du processus d'auto-assemblage des NCx de CuC_2O_4 . Les étapes du mécanisme d'auto-assemblage précédant l'obtention de ces lentilles n'ont néanmoins pas pu être observées pour l'échantillon *Aq-p G*. Il est vraisemblable que ces étapes intermédiaires soient très rapides et ainsi moins « marquées » que pour *Aq-p R*.

La morphologie des mésocristaux *Aq-p H* obtenus au bout de 30 min apparaît relativement proche de celle des mésocristaux *Aq-p R* à la deuxième étape de leur

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

construction (après 2 à 5 min), c'est-à-dire juste après l'apparition de leurs faces α et ϵ mais avant le début de leur extension radiale. De plus, la forme des mésocristaux $Aq-p H$ reste inchangée pour des temps en dispersion supérieurs à 30 min. L'étape d'auto-assemblage radial (processus d'assemblage ϵ) n'est pas observé en présence d'HPMC, et ce même après 2 semaines de maturation. En considérant toujours que l'enchaînement des 4 étapes d'auto-assemblage des mésocristaux $Aq-p R$ soit invariant, l'HPMC est un additif pouvant être considéré comme cinétiquement bloquant vis-à-vis des deux dernières étapes d'auto-assemblage. Cet additif entrave donc le processus d'assemblage ϵ intervenant lors de ces étapes.

Les observations réalisées précédemment sur les mésocristaux $Aq-p P$ conduisent à ces deux conclusions :

- les trous observés correspondent à un désassemblage des NCx situés au cœur des mésocristaux et induit par le lavage à l'éthanol.
- la présence de PEG au cours de l'auto-assemblage des NCx est nécessaire à l'occurrence de ce phénomène.

Un tel phénomène de désassemblage signifie en premier lieu que les forces d'interactions entre les NCx de cœur sont plus faibles qu'entre les NCx situés dans les zones plus « externes » de chaque mésocristal $Aq-p P$. Ce phénomène tend donc à confirmer à la fois la structure « cœur - couronne » (désordonnée - ordonnée)

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

proposée par Soare *et al.* [3] et l'existence d'une première étape d'agglomération désordonnée dans le mécanisme d'auto-assemblage. Mais si la structure en cœur « désordonné » et couronne « ordonnée » est valable pour tous les types de mésocristaux, le désassemblage des NCx de cœur n'est visible que dans le cas des mésocristaux *Aq-p P*. Une explication simple serait que, dans le cas des autres types de mésocristaux, la dimension du cœur est inférieure à la dimension des mésocristaux selon l'axe α . Ainsi, le cœur se trouverait « protégé » de l'éthanol par la couronne de NCx ordonnés. Par contre, si la dimension du cœur se trouve égale à la dimension des mésocristaux selon l'axe α dans le cas de CuC_2O_4 *Aq-p P*, ce cœur désordonné affleurerait au niveau des deux faces α des mésocristaux. Cela permettrait ainsi à l'éthanol de désassembler l'intégralité des NCx de cœur et d'aboutir aux mésocristaux troués effectivement observés. L'existence d'un cœur désordonné plus volumineux pour les mésocristaux *Aq-p P* signifie finalement que l'effet du PEG est de prolonger l'étape d'agglomération désordonnée des NCx, soit la première étape d'auto-assemblage.

L'observation des effets du glycérol, de l'HPMC et du PEG suggère donc des modifications cinétiques du processus d'auto-assemblage. En effet, ces additifs ne semblent pas modifier l'enchaînement des étapes d'auto-assemblage, mais seulement la cinétique de ces étapes. La figure 3.4 résume par un schéma ces effets cinétiques.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

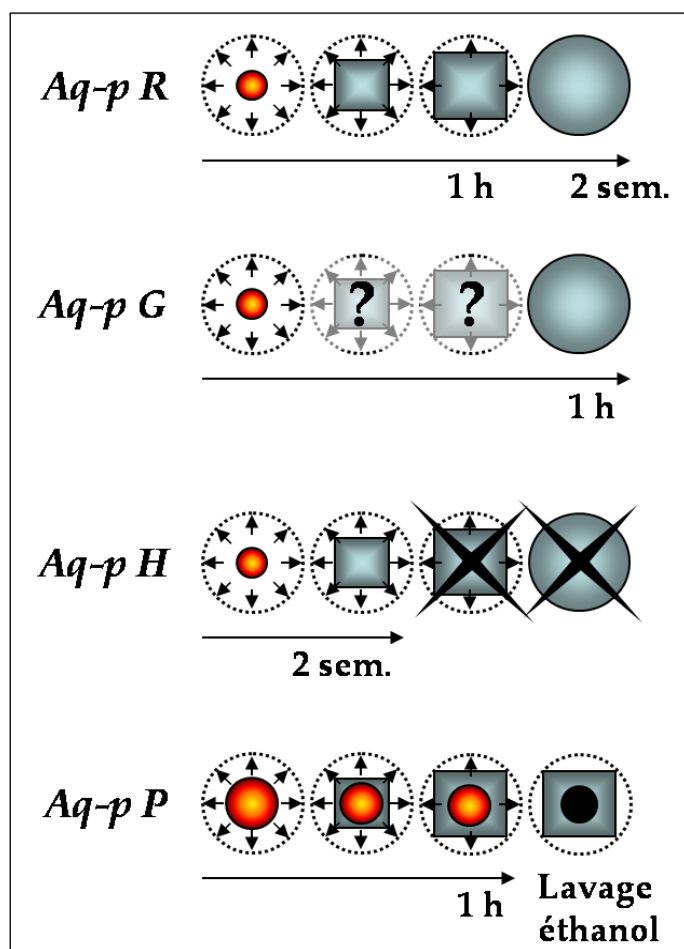


FIG. 3.4 – Schéma résumant les effets cinétiques du glycérol, de l'HPMC et du PEG sur les étapes du mécanisme d'auto-assemblage menant aux mésocristaux respectivement Aq-p G, Aq-p H et Aq-p P. La zone du mésocristal représentée en jaune et rouge correspond au cœur constitué de nanocristaux désordonnés. La zone représentée en vert est celle constituée de nanocristaux ordonnés de manière orientée.

b. Modèle d'adsorption des additifs sur les nanocristaux

Si les effets de chaque additif sur la cinétique des étapes du mécanisme d'auto-assemblage ont pu être décrits à l'échelle du mésocristal en construction, il est important de pouvoir comprendre de quelle manière ces additifs induisent ces effets. L'étude par Jongen *et al.* de l'effet de l'HPMC sur la morphologie des mésocristaux

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

a conduit à l'hypothèse d'une adsorption sélective des molécules d'HPMC sur les faces ϵ des NCx de CuC_2O_4 [1]. Partons du principe de compétition entre les processus d'assemblage α/α et d'assemblage ϵ/ϵ défini dans le chapitre précédent (chapitre 2, partie 2.3.4). À partir de ce principe, il est en effet possible d'expliquer les effets de chaque additif par un phénomène d'adsorption.

Effet du glycérol :

L'analyse cinétique précédente a montré que le glycérol induit une accélération du mécanisme d'assemblage menant à la morphologie en lentille des mésocristaux. Le processus menant à cette morphologie est l'assemblage ϵ/ϵ . L'obtention rapide de mésocristaux en lentilles en présence de glycérol signifierait alors que cet additif induit une prédominance du processus d'assemblage ϵ/ϵ dès le début de l'assemblage ordonné des NCx autour du cœur désordonné. Cet effet reviendrait donc également à défavoriser le processus d'assemblage α/α des NCx. Un tel résultat peut être obtenu de deux manières : soit les molécules de glycérol s'adsorbent sélectivement sur les faces α des NCx et entravent ainsi la cinétique du processus d'assemblage ϵ/ϵ , soit les molécules de glycérol s'adsorbent sélectivement sur les faces ϵ des NCx et augmentent l'intensité de leurs interactions attractives au niveau de ces faces. La nature polaire (3 groupements hydroxyl $\text{R}-\text{OH}$) du glycérol conduisant plutôt à une adsorption sur les faces α des NCx, la première hypothèse

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

sera retenue. Si les molécules de glycérol sont adsorbées sur les faces α et ralentissent le processus d'assemblage α/α , cela doit signifier que leur désorption préalable est nécessaire à ce processus d'assemblage. Cette désorption peut se faire à travers le phénomène de déplétion entropique des molécules de glycérol survenant lorsque la distance entre les NCx devient proche de la dimension des molécules adsorbées. Or, la taille des molécules de glycérol est très faible (de l'ordre de quelques Å) ce qui réduit la probabilité d'occurrence du phénomène de déplétion entropique induisant la désorption du glycérol. La proposition d'adsorption sélective du glycérol est schématisée dans la figure 3.4.

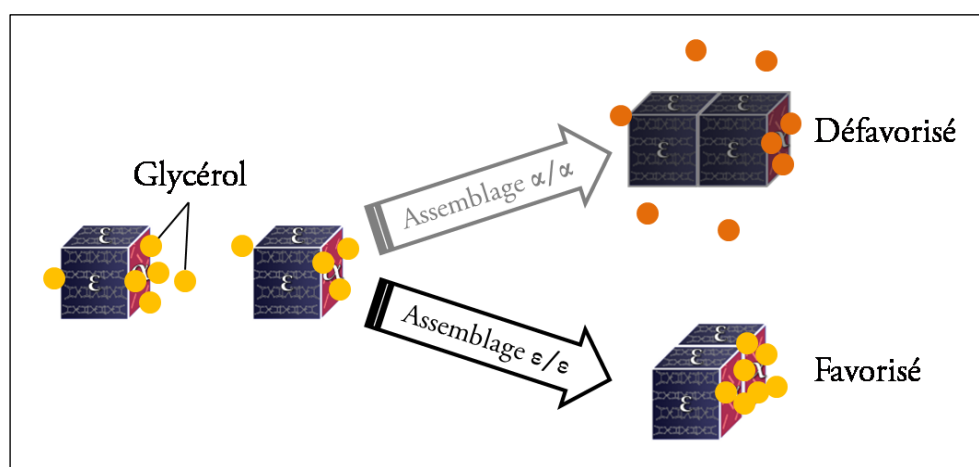


FIG. 3.4 – Schéma de la proposition d'adsorption sélective du glycérol sur les faces α des nanocristaux de CuC_2O_4 .

Effet de l'HPMC :

En entravant la cinétique du processus d'assemblage ϵ/ϵ , l'HPMC produit l'effet inverse de celui produit par le glycérol. En s'appuyant sur le raisonnement conduit précédemment pour le glycérol, cette limitation du processus d'assemblage ϵ/ϵ

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

induite par l'HPMC correspond tout à fait au mécanisme décrit par Jongen *et al.* [1]. Les molécules d'HPMC, en s'adsorbant sélectivement sur les faces ϵ des NCx de CuC_2O_4 , vont ainsi rendre nécessaire la déplétion entropique préalable des molécules adsorbées pour que ce processus se déroule. La proposition d'adsorption sélective de l'HPMC est illustrée dans la figure 3.5.

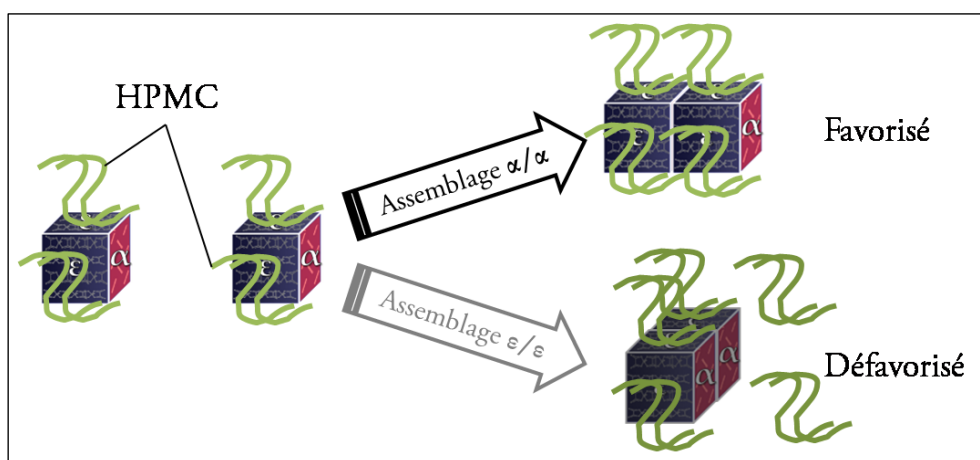


FIG. 3.5 – Schéma de la proposition d'adsorption sélective de l'HPMC sur les faces ϵ des nanocristaux de CuC_2O_4 .

Effet du PEG :

L'action du PEG sur les NCx de CuC_2O_4 est très différente de celles du glycérol et de l'HPMC. L'unique effet du PEG est de prolonger l'étape d'agglomération désordonnée des NCx, ce qui engendre la formation d'un cœur de NCx désordonnés plus important que pour les autres mésocristaux. Ne favorisant aucun des processus d'assemblage α/α ou ϵ/ϵ , l'éventuelle adsorption des molécules de PEG sur les NCx de CuC_2O_4 n'est donc pas sélective sur un des types de faces α ou ϵ . L'assemblage ordonné des NCx de CuC_2O_4 repose avant tout sur la

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

différenciation des faces α et ϵ . Si le PEG a pour effet de favoriser un mode d'assemblage désordonné, on peut penser que l'effet de cet additif est d'atténuer voire de masquer la différence existant entre les faces α et les faces ϵ des NCx. Pour obtenir un tel effet, la seule possibilité consiste en un phénomène d'adsorption des molécules de PEG aussi bien sur les faces α que sur les faces ϵ , sans distinction. Cette adsorption non-sélective peut s'expliquer par la coexistence de groupements polaires hydroxyles (R–OH) et de groupements éther (R–O–R') moins polaires au sein des macromolécules de PEG. La reprise d'un mode d'assemblage ordonné ne se fera ensuite que lorsque la quantité de PEG encore en solution deviendra trop faible pour assurer son adsorption sur l'ensemble des faces des NCx de CuC_2O_4 . La proposition d'adsorption du PEG est illustrée dans la figure 3.6

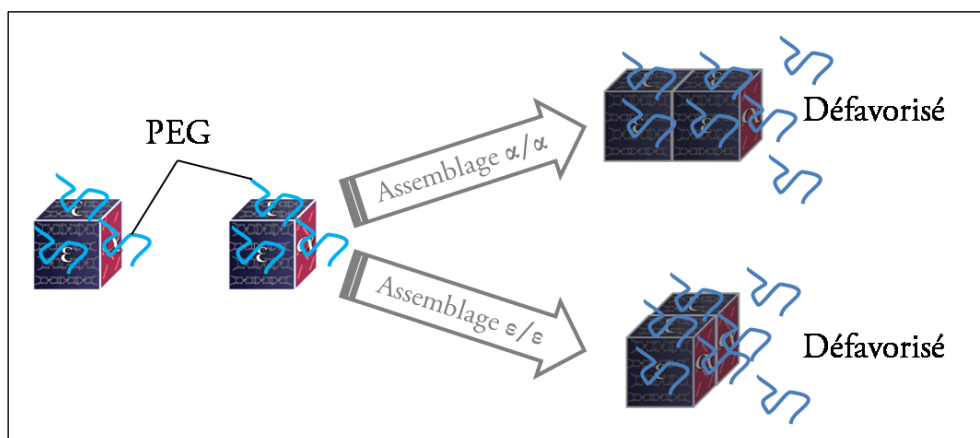


FIG. 3.6 – Schéma de la proposition d'adsorption du PEG sur les faces des nanocristaux de CuC_2O_4 .

3.2 Étude des interactions entre les additifs et l'oxalate de cuivre

Les effets du glycérol, de l'HPMC et du PEG sur la mésosstructure de CuC_2O_4 *Aq-p* et sur le mécanisme d'auto-assemblage ont précédemment été détaillés en observant les morphologies des mésocristaux obtenus dans différentes conditions d'élaboration. Cette méthode indirecte est aisément accessible (observations MEB), mais les renseignements qu'elle fournit sont assez limités. Bien qu'il soit très probable que ces effets soient induits par la présence d'additifs adsorbés sur les NCx de CuC_2O_4 , il est important de pouvoir vérifier cette hypothèse afin de mieux comprendre et de caractériser plus précisément les interactions entre ces additifs et CuC_2O_4 . Les spectroscopies vibrationnelles constituent souvent un moyen de caractérisation efficace des interactions entre différents composés, que ces interactions soient « fortes » (principalement covalentes) ou « faibles » (liaisons hydrogène, dipolaires, forces de Van der Waals, etc.). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie Raman et la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) sont les trois techniques utilisées ici pour sonder les interactions possibles entre les NCx de CuC_2O_4 et les trois additifs utilisés.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

3.2.1 Méthodes de caractérisation

a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les caractérisations effectuées par spectroscopie IRTF sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum GX. Ce spectromètre est équipé d'un détecteur mercure-cadmium-tellure (MCT) refroidit avec de l'azote liquide. L'analyse des poudres de CuC_2O_4 *Aq-p* est réalisée en mode transmission. La préparation des échantillon est réalisée selon le même protocole que pour la caractérisation par IRTF détaillée dans le chapitre 2 (cf. chapitre 2, partie 2.2.1).

b. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (cf. annexe) peut s'avérer être une excellente technique de caractérisation complémentaire à la spectroscopie IRTF. C'est particulièrement le cas pour les composés dont la structure présente un centre de symétrie. En effet, le principe d'exclusion mutuelle, expliqué par la théorie des groupes, implique que tout mode de vibration d'un composé ayant un centre de symétrie ne peut être à la fois « actif » Raman et infrarouge. CuC_2O_4 présentant une structure centrosymétrique ainsi que plusieurs modes « actifs » Raman issus de ces deux phases cristallines (cf. chapitre 2, partie 2.2.3), ces modes seront exclusifs vis-à-vis de la spectroscopie IRTF. La spectroscopie Raman n'apportera donc pour ce composé que des informations complémentaires à celles obtenues par IRTF.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

Les résultats de spectroscopie Raman ont été obtenus avec un spectromètre Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 résolu spatialement à quelques microns au moyen d'un microscope optique muni d'un objectif 10X (cf. annexe). La longueur d'onde choisie pour cette étude est $\lambda = 514,5$ nm.

c. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été obtenus avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer LAMBDA 850. Les échantillons de CuC_2O_4 ont été préparés en dispersant les poudres *Aq-p* dans de l'eau distillée et en plaçant les dispersions dans une cellule de quartz. Les échantillons d'additifs seuls ont été préparés en dissolvant chaque additif dans l'eau distillée.

3.2.2 Résultats de la spectroscopie infrarouge

a. Influence des additifs sur le spectre d'absorption de l'oxalate de cuivre

Les spectres d'absorption obtenus en transmission à travers les pastilles de CuC_2O_4 *Aq-p* en dispersion dans le KBr sont présentés ci-dessous (cf. figure 3.7).

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

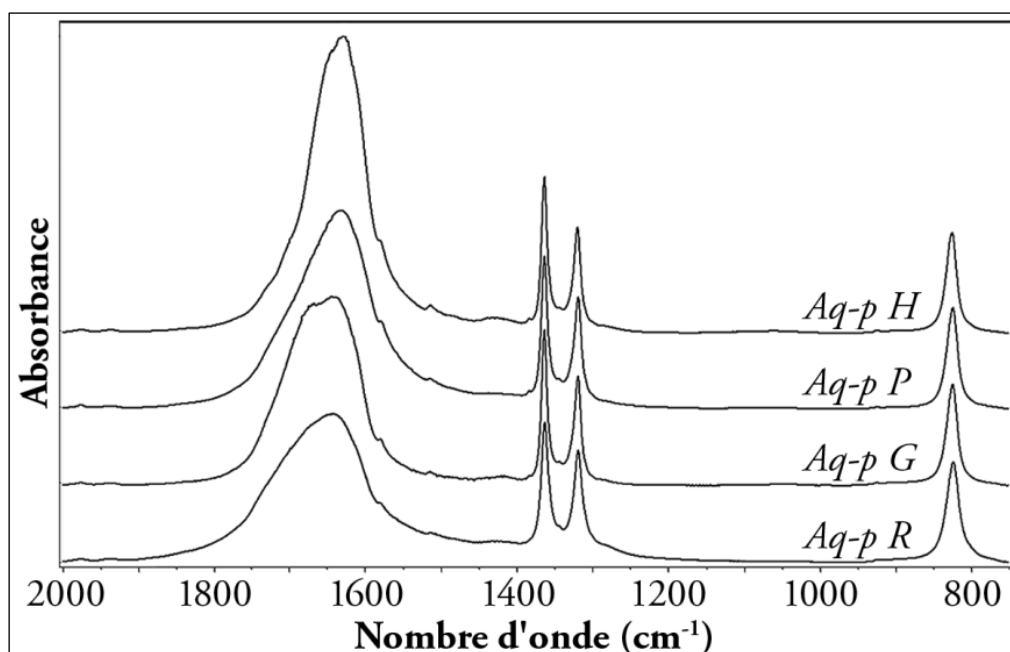


FIG. 3.7 - Spectres d'absorption IRTF des poudres d'oxalate de cuivre Aq-p R, Aq-p G, Aq-p P et Aq-p H. Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

Ces spectres ne présentent que peu de différences et comportent à priori tous les mêmes modes de vibration. Ces modes ont principalement été détaillés à travers les travaux de Frost *et al.* [4].

Le mode apparaissant le plus intense et situé entre 1600 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} correspond à l'élongation antisymétrique des liaisons C=O. Il est le seul mode présentant des modifications significatives en fonction de la présence et du type d'additif utilisé dans la synthèse de CuC_2O_4 Aq-p. Une observation détaillée du profil de ce mode révèle que ce dernier regroupe en fait plusieurs composantes ou sous-modes. De plus, les variations de largeur et de position de ce mode semblent résulter d'importantes modifications de ses sous-modes constitutifs. Les éléments

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

générateurs de ces sous-modes peuvent être soit des liaisons C=O impliquées dans différents types d'interactions, soit des molécules d'eau incluses dans la structure des NCx (cf. chapitre 2, partie 2.2). L'eau peut en effet générer des modes larges et relativement peu intenses autour de 1600 cm^{-1} . La présence d'eau d'adsorption est à priori exclue par l'étape de séchage des pastilles avant le début des analyses IRTF.

Deux hypothèses permettraient ainsi d'expliquer ces sous-modes multiples et leurs variations. La première suppose, dans le cas des poudres élaborées avec un additif, que des molécules d'additif soient adsorbées sur les NCx et interagissent avec les fonctions carboxylate ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) des molécules de CuC_2O_4 . Ces interactions sont en mesure de faire varier la densité électronique au niveau des fonctions carboxylate et ainsi leur fréquence d'absorption du rayonnement infrarouge. Dans ce cas, le profil du mode d'élongation antisymétrique des liaisons C=O serait une véritable sonde directe des interactions entre les molécules d'additifs adsorbées et les NCx de CuC_2O_4 . Cette hypothèse viendrait également appuyer les suggestions faites précédemment (cf. partie 3.1.2) concernant la présence d'additifs adsorbés expliquant les morphologies observées des mésocristaux. La seconde hypothèse serait que les additifs présents lors de la synthèse de CuC_2O_4 *Aq-p* modifient la quantité de molécules d'eau présentes au sein de la structure interne des NCx. Cette hypothèse n'implique pas nécessairement la présence de molécules d'additif adsorbées sur les

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

mésocristaux à l'issue de leur élaboration, mais fait état de la possible influence des additifs sur la structure interne des NCx de CuC_2O_4 . Les investigations menées dans les parties suivantes de ce chapitre auront notamment pour but de trancher entre ces deux hypothèses.

Les trois autres pics visibles sur les spectres IRTF décrivent également des modes de vibration propres à CuC_2O_4 [4]. Les deux modes situés à 1361 cm^{-1} et à 1317 cm^{-1} correspondent aux deux contributions de l'élongation symétrique et de la déformation des liaisons C–O. Le dernier mode situé à 820 cm^{-1} correspond à une contribution commune de l'élongation des liaisons Cu–O et de la déformation des liaisons C–O. Contrairement au mode situé vers 1640 cm^{-1} , ces derniers modes ne semblent pas influencés par la présence d'additif dans le milieu de synthèse des échantillons *Aq-p*.

b. Détection directe et quantification des additifs

Si, comme le suggèrent certaines des hypothèses précédentes, des molécules d'additifs adsorbées étaient présentes à la surface des mésocristaux, alors leurs modes de vibration pourraient être détectés, à condition toutefois que ces molécules adsorbées soient présentes en quantités suffisantes. Or, des modes de vibration intenses du glycérol, du PEG et de l'HPMC se situent dans une zone comprise entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , zone dépourvue de modes de vibration propres à CuC_2O_4 .

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

Un agrandissement important de cette zone (cf. figure 3.8) permet d'exploiter la haute sensibilité du détecteur MCT utilisé avec ce spectromètre et de révéler ces modes.

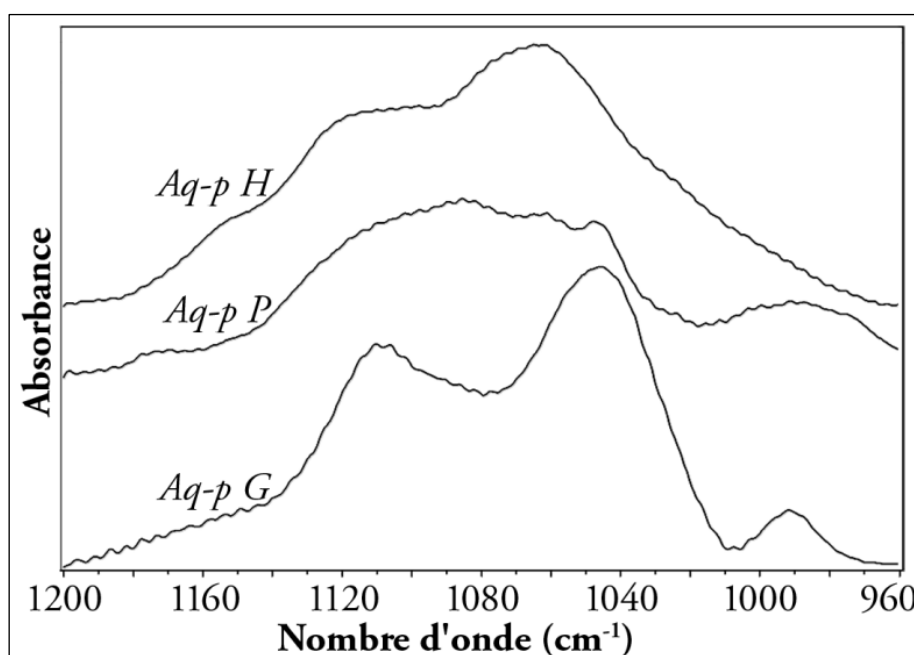


FIG. 3.8 - Spectres d'absorption IRTF des poudres d'oxalate de cuivre *Aq-p G*, *Aq-p P* et *Aq-p H*. Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

Les modes de vibration visibles sur la figure 3.8 sont bien des modes des additifs correspondant aux échantillons *Aq-p G*, *Aq-p P* et *Aq-p H* [5]. Les deux modes situés à 1112 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} sur le spectre *Aq-p G* traduisent respectivement l'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons C—O du glycérol. Le large mode situé autour de 1080 cm^{-1} sur le spectre *Aq-p P* est en accord avec les deux composantes symétrique et antisymétrique (1100 cm^{-1} et 1060 cm^{-1}) de l'élongation des liaisons C—O du PEG. Enfin, le mode principal situé autour de 1065 cm^{-1} sur le

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

spectre *Aq-p H* traduit bien la vibration de la fonction O—C—O de l'HPMC.

La quantification massique des additifs présents à partir de l'intensité des modes observés a permis d'aboutir aux valeurs suivantes : 37 % pour l'HPMC, 13 % pour le PEG et 2 % pour le glycérol. Ces valeurs sont néanmoins à considérer avec prudence étant donné l'intensité extrêmement faible de ces modes.

La présence de molécules d'additifs dans les échantillons *Aq-p G*, *Aq-p P* et *Aq-p H* malgré les étapes de lavage réalisées en fin de synthèse est à présent clairement confirmée. Ce résultat renforce la suggestion d'une action des additifs sur les propriétés de CuC_2O_4 par adsorption à la surface des NCx. Les modifications subies par le mode de vibration des fonctions carboxylate ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) de CuC_2O_4 en fonction des conditions de synthèse pourraient bien être liées à l'existence d'interactions faibles impliquant la physisorption des molécules d'additif sur les NCx *Aq-p*. La confirmation définitive du phénomène de physisorption ne peut toutefois être apportée par spectroscopie IRTF uniquement, cette technique de caractérisation ne permettant pas de sonder de manière directe les interactions faibles liées à ce phénomène.

3.2.3 Résultats de la spectroscopie Raman

a. Influence des additifs sur le spectre Raman de l'oxalate de cuivre

Les spectres de diffusion Raman des échantillons *Aq-p* sont présentés dans la

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

figure 3.9. Pour des raisons qui apparaitront par la suite, il est important de préciser ici que ces spectres ont tous été obtenus selon des paramètres identiques et sont tous affichés avec la même échelle d'intensité, sans aucun décalage vertical les uns par rapport aux autres.

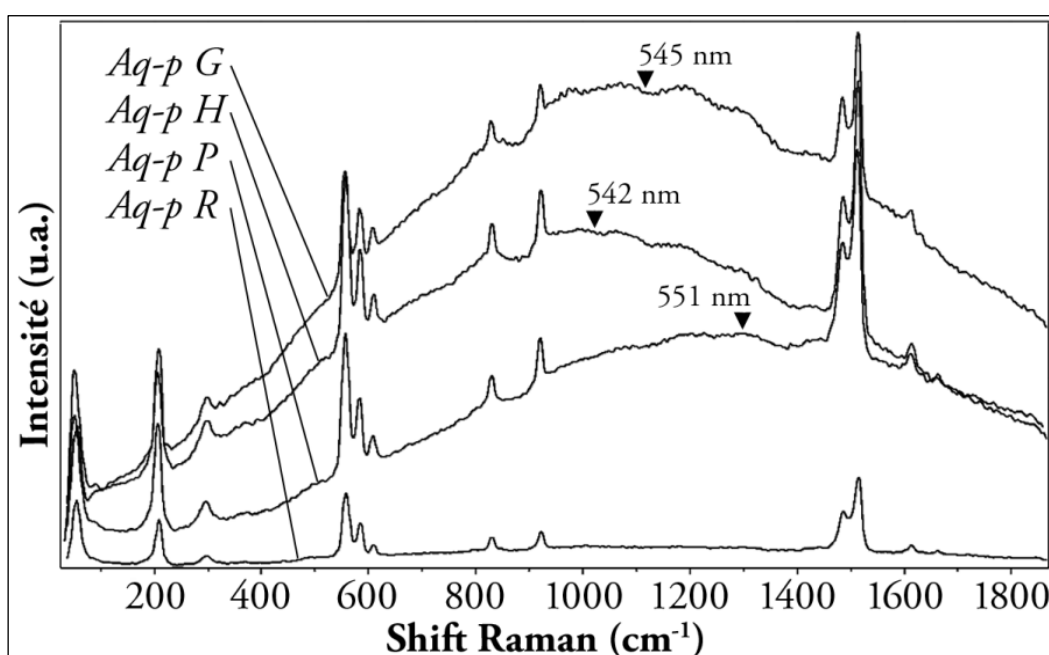


FIG. 3.9 - Spectres de diffusion Raman des poudres d'oxalate de cuivre *Aq-p R*, *Aq-p P*, *Aq-p H* et *Aq-p G*. Aucun décalage ou changement d'échelle en intensité n'ont été appliqués à ces spectres.

Pour tous les échantillons analysés, l'ensemble des modes de vibration observés se situent entre 50 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} . Les spectres des échantillons *Aq-p* présentent sensiblement les mêmes modes de vibration qui, à première vue, ne semblent pas affectés par les conditions d'élaboration. Ces modes correspondent bien à ceux de CuC_2O_4 et ont déjà été attribués lors de l'étude spectroscopique de plusieurs oxalates naturels menée par Frost *et al.* [4] : mode de réseau (210 cm^{-1}), elongation des

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

Cu—O et des C—C (contribution commune à 560 cm^{-1}), élongation symétrique et déformation des C—O (respectivement 832 cm^{-1} et 923 cm^{-1}), élongation symétrique des C—O et des C—C (contribution commune à 1488 cm^{-1}) et élongation antisymétrique des C=O (1517 cm^{-1}).

Il est également intéressant de constater que le nombre total de bandes observées (12 bandes) correspond au nombre de modes actifs Raman prévu par la théorie des groupes appliquée à la phase désordonnée (phase α) de CuC_2O_4 .

La différence flagrante entre ces quatre spectres ne réside pas dans les modes Raman observés, mais dans le niveau de la ligne de base. Alors que la ligne de base du spectre *Aq-p R* reste relativement peu élevée en intensité par rapport à l'intensité des modes Raman observés, les lignes de base des autres spectres s'élèvent à des valeurs comprises entre 1 et 2,5 fois l'intensité du mode Raman le plus intense.

L'allure, l'intensité, la position du maximum et le décalage d'un spectre à l'autre de ces lignes de base reflètent clairement un phénomène de fluorescence des échantillons *Aq-p P*, *Aq-p H* et *Aq-p G* (cf. annexe). La position du maximum de fluorescence est relevée à 551 nm pour *Aq-p P*, 542 nm pour *Aq-p H* et 545 nm pour *Aq-p G*. Des observations similaires à celles-ci ont été relevées lors de l'étude d'enrobages de HPMC [6] et de PEG [7]. Un phénomène de fluorescence est donc induit par la présence d'additif dans CuC_2O_4 .

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

b. Additifs et phénomène de fluorescence : origines possibles

Il apparait deux hypothèses : soit la fluorescence observée par spectroscopie Raman est intrinsèque aux additifs encore présents, soit la fluorescence est le résultat d'interactions spécifiques entre CuC_2O_4 et ces additifs. La première hypothèse est rendue plausible par le fait que le phénomène de fluorescence est beaucoup plus intense que le phénomène de diffusion Raman. La fluorescence pourrait donc être observée à partir d'une très faible quantité d'additif. La seconde hypothèse implique la création de nouveaux états énergétiques issus des interactions de physisorption entre CuC_2O_4 et les molécules d'additif. Ces interactions peuvent être créées soit dès la synthèse, soit lors de la caractérisation par spectrométrie Raman afin de minimiser l'énergie des états énergétiques excités sous l'influence du faisceau laser. Cette dernière éventualité nécessite qu'au moins l'un des deux types de molécules (CuC_2O_4 et / ou additif) soit dans un état excité. Un tel couple de molécules pourrait dans ce cas être considéré comme un exciplexe, c'est-à-dire une nouvelle entité moléculaire sous forme de dimère ayant un état fondamental dissociatif et ne pouvant par conséquent exister qu'à l'état excité.

Afin de pouvoir trancher entre ces deux hypothèses, les spectres de diffusion Raman des additifs utilisés dans la synthèse de CuC_2O_4 sont acquis dans les mêmes conditions d'excitation que les spectres précédents. Les trois spectres de diffusion

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

Raman présentés en noir dans la figure 3.10 ont été obtenus sur du PEG, de l'HPMC et du glycérol purs. Le spectre de *Aq-p R* représenté par un trait grisé a été superposé à chaque spectre d'additif à titre de comparaison.

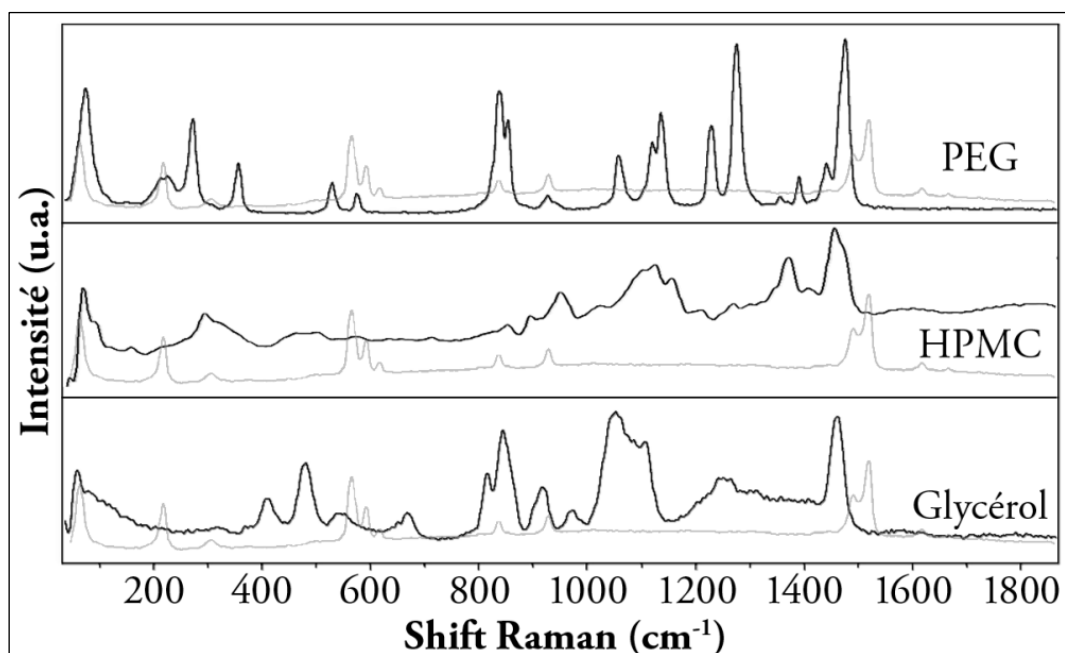


FIG. 3.10 - Spectres de diffusion Raman du glycérol, de l'HPMC et du PEG utilisés dans les synthèses de type *Aq-p*. Le spectre (en gris) de *Aq-p R* a été superposé à chaque spectre d'additif.

Les principaux modes Raman des trois additifs sont situés dans la zone spectrale située entre 800 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} . Chacun de ces modes a pu être attribué à des modes de vibrations du glycérol [8], de l'HPMC [9] et du PEG [10]. Les bandes intenses situées entre 800 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} sont attribuées aux elongations des liaisons C—O et C—C. Les bandes observées entre 1200 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} sont principalement dues à la déformation des fonctions CH_2 .

Contrairement aux spectres de la figure 3.9, les spectres des additifs seuls présentent

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

tous des lignes de base d'intensités voisines de celle de *Aq-p R*. Ces additifs, présents en grandes quantités afin de réaliser les spectres de la figure 3.10, ne peuvent donc pas générer de fluorescence aussi intense que celle observée dans les spectres de la figure 3.9. Par conséquent, la fluorescence observée dans le cas des échantillons *Aq-p P*, *Aq-p H* et *Aq-p G* n'est pas un phénomène intrinsèque aux additifs encore présents dans ces échantillons. N'étant pas observée pour le CuC_2O_4 préparé sans additif, ce phénomène de fluorescence doit donc être généré par les interactions existant entre CuC_2O_4 et les additifs, conformément à la seconde interprétation formulée précédemment. La conservation des modes Raman de CuC_2O_4 en présence ou non d'additifs semble confirmer que les additifs ne modifient pas la structure interne des NCx. L'existence d'interactions induisant la fluorescence observée correspond donc bien à une physisorption des molécules d'additif à la surface des NCx *Aq-p*.

Ces résultats montrent notamment que, dans le cas présent, la fluorescence est un phénomène porteur d'informations complémentaires de celles apportées par les modes de vibrations Raman, et que ce phénomène peut être caractérisé simultanément à la diffusion Raman. Cette constatation a déjà été faite dans le cas du polyéthylène téréphtalate (PET) [11] et du polybutylène téréphtalate (PBT) [12]. Ces études ont démontré la sensibilité du phénomène de fluorescence au

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

microenvironnement des molécules sondées et ainsi à certaines caractéristiques microstructurales telles que la cristallinité. On peut donc penser que les positions des pics de fluorescence (c'est-à-dire les sommets des lignes de base des spectres Raman de *Aq-p P*, *Aq-p H* et *Aq-p G*) sont caractéristiques des interactions spécifiques existant entre les additifs et CuC_2O_4 . Ces premiers résultats encouragent une étude plus approfondie de la nature et de l'intensité de ces interactions

3.2.4 Résultats de la spectroscopie UV-visible

a. Influence des additifs sur le spectre UV-visible de l'oxalate de cuivre

Les spectres d'extinction UV-visible des échantillons *Aq-p* avec et sans additifs ainsi que les spectres UV-visible des additifs seuls sont reportés dans la figure 3.11. Le domaine spectral allant de 200 nm à 300 nm a volontairement été masqué car il correspond à l'ensemble du domaine d'absorption de la cellule en quartz contenant les échantillons analysés.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

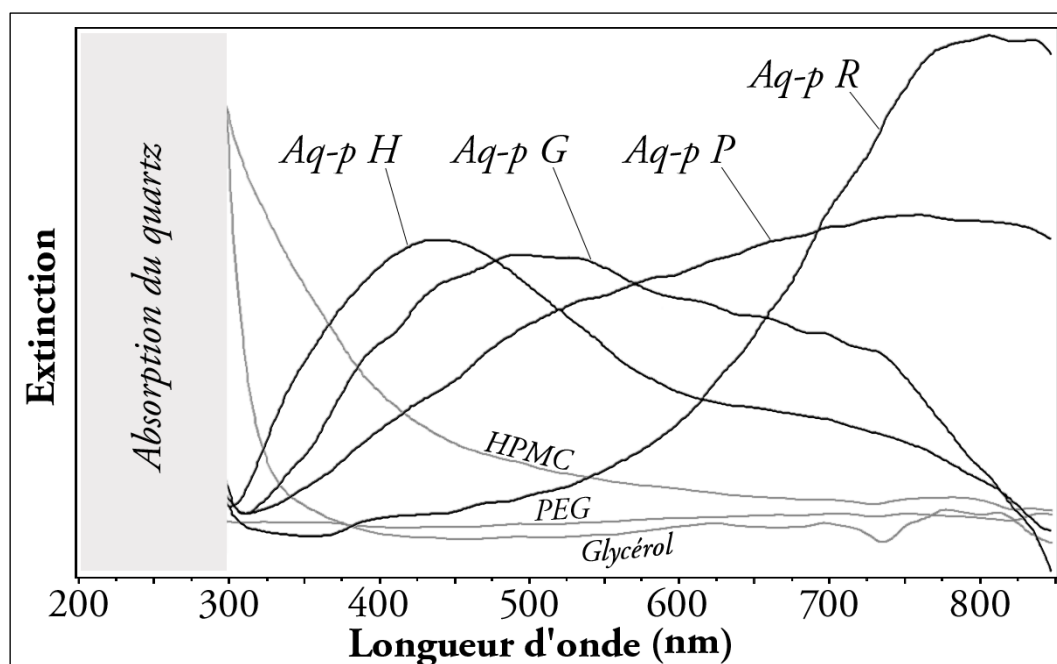


FIG. 3.11 - Spectres d'extinction UV-visible des échantillons d'oxalate de cuivre *Aq-p R*, *Aq-p P*, *Aq-p H* et *Aq-p G* (en noir). Les spectres d'absorption du glycérol, de l'HPMC et du PEG sont également présentés (en gris).

Les spectres d'extinction des échantillons *Aq-p* s'avèrent être très différents en fonction de la présence et de la nature des additifs adsorbés. Alors que le CuC_2O_4 élaboré sans additif (*Aq-p R*) présente une large bande à $\lambda = 800 \text{ nm}$, les échantillons *Aq-p P*, *Aq-p G* et *Aq-p H* présentent des bandes à des longueurs d'ondes inférieures. La bande d'extinction de *Aq-p P* (à environ 750 nm) est beaucoup plus large que pour *Aq-p R* mais est également légèrement décalée vers les plus faibles longueurs d'onde par rapport à la bande d'extinction de *Aq-p R*. Ce décalage est encore plus grand concernant *Aq-p G* dont la bande d'extinction semble être la somme de deux « sous-bandes », l'une assez faible centrée autour de 700 nm et l'autre plus importante centrée autour de 500 nm . Cet échantillon n'absorbe que

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

très peu à 800 nm (bande de *Aq-p R*). Enfin, le spectre d'extinction de *Aq-p H* montre également une double bande dont la plus faible contribution est centrée autour de 700 nm (tout comme pour *Aq-p G*) et la contribution principale est centrée autour de 430 nm. Là encore, cet échantillon n'absorbe que très peu à 800 nm.

Concernant les additifs seuls, la bande d'extinction n'est que partiellement observée dans le cas de l'HPMC et du glycérol, et n'est pas du tout observée entre 300 nm et 850 nm dans le cas du PEG. En effet, les bandes de l'HPMC et du glycérol sont centrées dans un domaine spectral situé en-dessous de 300 nm et seuls les pieds de ces bandes sont observés. La bande de l'HPMC semble très large, une extinction significative étant déjà observée à 450 nm. La bande du glycérol semble beaucoup plus étroite, l'extinction induite par le glycérol ne devenant significative qu'autour de 320 nm.

b. Additifs et absorption optique : origine du phénomène de fluorescence

Si le phénomène de fluorescence observé par spectroscopie Raman est spécifique à la nature des molécules physisorbées sur les NCx de CuC_2O_4 , cette spécificité doit nécessairement se traduire par des différences de propriétés d'absorption optique des différents échantillons *Aq-p*. Les résultats de spectroscopie d'extinction UV-visible confirment en ce sens le caractère significatif des différences observées

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

précédemment au niveau des positions du maximum de fluorescence. Cette technique permet ici également de déterminer si les interactions de physisorption entre les molécules d'additif et CuC_2O_4 sont créées dès la synthèse ou se présentent sous la forme d'exciplexes générés par le rayonnement laser utilisé en spectroscopie Raman. On peut noter que ce raisonnement néglige volontairement le phénomène de diffusion de Mie pouvant contribuer au phénomène d'extinction, les particules des différents échantillons ayant des tailles très proches.

Un exciplexe se forme afin d'abaisser l'état énergétique d'un couple de molécules, celles-ci ayant préalablement atteint un état excité. Dans ce cas, l'état énergétique de l'exciplexe doit être inférieur à l'état énergétique des molécules individuelles à l'état excité. Le passage à un état énergétique excité doit nécessairement être induit par un phénomène d'absorption du rayonnement incident. Si les interactions entre les additifs et CuC_2O_4 résultent de la formation d'exciplexes sous un rayonnement laser à $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, alors : soit le CuC_2O_4 absorbe à cette longueur d'onde, soit les différents additifs (PEG, HPMC et glycérol) absorbent à cette longueur d'onde, soit le CuC_2O_4 et les différents additifs absorbent tous à $514,5 \text{ nm}$ et sont donc équitablement impliqués dans la formation des exciplexes. Or, ni les additifs, ni le CuC_2O_4 élaboré sans additif (*Aq-p R*) ne présentent de phénomène d'absorption significatif à $514,5 \text{ nm}$. Il est donc finalement peu probable que la fluorescence

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

observée précédemment par spectrométrie Raman (partie 3.2.b) soit due à des exciplexes générés par le laser utilisé pour cette technique. En revanche, le phénomène de fluorescence des échantillons *Aq-p P*, *Aq-p H* et *Aq-p G* est en parfait accord avec les résultats de spectroscopie UV-visible montrant que seuls ces échantillons absorbent significativement à 514,5 nm. De plus, les différences d'intensité de la fluorescence entre les échantillons *Aq-p P*, *Aq-p H* et *Aq-p G* (*Aq-p P* < *Aq-p H* < *Aq-p G*) suivent les différences d'absorption de ces échantillons à 514,5 nm (*Aq-p P* < *Aq-p H* < *Aq-p G*).

On peut donc déduire de ces résultats que la présence des additifs utilisés (PEG, HPMC et glycérol) au cours de la synthèse *Aq-p* induit des modifications de propriétés optiques (fluorescence et absorption optique) des particules de CuC_2O_4 et que ces modifications sont spécifiques à la nature des molécules adsorbées. Il reste cependant encore difficile de confirmer définitivement l'intervention directe des interactions entre les additifs et le CuC_2O_4 dans ces effets.

3.3 Dégradation de l'oxalate de cuivre en présence d'additifs

Si les analyses non-destructives utilisées précédemment soulignent déjà la présence et l'influence d'additifs adsorbés sur les particules de CuC_2O_4 , les méthodes d'analyse destructives s'avèrent indispensables à l'étude de certaines propriétés remarquables. Les modifications morphologiques ne constituent en réalité qu'un des effets de la présence de molécules physisorbées sur les mésocristaux *Aq-p*. Cette partie a pour objet de déterminer l'influence des molécules physisorbées à la surface des particules *Aq-p* sur la dégradation de ces dernières selon différentes conditions. La dégradation thermique des échantillons *Aq-p* est étudiée par thermogravimétrie. Le phénomène de photodégradation sous faisceau laser est suivi par spectroscopie Raman afin de contrôler qualitativement l'état d'adsorption des additifs lors de la dégradation des particules de CuC_2O_4 .

3.3.1 Méthodes de caractérisation

a. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) menée dans cette partie a pour principal but d'observer l'effet de la présence des différents additifs utilisés sur le mécanisme de dégradation thermique de CuC_2O_4 . Ces effets peuvent être interprétés en se

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

référant au mécanisme de dégradation thermique de CuC_2O_4 déjà étudié par Jongen *et al.* [13] et par Donkova *et al.* [14] à partir de conditions expérimentales analogues à celles utilisées ici.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique ont été obtenus avec un analyseur thermique TA Instruments SDT Q600. Les mesures sont réalisées sous atmosphère ambiante et les échantillons sont placés dans des creusets en alumine. Le cycle thermique appliqué aux échantillons est défini par une température initiale de 40°C , puis par une montée en température jusqu'à 450°C à une vitesse de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Aucune mesure n'est réalisée lors du refroidissement des échantillons de CuC_2O_4 , ceux-ci s'étant totalement transformés lors du cycle thermique.

b. Photodégradation laser : analyse in situ par spectroscopie Raman

Les analyses de spectroscopies Raman réalisées sur les échantillons *Aq-p* et détaillées dans la partie précédente ont donné lieu à l'observation inattendue d'une évolution dans le temps des spectres obtenus sous l'influence du rayonnement incident. Tout comme dans le cas d'un faisceau électronique intense ou d'une forte élévation de température, un rayonnement laser constitue un apport énergétique capable de dégrader le CuC_2O_4 , ce composé organométallique étant peu stable lorsque soumis à de telles conditions. La spectroscopie Raman permet donc de caractériser et de suivre *in situ* le phénomène de photodégradation laser du CuC_2O_4 .

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

Les résultats de spectroscopie Raman présentés ici ont été obtenus avec un rayonnement incident ($\lambda = 514,5$ nm) dont la puissance a été maintenue constante à 3 mW pour toute la durée de l'expérience (environ 20 min). L'appareillage est le même que celui utilisé pour les analyses de spectroscopie Raman présentées précédemment (cf. partie 3.2.1 b).

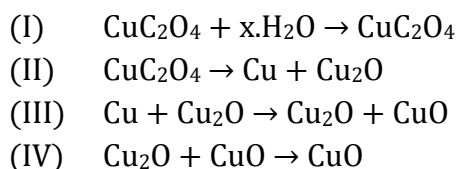
3.3.2 Résultats de l'analyse thermogravimétrique

a. Dégradation thermique de l'oxalate de cuivre

Le mécanisme de dégradation thermique de CuC_2O_4 lors d'une montée en température sous flux d'air repose sur plusieurs étapes distinctes [14]. Une première étape de déshydratation (correspondant à une perte de masse de quelques % de la masse initiale) a tout d'abord lieu entre la température ambiante et 180°C (étape I). Cette première étape est suivie par une perte de masse importante (environ 50 %) correspondant à la décomposition de CuC_2O_4 en un mélange de cuivre métallique (Cu) et d'oxyde cuivreux (Cu_2O) entre 180 et 300°C (étape II). Ces deux étapes caractérisées par des pertes de masses sont suivies par deux étapes distinctes de prise de masse. Le cuivre métallique commence par s'oxyder en Cu_2O tandis que le Cu_2O déjà présent depuis l'étape II s'oxyde en oxyde cuivrique (CuO) entre 300 et 345°C (étape III). Au-delà de 345°C , le Cu_2O restant se transforme à son tour par oxydation en CuO (étape IV).

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

Le mécanisme de dégradation thermique de CuC_2O_4 sous flux d'air peut donc être résumé ainsi :



b. Influence des additifs sur le mécanisme de dégradation thermique

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique pour les échantillons *Aq-P R*, *Aq-p G*, *Aq-p H* et *Aq-p P* sont présentés dans la figure 3.12.

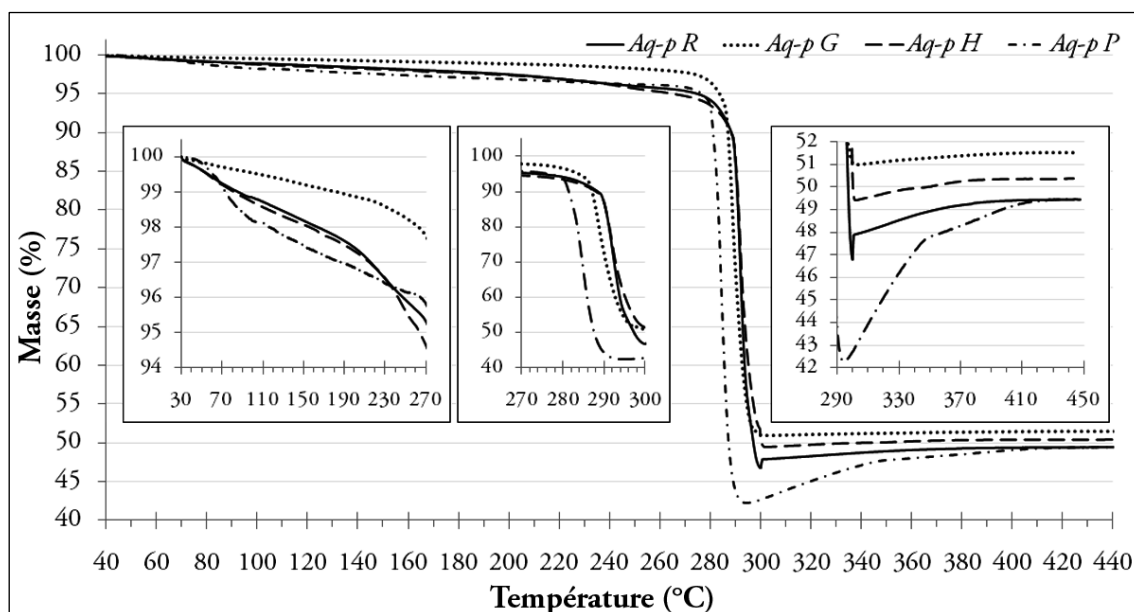


FIG. 3.12 –Analyse thermogravimétrique des échantillons *Aq-p R*, *Aq-p G*, *Aq-p H* et *Aq-p P*. La masse est exprimée en % de la masse initiale de chaque échantillon à température ambiante.

Quelle que soit l'étape de dégradation thermique considérée, des différences évidentes apparaissent entre les échantillons de CuC_2O_4 . De plus, chaque additif semble globalement avoir une influence de nature différente sur la dégradation de

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

CuC_2O_4 . Les additifs semblent néanmoins tous avoir pour effet de ralentir la perte de masse de CuC_2O_4 à basse température (entre la température ambiante et 70°C).

Étape I (température ambiante à 185°C)

L'observation de l'étape I du mécanisme de dégradation met particulièrement en évidence l'effet du glycérol sur la perte de masse de CuC_2O_4 . Celle-ci est en effet ralentie dans le cas de l'échantillon *Aq-p G* par rapport aux autres échantillons. Cet effet peut s'expliquer par un effet de bouclier thermique du glycérol adsorbé sur les mésocristaux *Aq-p G*. Cet effet ne peut se produire que si les molécules de glycérol recouvrent toute la surface des mésocristaux. Or, le mécanisme d'adsorption du glycérol proposé précédemment (cf. partie 3.1.2) consiste en une adsorption sélective sur les faces α des mésocristaux. La morphologie en lentilles des mésocristaux *Aq-p G* (cf. figure 3.1) ne consistant qu'en 2 faces α opposées, ces mésocristaux seraient donc effectivement intégralement recouverts de molécules de glycérol adsorbées.

L'HPMC ne semble pas induire d'effet particulier lors de l'étape I de la dégradation thermique de CuC_2O_4 , cette étape apparaissant quasiment identique pour les échantillons *Aq-p H* et *Aq-p R*.

Le PEG semble induire un effet inverse de celui du glycérol sur l'étape I de dégradation thermique de CuC_2O_4 . La perte de masses de *Aq-p P* est effectivement plus importante lors de cette étape que pour *Aq-p R*. Toujours en s'appuyant sur la

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

proposition de mécanisme d'adsorption des additifs sur les NCx de CuC_2O_4 (cf. partie 3.1.2), ce résultat peut s'expliquer par l'obtention de mésocristaux en forme de coussins troués de part en part (cf. figure 3.1). Cette morphologie implique une surface spécifique des mésocristaux plus importante que pour les autres types de mésocristaux. D'autre part, si l'adsorption du PEG s'effectue sur les deux types de faces des NCx de CuC_2O_4 , cette adsorption concerne particulièrement les NCx désordonnés au cœur de chaque mésocristal. Or, ces NCx ont pour la plupart été préalablement éliminés par le lavage à l'éthanol des mésocristaux *Aq-p P*. En résumé, les mésocristaux *Aq-p P* ont une surface spécifique plus importante que les autres types de mésocristaux et comportent relativement peu d'additif adsorbé. Le PEG ne peut donc pas jouer le même rôle de bouclier thermique que le glycérol vis-à-vis de CuC_2O_4 et la cinétique de déshydratation est également accélérée par la plus grande surface spécifique des particules.

Étape II (185°C à 300°C)

Comme observé dans les études précédentes [14], l'étape II de la dégradation thermique de CuC_2O_4 est caractérisée par une perte de masse assez faible (<10 %) entre 185 et 280°C puis par une forte perte de masse abrupte entre 280 et 300°C.

Le glycérol conserve son effet protecteur vis-à-vis de CuC_2O_4 en limitant la perte de masse par rapport aux autres échantillons *Aq-p* jusqu'à 285°C. À partir de cette température, le glycérol induit une perte de masse abrupte jusqu'à 51 % de la masse

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

initiale. Cette perte de masse est inférieure de 4 % à la perte de masse de *Aq-p R* au cours de cette étape. Ces 4 % pourraient être en partie causés par la présence du glycérol (présent à 2 % en masse d'après les résultats IRTF, cf. partie 3.2.2), celui-ci ne présentant sa principale perte de masse qu'au-delà de 400 °C [15].

Comme pour l'étape I, la présence de molécules d'HPMC adsorbées sur les mésocristaux ne semble pas fondamentalement modifier l'étape II du mécanisme de dégradation thermique de CuC_2O_4 . Ce n'est que vers 295°C qu'un effet de ralentissement de cette perte de masse induit par la présence d'HPMC apparaît, aboutissant à une perte de masse totale de 49,5 %, soit 2,5 % de moins que pour *Aq-p R*. Là encore, la présence d'HPMC pourrait en partie contribuer à cette différence de 2,5 %. La quantité d'HPMC évaluée précédemment par IRTF (cf. partie 3.2.2) était de 37 %, mais cet additif se décompose à partir de 250 °C, le dernier stade de décomposition ne se produisant qu'entre 350 et 500 °C [13].

Enfin, le PEG semble avoir dans cette étape un effet surprenant lorsqu'on le compare aux effets du glycérol et de l'HPMC. La perte de masse principale se trouve prématurée de presque 10°C en présence de PEG par rapport à *Aq-p R*, ce qui est beaucoup plus important que dans le cas du glycérol. De plus, cette étape aboutit en présence de PEG à une masse de 42 % de la masse initiale, soit une perte de 5 % de plus que sans additif. Si la décomposition prématurée reste encore mal comprise,

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

une décomposition de CuC_2O_4 en Cu tout en limitant l'oxydation du Cu en Cu_2O pourrait peut-être expliquer le résultat surprenant de perte de masse supérieure à celle de CuC_2O_4 élaboré sans additif. L'arrangement ordonné et compact des NCx dans les mésocristaux *Aq-p P*, limitant le contact entre ces NCx et l'air, pourrait justifier cet effet. Une telle explication ne pourra néanmoins pas être vérifiée ici.

Étapes III et IV (300°C à 450°C)

Seules les reprises de masse diffèrent dans les étapes III et IV d'un échantillon à l'autre. La température de transition entre ces étapes reste sensiblement la même.

Les reprises de masse des échantillons *Aq-p G* et *Aq-p H* sont plus faibles que pour *Aq-p R* et sont d'autant plus faibles que la perte de masse liée à l'étape II était faible.

Ce phénomène ne signifie par pour autant que l'oxydation de Cu et de Cu_2O en CuO n'est pas complète. Le glycérol et l'HPMC subissent à ces températures une décomposition se traduisant par une perte de masse. Les faibles reprises de masse des échantillons *Aq-p G* et *Aq-p H* résultent donc à la fois de l'oxydation de Cu et Cu_2O et de la perte de masse liée à la décomposition du glycérol et de l'HPMC.

L'effet du PEG sur la reprise de masse de CuC_2O_4 est en accord avec la perte de masse supérieure à celle de *Aq-p R* lors de l'étape II. Cette reprise en masse importante permet à l'échantillon *Aq-p P* d'atteindre une masse relative identique à celle de *Aq-p R* à la fin de la rampe thermique. Ce phénomène s'explique facilement à partir de l'hypothèse formulée pour l'étape II et appuierait donc celle-ci. En effet,

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

la perte de masse importante de l'étape II pour $Aq-p\ P$ avait été expliquée par une limitation de la formation d'oxyde favorisant une grande proportion de Cu. Les étapes III et IV verraient donc l'oxydation d'une plus grande quantité de Cu pour $Aq-p\ P$ que pour $Aq-p\ R$. De plus, le point d'inflexion marquant le passage de l'étape III à l'étape IV est plus marqué pour $Aq-p\ P$ que pour tous les autres échantillons. Cet effet pourrait s'expliquer par le fait que la dégradation thermique de $Aq-p\ P$ est moins marquée par la coexistence de Cu avec Cu_2O ou de Cu_2O avec CuO , ce qui délimite mieux les étapes d'oxydation.

3.3.3 Résultats de la spectroscopie Raman

a. Désorption des additifs induite par exposition laser

L'évolution du spectre Raman de CuC_2O_4 étant qualitativement très similaire pour tous les échantillons $Aq-p$, la figure 3.13 ne représente que les résultats concernant l'échantillon $Aq-p\ G$.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

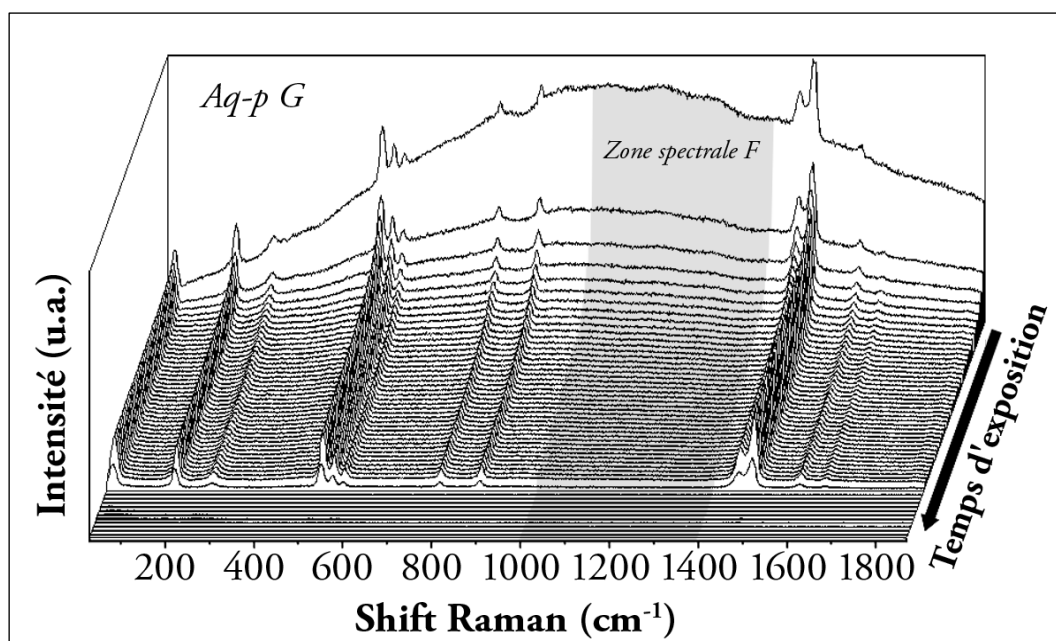


FIG. 3.13 - Évolution du spectre Raman de l'oxalate de cuivre Aq-p G au cours du temps d'exposition à la source laser ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$, puissance réglée à 3 mW).

Cette évolution peut être décrite en plusieurs étapes successives.

La première étape est une forte décroissance du phénomène de fluorescence se traduisant par une décroissance exponentielle de la ligne de base du spectre Raman.

Cette chute d'intensité ne concerne que la fluorescence et non la diffusion Raman.

En effet, les intensités des pics de diffusion Raman restent inchangées relativement à la ligne de base tout au long de la décroissance de cette dernière. Une telle

diminution de la fluorescence est un phénomène déjà connu sous le nom de

« photobleaching » (peut être traduit par « photoblanchiment ») et notamment

observé sur des comprimés enrobés [7]. L'origine de ce phénomène avait alors été

interprétée comme une désorption de l'enrobage des comprimés étudiés [7]. Il a été

déterminé précédemment (partie 3.2) que la fluorescence observée pour les

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

échantillons *Aq-p* comportant des additifs résulte des interactions de physisorption entre les molécules d'additifs et les particules de CuC_2O_4 . Une décroissance de l'intensité de fluorescence signifie donc une diminution de ces interactions de physisorption, et donc un phénomène de désorption des additifs sous l'influence du laser incident. Une telle interprétation rejoint par conséquent les conclusions de Kauffman *et al.* concernant le phénomène de « photobleaching » [7].

La deuxième étape survient alors que la fluorescence a atteint une intensité très faible par rapport à son intensité initiale. Cette deuxième étape consiste cette fois en une brutale chute d'intensité des pics de diffusion Raman du spectre. Cette disparition de l'intensité diffusée ne peut signifier que la dégradation chimique de l'échantillon sous l'influence du laser incident. Une chute de la fluorescence résiduelle accompagne également cette dégradation.

La zone spectrale F, représentée en gris sur la figure 3.13, est un domaine dans lequel aucun pic de diffusion Raman n'apparaît. L'intensité lumineuse détectée dans cette zone ne correspond donc qu'à de la fluorescence. Cette zone spectrale F a volontairement été choisie pour constituer le domaine dans lequel l'intensité de fluorescence a été intégrée pour chaque échantillon analysé. L'intégration de l'intensité de fluorescence pour les 4 échantillons *Aq-p* sur le même domaine spectral permet de comparer l'évolution du phénomène de fluorescence en fonction du

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

temps d'exposition au laser entre ces différents échantillons

b. Influence des additifs à faible puissance d'exposition laser

La décroissance de l'intensité intégrée de fluorescence au cours du temps d'exposition laser a pu être ajustée pour tous les échantillons *Aq-p* à l'aide d'une fonction double exponentielle caractéristique :

$$I(t) = I_0 + A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$$

$I(t)$: intensité de fluorescence au cours du temps t

I_0 : intensité de fluorescence résiduelle avant dégradation

A_1, A_2 : paramètres d'amplitude

τ_1, τ_2 : temps de vie caractéristiques

Les résultats des ajustements sont présentés dans le tableau 3.1.

	I_0	A_1	τ_1	A_2	τ_2
<i>Ap-q R</i>	79,87	447,97	13,32	342,36	97,35
<i>Aq-p P</i>	373,88	4110,62	15,29	2551,09	109,36
<i>Aq-p H</i>	677,49	5143,79	16,30	3739,50	130,69
<i>Aq-p G</i>	819,23	8194,68	13,11	5183,70	117,90

TAB. 3.1 – Résultats des ajustements de l'intensité de fluorescence au cours du temps d'exposition laser par la fonction : $I(t) = I_0 + A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$

Cette fonction à deux termes exponentiels décroissants indique que la décroissance de la fluorescence s'effectue sous deux régimes distincts, impliquant par conséquent deux types de sources fluorescentes [16]. L'origine de ces deux sources fluorescentes reste néanmoins incertaine au regard des résultats de la partie 3.2.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

L'évolution des intensités intégrées de fluorescence des échantillons *Aq-p* en fonction de temps d'exposition au laser est représentée dans la figure 3.14.

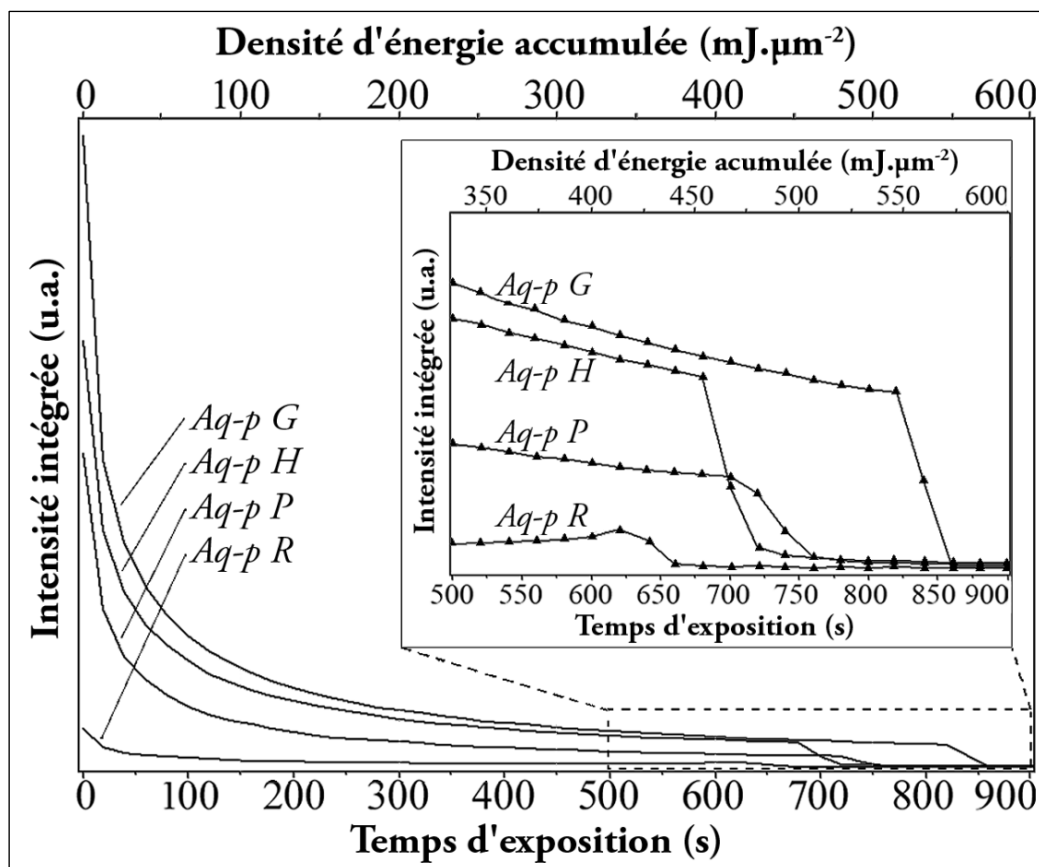


FIG. 3.14 - Évolution de l'intensité de fluorescence (intégrée sur la zone spectrale F, cf. figure 3.13) des échantillons de CuC_2O_4 *Aq-p* au cours du temps d'exposition à la source laser ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$, puissance régulée à 3 mW).

On retrouve bien sur cette figure l'importante différence d'intensité de ligne de base entre le CuC_2O_4 *Aq-p R* et les échantillons de CuC_2O_4 comportant des additifs au début de l'exposition laser. Les échantillons *Aq-p P*, *Aq-p H* et *Aq-p G* voient plus de la moitié de leur fluorescence diminuer en à peine 1 min d'exposition alors que la durée de vie des échantillons sous le faisceau laser dépasse les 10 min (600 s). L'étape

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

finale de dégradation des échantillons *Aq-p* se traduit par la chute d'intensité détectée entre 600 s et 900 s. Cette zone du graphe de la figure 3.14 a d'ailleurs été agrandie pour plus de lisibilité. Chaque point représenté sur les courbes dans l'encadré correspond à un spectre Raman obtenu au temps d'exposition indiqué. Alors que la durée de vie sous exposition laser (3 mW) du CuC_2O_4 sans additif (*Aq-p R*) est de 620 s, les durées de vie des échantillons de CuC_2O_4 contenant les additifs physisorbés sont significativement plus longues. L'échantillon *Aq-p P* présente une durée de vie de 700 s, l'échantillon *Aq-p H* de 680 s, et l'échantillon *Aq-p G* présente la durée de vie la plus longue avec 830 s.

Ces résultats montrent que, sous une exposition laser ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) de 3 mW, les additifs physisorbés sur les particules de CuC_2O_4 ont pour effet de prolonger la durée de vie de ces particules. En effet, dans le cas de *Aq-p R*, le laser expose directement les particules de CuC_2O_4 , celles-ci n'ayant pas d'additif adsorbé à leur surface. La dégradation chimique des particules n'étant pas immédiate et survenant au bout d'un temps déterminé (620 s), cette photodégradation doit donc résulter d'un processus d'accumulation d'énergie ($414 \text{ mJ} \cdot \mu\text{m}^{-2}$). Lorsque l'exposition laser se fait sur les échantillons de CuC_2O_4 comportant des additifs, une partie de l'énergie incidente est consacrée à la désorption des molécules d'additif (décroissance de l'intensité de fluorescence). Ce phénomène explique qu'une énergie accumulée plus

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

importante soit alors nécessaire pour provoquer la dégradation des particules de CuC_2O_4 (467 $\text{mJ} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ pour *Aq-p P*, 450 $\text{mJ} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ pour *Aq-p H* et 550 $\text{mJ} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ pour *Aq-p G*). Bien sûr, il est à prévoir que ce type de phénomène ne soit valable que pour de faibles puissances d'illumination étant donné les conclusions précédentes tirées des résultats d'analyse thermogravimétrique (cf. partie 3.3.2).

La fluorescence résiduelle visible au moment de la photodégradation des échantillons *Aq-p* comportant les additifs (cf. figure 3.14) indique qu'il subsiste des molécules d'additif lorsque le CuC_2O_4 se dégrade. Ce résultat montre que la couche d'additifs adsorbés sur les particules de CuC_2O_4 ne constitue pas un bouclier total vis-à-vis de l'énergie du laser incident, mais simplement un retardateur de photodégradation (dans le cas des paramètres d'exposition laser utilisés ici).

La figure 3.15 qui suit schématise le processus de désorption des additifs physisorbés ainsi que le phénomène de photodégradation de CuC_2O_4 sous l'exposition du laser incident ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$, puissance réglée à 3 mW).

La densité d'énergie accumulée a ici été préférée au temps pour la description du processus de photodégradation. La densité d'énergie permettra en effet par la suite de pouvoir comparer les résultats obtenus pour différentes puissances du laser incident.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

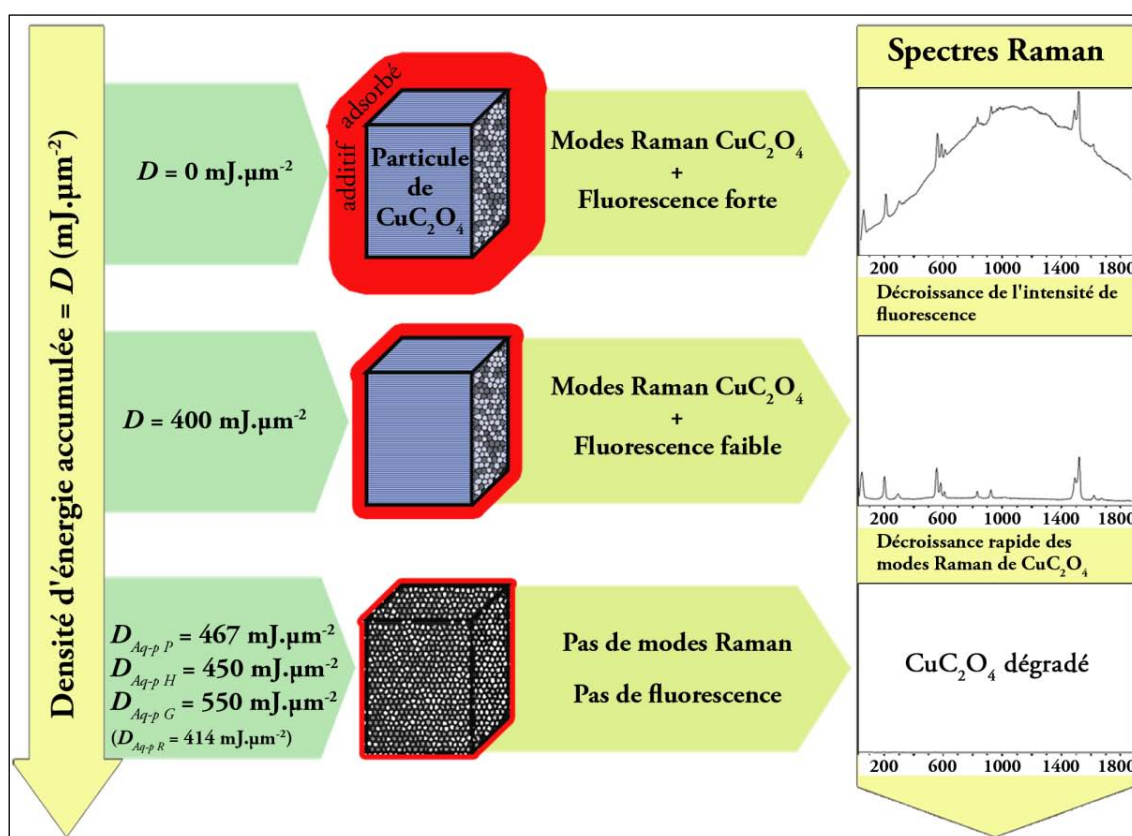


FIG. 3.15 - Schéma de la désorption des additifs et de la photodégradation des particules Aq-p exposées au rayonnement laser ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$, puissance réglée à 3 mW).

c. Influence de la puissance du laser sur le rôle des additifs

La puissance du laser incident est un paramètre très influent dans le processus de photodégradation du matériau composite que constituent les particules de CuC_2O_4 enrobées d'additif. En effet, si les molécules d'additif physisorbées à la surface des particules de CuC_2O_4 ont pour effet de retarder la dégradation de ces particules lorsque la puissance du laser incident est de 3 mW , cette propriété n'est pas nécessairement conservée à des puissances plus importantes. Les temps d'exposition (durées de vie) et les densités d'énergie accumulée au moment de la dégradation des

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

échantillons *Aq-p* ont donc été mesurées pour différentes puissances du rayonnement laser incident (cf. figure 3.16).

Ces résultats montrent très clairement que le rôle des additifs physisorbés n'est pas du tout le même pour une faible puissance du laser incident (3 mW) et pour des puissances plus importantes.

Alors que l'effet des additifs était de prolonger la vie des échantillons *Aq-p* sous un rayonnement incident de 3 mW, cet effet n'est déjà plus valable pour les échantillons *Aq-p P* et *Aq-p H* à une puissance de 3,5 mW. En effet, le PEG et l'HPMC induisent une photodégradation du CuC_2O_4 survenant plus tôt et avec des densités d'énergie plus faibles que pour le CuC_2O_4 sans additif (*Aq-p R*). Le glycérol a encore pour effet de retarder le processus de photodégradation à cette puissance. À la puissance de 4,5 mW, la tendance qui se profilait à 3,5 mW se confirme : les 3 additifs utilisés ont tous pour effet de raccourcir la durée de vie du CuC_2O_4 sous l'exposition du laser. Cet effet semble d'ailleurs être maintenu pour des puissances encore plus importantes comme en témoignent les résultats à 7,5 mW.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

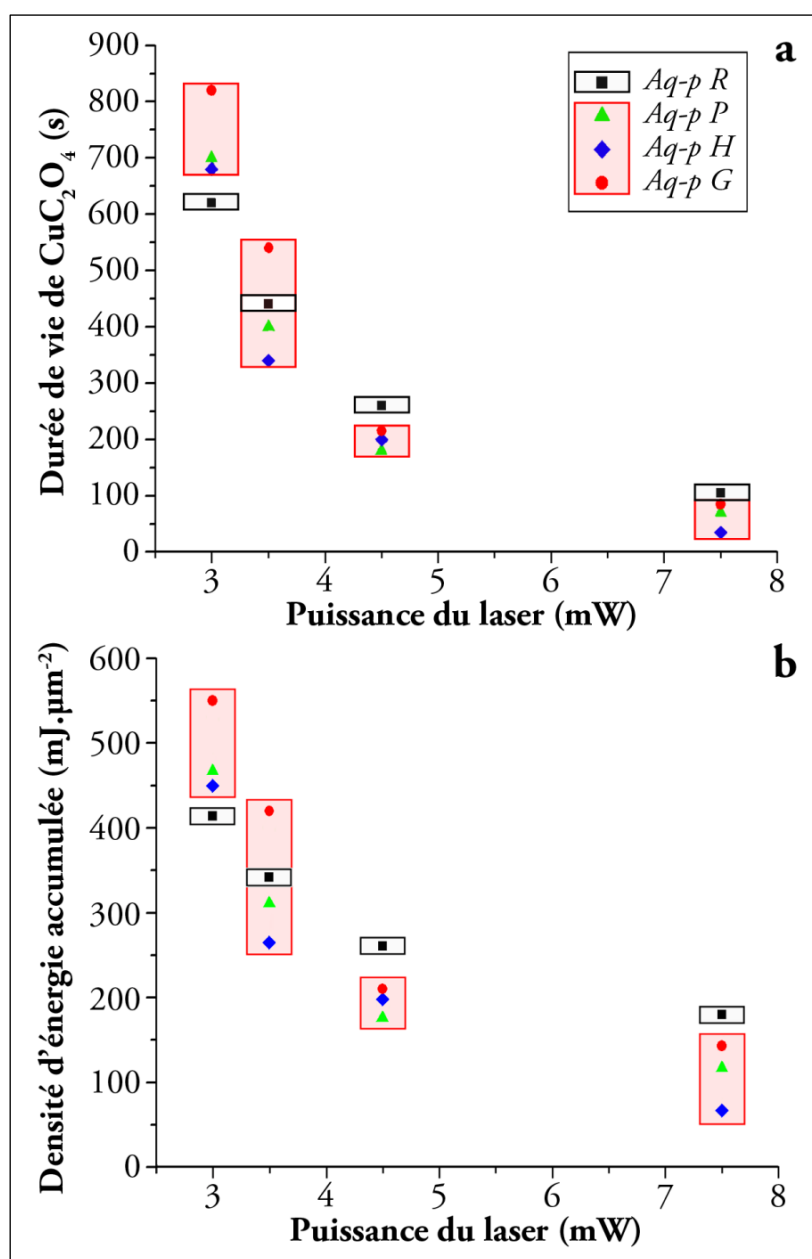


FIG. 3.16 - Influence de la puissance du laser incident ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) sur la durée de vie (a) et la densité d'énergie accumulée (b) avant la dégradation des échantillons Aq-p.

Un autre phénomène intéressant, qui lui ne dépend pas de la présence d'additif, doit être souligné : la quantité d'énergie nécessaire pour dégrader un échantillon Aq-p donné diminue avec la puissance du laser incident. Ce phénomène peut a priori paraître étonnant dans la mesure où la densité d'énergie accumulée tient compte à la

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

fois de la puissance du laser et du temps d'exposition. Si le processus de transfert énergétique entre le rayonnement laser et les échantillons $Aq-p$ n'était que purement accumulatif (augmentation de l'énergie accumulée), la densité d'énergie accumulée afin de dégrader un échantillon donné devrait être constante en fonction de la puissance du laser. On peut donc conclure que ce transfert énergétique comporte une composante dissipative (diminution de l'énergie accumulée) significative.

Le processus dissipatif de l'énergie est caractérisé par le transfert thermique entre les échantillons $Aq-p$ et l'air environnant. La cinétique du processus accumulatif de l'énergie transférée par le laser aux échantillons dépend directement de la puissance du laser incident. En revanche, la cinétique du processus dissipatif est étroitement liée aux caractéristiques physiques des échantillons, telles que leur résistivité thermique.

La quantité d'énergie que le laser incident doit fournir pour induire la photodégradation d'un échantillon $Aq-p$ résulte donc de la compétition entre un processus d'accumulation d'énergie et un processus de dissipation d'énergie. En considérant cette affirmation, l'effet des additifs physisorbés sur les particules $Aq-p$ peut avoir des conséquences différentes à faible puissance du laser incident (3 mW) et à plus forte puissance ($\geq 3,5$ mW). En effet, à une puissance de 3 mW, le rôle « retardateur » des additifs vis-à-vis de la photodégradation de CuC_2O_4 laisse penser

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

que les additifs se comportent à la manière d'une résistance thermique freinant ainsi le transfert d'énergie entre le laser incident et les particules *Aq-p*. Lorsque l'on augmente la puissance du laser, le rôle « accélérateur » des additifs vis-à-vis de la photodégradation de CuC_2O_4 peut s'expliquer par une entrave à la dissipation d'énergie par les particules *Aq-p*. Si le processus dissipatif est limité par la présence d'additifs enrobant les particules de CuC_2O_4 , l'énergie reçue par ces particules sera davantage influencée par le processus accumulatif et le seuil énergétique de photodégradation sera donc atteint plus tôt.

Les additifs physisorbés agiraient donc comme une barrière thermique limitant à la fois l'apport d'énergie du laser incident aux particules de CuC_2O_4 et la dissipation de l'énergie par ces particules. Cette proposition de mécanisme concernant l'effet des additifs sur le processus de photodégradation de CuC_2O_4 en fonction de la puissance du rayonnement incident est résumée schématiquement dans la figure 3.17.

Par un unique effet de limitation aux transferts énergétiques, la présence des additifs physisorbés sur les particules de CuC_2O_4 permet donc d'expliquer les différentes cinétiques de dégradation mesurées pour différentes puissances du rayonnement incident.

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

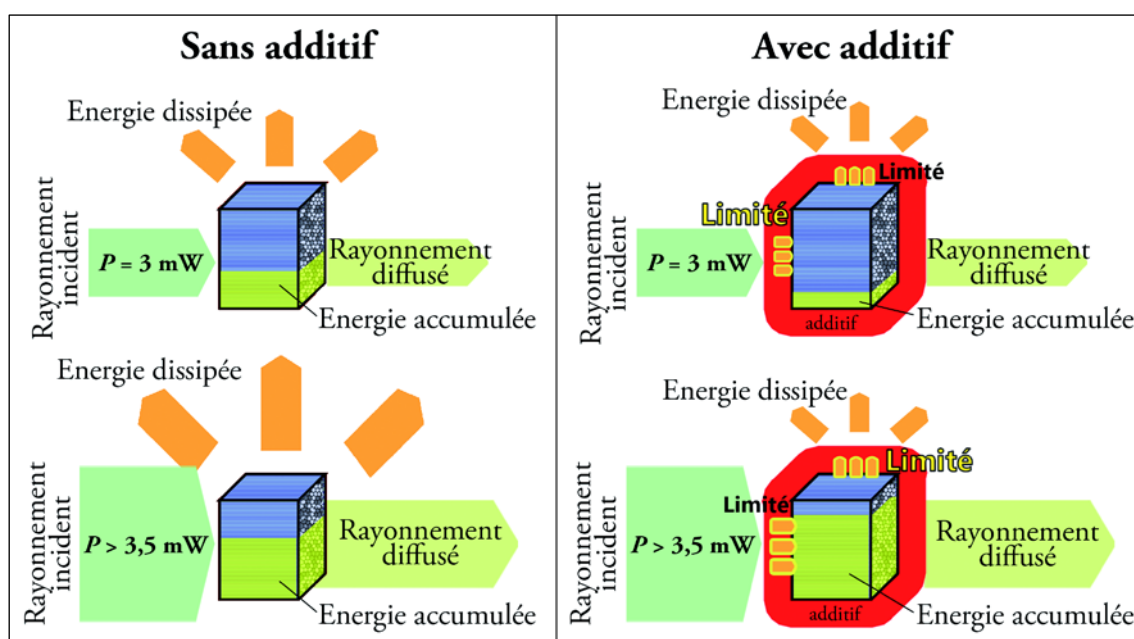


FIG. 3.17 - Schéma de l'influence de la présence d'additif et de la puissance du laser incident P ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) sur l'énergie accumulée par les échantillons Aq-p et sur la dissipation d'énergie pour un temps d'exposition quelconque.

3.4 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont pu montrer l'influence significative de la présence d'additifs sur le mécanisme d'auto-assemblage des NCx de CuC_2O_4 . Les modifications morphologiques observées par MEB ont conduit à la suggestion d'un processus de reconnaissance de faces cristallines des NCx par les molécules d'additifs. Ces effets appuient le mécanisme d'auto-assemblage proposé dans le chapitre précédent. L'étude spectroscopique des échantillons de CuC_2O_4 élaborés en présence d'additifs a montré que la fluorescence détectée par spectroscopie Raman constitue un indicateur des interactions entre le CuC_2O_4 et les additifs. Les résultats d'ATG et de photodégradation laser soulignent enfin les modifications du mécanisme de dégradation et des propriétés thermiques de CuC_2O_4 tout en confirmant la théorie d'une physisorption des molécules d'additifs sur les particules de CuC_2O_4 . L'interprétation de l'allure de la décroissance de fluorescence reste ouverte, celle-ci suggérant deux sources fluorescentes distinctes.

3.4.1 Perspectives : vers l'élaboration de mésostructures complexes

Comme pour tout composé nanostructuré, les propriétés des mésocristaux *Aq-p* sont très influencées par les interfaces qui constituent ces derniers. L'originalité de CuC_2O_4 réside principalement dans la diversité des mésostructures qu'il est possible

3. Effets d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

d'obtenir en modifiant la nature de ces interfaces. Si l'utilisation d'additifs permet de modifier le mécanisme d'auto-assemblage spontané des NCx *Aq-p*, les géométries des assemblages obtenus ainsi sont limitées. En effet, ces géométries ne peuvent être que des hexaèdres gauches (les 2 faces α n'étant pas planes) dont le facteur de forme varie entre les deux géométries ultimes de lentille et de bâtonnet [1].

Un procédé permettant de contrôler la construction d'assemblages nanostructurés complexes doit contraindre le mécanisme d'assemblage selon un motif déterminé et non simplement modifier le mécanisme d'assemblage spontané. Ceci impliquerait donc de générer un motif déterminé à l'échelle de quelques nanomètres capable de contraindre l'assemblage des NCx de CuC_2O_4 . Les diverses applications de la microscopie en champ proche pourraient en cela apporter une solution à travers les techniques de nanolithographie. Ces techniques pourraient en effet permettre de générer des structures bidimensionnelles contrôlées de NCx de CuC_2O_4 interagissant avec une surface judicieusement modifiée.

3.4.2 Interactions entre molécules d'additifs et nanocristaux dans des nanostructures « cœur-couronne » d'oxalate de cuivre

Quelques résultats marquants de ce chapitre sont présentés dans l'article qui suit. Les effets des additifs sur CuC_2O_4 et sur sa photodégradation y sont détaillés. Soumis au *Journal of Physical Chemistry C*, cet article est en attente de publication.

Additive Molecules and Nanocrystals Interactions in Copper Oxalate Core-Shell Nanostructures

Julien Romann^{1,2}, Jean-Christophe Valmalette^{1,2,*}, Virginie Chevallier^{1,2} and Alexandre Merlen^{1,2}

¹ Université Sud Toulon-Var, IM2NP

² CNRS, IM2NP (UMR 6242)

Bâtiment R, BP 20132, F-83957 La Garde Cedex, France

*Corresponding author: valmalette@univ-tln.fr

Copper oxalate (CuOx) mesocrystalline nanostructures have been synthesized by aqueous precipitation. Several morphologies of these nanostructures could be obtained with high monodispersity depending of the presence and the nature of additive molecules (glycerol, PEG and HPMC). A core-shell structure of the CuOx mesocrystals and a radial self-assembly mechanism are deduced from the respective effects of each additive on the mesocrystals morphologies. Additive molecules are detected by FTIR spectroscopy in CuOx powders in spite of the post-synthesis washing steps. A fluorescence phenomenon occurring in CuOx synthesized with additives is highlighted by an atypical use of Raman spectroscopy. This fluorescence seems to be specific to the combination of CuOx with additive molecules. We suggest that fluorescence is generated by interactions between nanocrystals and adsorbed molecules. Additive desorption is finally both performed and real-time monitored by Raman spectroscopy by using the incident laser source.

Introduction

Designing complex structures at the micrometer (μm) and nanometer (nm) scales is a constant objective shared by a large research community for several decades. Various strategies have been explored to create low dimensional patterns by using either top-down or bottom-up techniques. For many years now, top-down methods like lithography are widely applied in many technological areas. In spite of recent improvements, it is well known that these methods tend to reach their limits concerning size and complexity of the created structures. On the other hand, the bottom-up way knows an increasing interest due to the great potential of complexity it offers at small scales.¹ The idea of using molecules or nanoparticles (NPs) as building blocks for self-assembly processes constitutes a major route to create either continuous nanostructures, such as complex nano-layers, or finite nano-objects, such as three-dimensional (3D) nanostructured assemblies.² In this last example, the ability to organize NPs in larger 3D assemblies allows to create and control new properties of these nanostructures, contrary to simple agglomerates of disordered NPs.³ To elaborate such 3D nanostructures, one main technical challenge is to generate a self-organization process of the NPs as these particles can hardly be manipulated individually at these scales. The concept of self-organization encompasses both notions of order associated to the assembly process and spontaneity at a reasonable kinetic scale. These two conditions to achieve self-organization often require materials for which a nanometric size is not a sufficient property. Anisotropy combined with a nm-scaled structure is a key property to generate self-organized systems and multi-scaled materials. One simple illustration of particles featuring such a combination is nanocrystals (NCs). The

NCs anisotropy, which is inherent to their crystalline structure, can sometimes induce self-organization in 2D and 3D superlattices.³ This phenomenon can be observed in various “biomimetic” compounds, such as copper oxalate (CuOx), a naturally nanostructured material obtained by aqueous precipitation and already studied for its particular mesocrystalline structure resulting from the self-assembly of NCs.⁴⁻⁶ Preliminary works have shown that CuOx is structured in 3D nanocrystalline assemblies (3D-NCAs) of oriented NCs and that the morphology of these 3D-NCAs could be controlled by adding surfactants to the precipitation environment during the CuOx synthesis.^{4,6} This morphological modification highlighted changes in the NCs self-assembly mechanism due to the surfactants, but the remaining presence of these additives in the CuOx samples could not be detected yet.⁶ These results lead to a real uncertainty concerning the role of additive molecules in the self-assembly process of CuOx NCs.

The present work is carried out in order to determine whether additive molecules only behave as kinetic modifiers during the NCs self-assembly process, or modify the inner structure of CuOx NCs, or finally interact directly with CuOx NCs by changing their surface properties and, therefore, their ability to self-organize in 3D-NCAs. In the latter case, additive molecules still have to be present in or around the CuOx NCs. The precise influence of each additive on the previously determined self-assembly mechanism is first studied from the observation of the 3D-NCAs morphologies by SEM. The presence of remaining additives in the CuOx samples is then examined by FTIR. In addition, Raman spectroscopy is used in an unusual way to investigate the presence of adsorbed additives by analyzing Raman scattering and

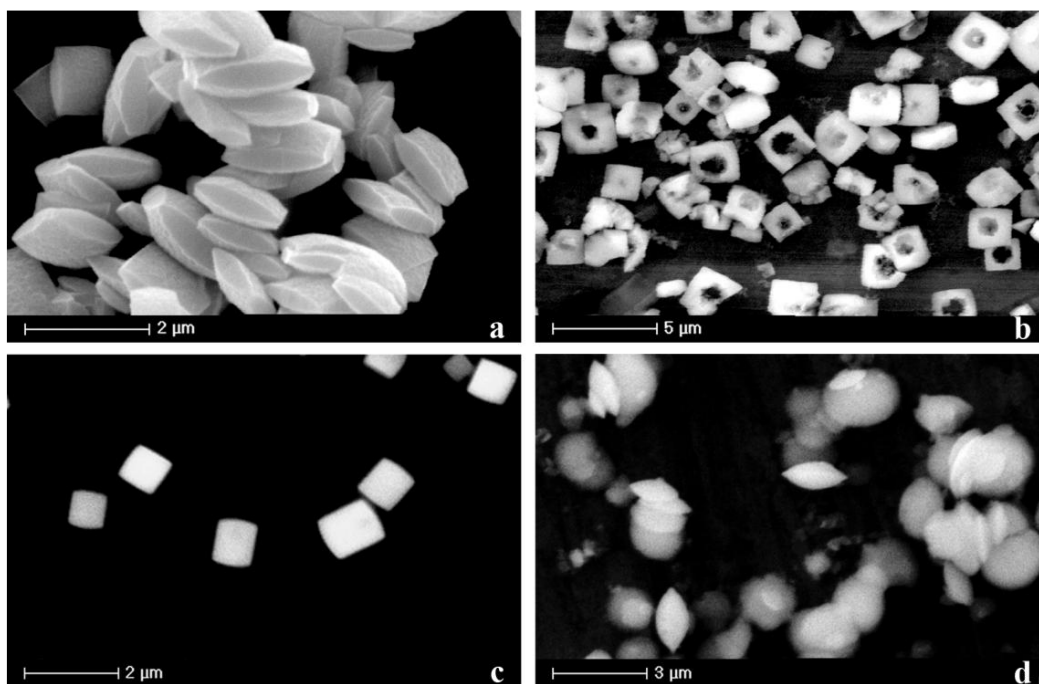


Figure 1. SEM micrographs of CuOx-R (a), CuOx-P (b), CuOx-H (c) and CuOx-G (d) nanostructures.

fluorescence emission at the same time. The effect of additive molecules on the CuOx photo-degradation phenomenon occurring under laser exposure is finally highlighted *in situ* by Raman spectroscopy.

Experimental section

Copper oxalate ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with $0 \leq n < 1$) was precipitated in water using copper nitrate dihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and sodium oxalate ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) aqueous solutions. The precipitation was carried out by adding the two reactant solutions (4×10^{-2} mol/L of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ respectively) to a CuOx saturated solution (2.22×10^{-4} mol/L of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). All these solutions were adjusted to pH = 5 using HNO_3 and NaOH . The precipitation was realized without additive in order to obtain “reference” copper oxalate (the CuOx-R sample), but also with 30 g/L of polyethylene glycol ($(\text{HO})\text{CH}_2[\text{CH}_2\text{OCH}_2]_n\text{CH}_2(\text{OH})$) leading to the CuOx-P sample, with 125 g/L of glycerol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) leading to the CuOx-G sample and with 10 g/L of HPMC (powder from Acros Organics) ($[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y(\text{OC}_3\text{H}_7)_z]_n$) leading to the CuOx-H sample. The obtained suspensions were kept under permanent soft stirring and the temperature was regulated to 40°C for different aging times. Copper oxalate aqueous suspensions were then vacuum filtered through a 0.1 μm membrane. The final powders were dried at 80°C for 12 h, then washed with ethanol and finally filtered and dried again following the same process.

The aspect and morphology of the CuOx 3D-NCAs were observed using a Philips XL-30 SEM at an accelerating voltage of 20 kV. FTIR spectroscopy was carried out with a Perkin-Elmer Spectrum GX spectrometer featuring a highly sensitive MCT detector and FTIR results were obtained using the transmission mode through KBr. Raman spectroscopy and photo-degradation studies were carried out with a Horiba Jobin-

Yvon LabRam HR800 spectrometer at an excitation wavelength of 514.5 nm. The laser source power is constantly regulated at 3 mW and a 10X optical microscope objective was used to illuminate the CuOx samples with this laser source.

Results and Discussion

1. Morphological effects of additives on CuOx nanostructures. The morphology of CuOx 3D-NCAs and the specific modifications induced by PEG, HPMC and glycerol on this morphology confirm the observations made in previous studies.^{4,6,7} Cushion-like CuOx particles with lateral dimensions (measured along a bulged face) of about 1.5 μm are obtained without additive (Fig. 1a). The CuOx-P particles appear as drilled cushions with the same lateral dimensions as CuOx-R particles (Fig. 1b). This morphology has been explained to result from an etching process induced by PEG.⁷ The holes, always localized on the bulged faces of the CuOx-P nanostructures, can only be observed after the washing process of the sample preparation. This clearly suggests a nanocrystalline disassembly process that occurs preferentially at the core of the CuOx-P nanostructures, which is consistent with a core-shell arrangement previously predicted for CuOx 3D-NCAs.⁵ Cubes to short square rods are obtained concerning CuOx-H (Fig. 1c). The lateral dimensions (about 1 μm) are lower than the lateral dimensions of CuOx-R nanostructures. This is consistent with an anisotropic self-assembly process that is frozen by HPMC along specific directions.^{4,6} Finally, a lens-like morphology is obtained for CuOx-G nanostructures (Fig. 1d). The lateral dimension, which corresponds here to the diameter of the nanostructured lenses, is about 2 μm. This lens-like morphology with no plane faces is consistent with a radial self-assembly process that is accelerated by glycerol.

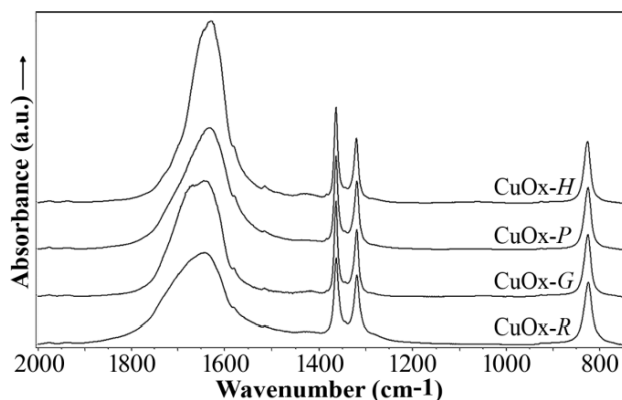


Figure 2. Transmission FTIR spectra of CuOx-R, CuOx-G, CuOx-P and CuOx-H samples.

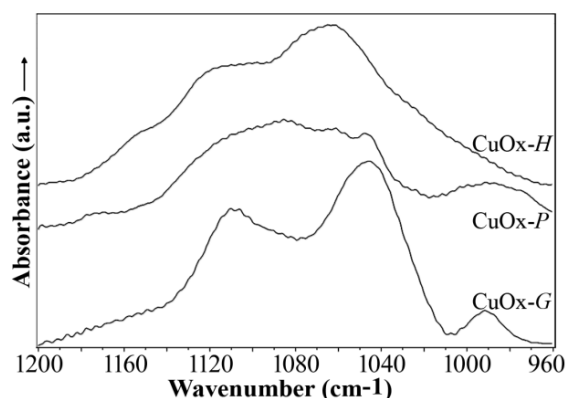


Figure 3. Transmission FTIR spectra of CuOx-additives samples.

The effects of PEG, HPMC and glycerol clearly highlight the CuOx 3D-NCAs mesostructure as well as the self-assembly process that define their growth. The drilled CuOx-P particles may be a sign that the additive effect is not the same in the core of a particle, where CuOx NCs easily disassemble in ethanol, and in its shell, where interactions between these NCs seem to be higher. The particles shapes observed in the CuOx-H and CuOx-G samples underline the radial self-assembly process of CuOx 3D-NCAs through the kinetic modifications induced by HPMC and glycerol.

2. FTIR spectroscopy. FTIR spectra of the CuOx samples are displayed in Fig. 2. An increasing vertical offset has been applied for each spectrum to improve results clarity. These spectra present the same CuOx vibration modes⁸: Cu–O stretching and C–O deformation (820 cm⁻¹), symmetric C–O stretching and deformation (1317 and 1361 cm⁻¹) and finally anti-symmetric C=O stretching (1632 cm⁻¹). This last band appears clearly different from one CuOx sample to another. It is strongly asymmetric and has to result from several component bands, including the $\delta(\text{O–H})$ band from hydration water (1650 cm⁻¹).⁹ The relative intensities of these component bands depend on the presence and type of additive during the CuOx synthesis. These differences indicate slight vibrational modifications taking place either within the NCs or at the NCs and 3D-NCAs surfaces. The main vibrational modes of the neat HPMC (1068 and 1122 cm⁻¹), PEG (1100 cm⁻¹) and glycerol (1048 and 1114 cm⁻¹) are not visible in this figure. This feature suggests that additives

are either absent from the CuOx-additive samples due to the ethanol washing step after synthesis, or in too low quantities to be observed here.

The FTIR spectra of the CuOx-H, CuOx-P and CuOx-G samples (Fig. 3) have been acquired with high intensity magnification in the 960–1200 cm⁻¹ spectral region, where the CuOx-R spectrum does not show any peak. The CuOx-additive spectra let clearly appear vibrations modes that could not be observed in Fig. 2 in the same spectral region. The band at 1065 cm⁻¹ in the CuOx-H spectrum is consistent with a C–O–C vibration mode from neat HPMC.^{10,11} The broad band around 1080 cm⁻¹ in the CuOx-P spectrum is consistent with the two C–O stretching mode components (1060 cm⁻¹ and 1100 cm⁻¹) from neat PEG.^{10,12} The bands at 1040 cm⁻¹ and 1112 cm⁻¹ in the CuOx-G spectrum are clearly consistent with respectively antisymmetric and symmetric C–O stretching modes from neat glycerol.^{10,13} These vibration modes highlight remaining additives in these CuOx samples in spite of the carefully realized washing steps. This clearly suggests that a fraction of these additives remain adsorbed on the CuOx NCs surface. The quantities of adsorbed additives (relatively to the samples weight) have been estimated from the measured absorptions in the 960–1200 cm⁻¹ spectral region: 37 wt% for HPMC, 13 wt% for PEG and 2 wt% for glycerol. The significant differences concerning these calculated quantities may be partially explained by the difference of molar mass between these additives: HPMC and PEG can be considered as polymers ($M_w \geq 6000 \text{ g.mol}^{-1}$) whereas glycerol is a small molecule ($M_w = 92 \text{ g.mol}^{-1}$). In spite of these data, the amount of additive and the mean additive layer thickness per CuOx particle can hardly be determined as these particles can be either 3D-NCAs (Fig. 1) or single non-assembled NCs,⁶ with unknown relative proportions concerning these two kinds of particles.

3. Raman spectroscopy. The Raman spectra of the CuOx samples are displayed in Fig. 4 without neither intensity offset nor baseline correction. These four spectra feature the same bands leading to copper oxalate without any ambiguity⁸: lattice mode (210 cm⁻¹), Cu–O and C–C stretching (560 cm⁻¹), symmetric C–O stretching and deformation (832 and 923 cm⁻¹), symmetric C–O and C–C stretching (1488 cm⁻¹) and finally anti-symmetric C=O stretching (1517 cm⁻¹). The

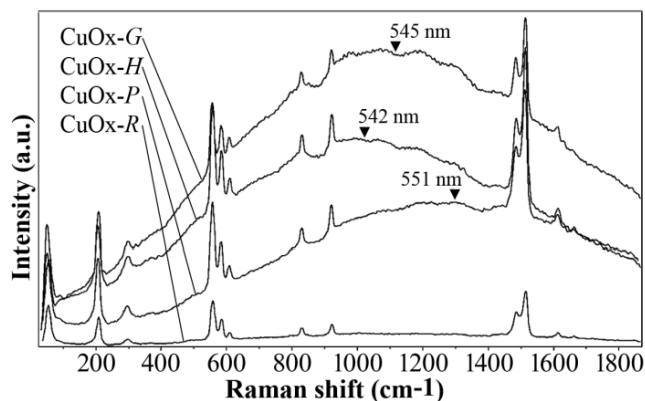


Figure 4. Raman spectra of CuOx-R, CuOx-P, CuOx-H and CuOx-G (no intensity offset, no baseline correction) - Excitation source: 514.5 nm.

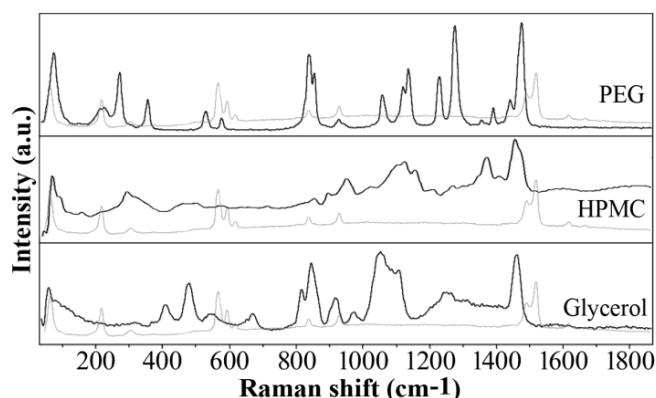


Figure 5. Raman spectra of pure PEG, HPMC and glycerol. The Raman spectrum of the CuOx-R sample (in grey) has been superposed to each additive spectrum - Excitation source: 514.5 nm.

three additives used in this work do not change the vibrational properties of CuOx significantly, which would confirm that additives only modify CuOx NCs organization without changing their internal structure.

Strong intensity differences can be observed in the Raman baselines, whose high levels reveal a fluorescence phenomenon. The spectra of the CuOx samples synthesized with additives clearly show strong fluorescence intensities compared to CuOx-R. Moreover, the fluorescence maximum in these spectra is shifted depending on the nature of the additive. The fluorescence peak appears at 545 nm for CuOx-G, 542 nm for CuOx-H and 551 nm for CuOx-P. These spectral features may point out a fluorescence phenomenon occurring from adsorbed additives on CuOx assemblies, which would confirm the suggestion made from the FTIR results. This phenomenon is similar to observations reported from previous studies about the fluorescence of HPMC and PEG coatings.^{14,15} In spite of these suggestions, two origins remain possible to explain these observations. Fluorescence can be either an intrinsic property of the additive molecules, or generated by interactions between the additive molecules and CuOx particles. The first possible origin can be explained by the much higher intensity of fluorescence phenomenon compared to Raman scattering. Therefore, fluorescence is intense enough to be observed from a very low amount of additives. The second possible origin is justified by the new energy states created by interactions between CuOx and adsorbed additive molecules. This would imply that no fluorescence should be observed from the additives when analyzed alone. In order to determine the origin of fluorescence, the Raman spectra of the three neat additives are acquired and presented in Fig. 5. These spectra feature many vibrational modes in the 800–1500 cm^{-1} spectral region, and each spectrum respectively shows the bands assigned to pure PEG,¹² HPMC¹⁶ and glycerol¹³. The strongest bands in the 800–1200 cm^{-1} spectral region are due to C–C and C–O stretching modes. The bands in the 1200–1500 cm^{-1} spectral region are mainly due to CH_2 deformation modes. The baselines intensities appear slightly different from one additive to another, but are quite close to the one of the CuOx-R spectrum. Fluorescence appears to be much more intense in the CuOx-additive samples (Fig. 4)

than in the neat additives samples (Fig. 5). This result clearly suggests that the observed fluorescence cannot be generated from the additives molecules alone. Consequently, fluorescence would be here a property purely resulting from the weak interactions between CuOx and adsorbed additive molecules. This tends to support the previously proposed mechanism based on entropic depletion of HPMC molecules from the single nanocrystals to the 3D-NCAs surfaces.⁴ The fluorescence shifts between the different CuOx-additive samples may underline specific energy states resulting from specific interactions depending on the nature of the adsorbed additive molecules. Another interesting result is given by the comparison of the fluorescence intensity between the different CuOx-additive samples. For example, the fluorescence intensity in the CuOx-G sample is higher than in the CuOx-H and CuOx-P samples, whereas FTIR experiments have shown that the CuOx-G sample has the lowest amount of adsorbed additive (2 wt%). This result may seem surprising, but can be explained by two reasons: the low molar mass of glycerol molecules compared to PEG or HPMC and the number of interaction sites between adsorbed molecules and CuOx. As PEG and HPMC macromolecules can generate steric effects due to their size, their interaction sites may be fewer than for glycerol as a small molecule.

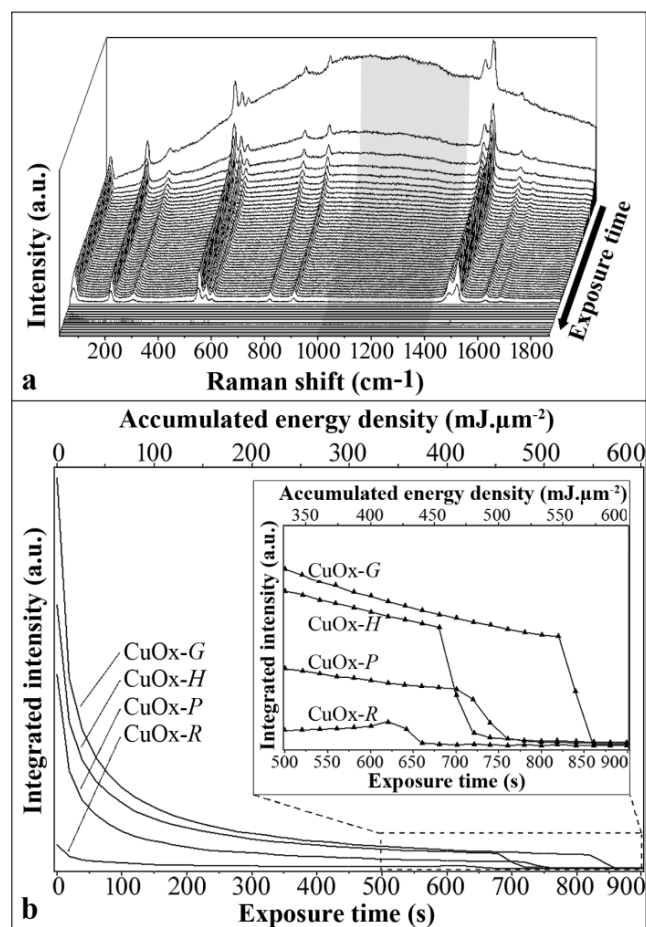


Figure 6. Raman spectrum evolution of CuOx-G during laser exposure (a); integrated intensity of CuOx samples between 1000 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} versus the laser exposure time and the accumulated energy density (b) - Excitation source: 514 nm; the power is set constant at 3 mW.

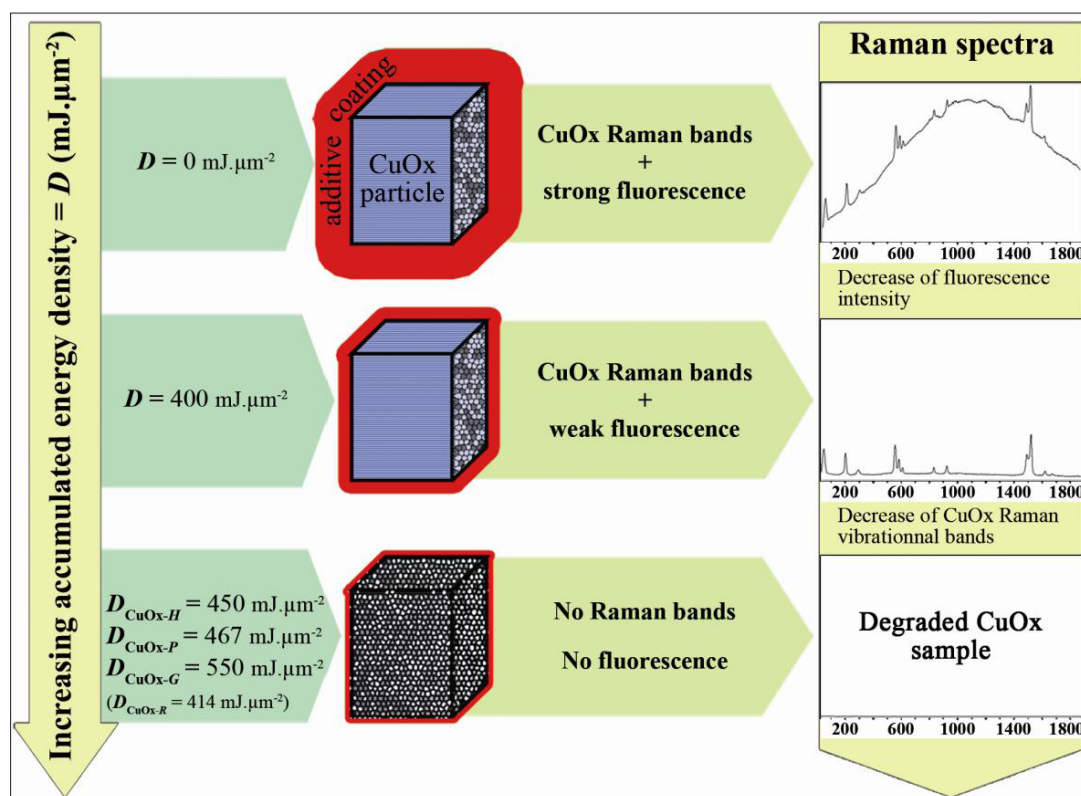


Figure 7. Schematic description of the suggested photobleaching process occurring with CuOx-additive samples exposed to an excitation source of 514.5 nm regulated at a power of 3mW.

In the case of these samples, such results reveal fluorescence as a very useful source of information that is complementary to Raman scattering. The same statement came out from previous works, which demonstrated that fluorescence can be used as a probe to characterize the microenvironment and microstructural properties of PBT and PET.^{17,18} Contrary to what is often done in Raman spectroscopy, the excitation wavelength can here be voluntarily set to generate fluorescence in addition to Raman scattering and therefore to access more information about the analyzed sample.

4. Photobleaching experiments. The CuOx-R and CuOx-additive samples have then been exposed to the incident laser source used for the Raman analysis. The laser is regulated at a constant power of 3 mW and the samples are exposed to this excitation source through a 10X optical microscope objective, corresponding to an illuminated area of $4.5 \mu\text{m}^2$. The total illumination time was 15 min and multiple Raman spectra were acquired during the laser exposure. All CuOx samples clearly show a significant decrease of fluorescence as the laser exposure time increases, as shown for CuOx-G in Fig. 6a. This phenomenon has been characterized for each CuOx sample by integrating the spectra baselines from 1000 to 1400 cm^{-1} , a spectral region located around the fluorescence maxima and where no Raman band occurs. Two steps can be observed when plotting the integrated fluorescence from the four samples as a function of the laser exposure time (Fig. 6b). An exponential decrease of fluorescence without any relative decrease of Raman bands is first observed. This first step highlights a photobleaching phenomenon, previously studied in the case of coated tablets and interpreted as a

laser induced coating desorption.¹⁶ The second step occurs as a drop in the baseline intensity as well as a disappearance of the CuOx Raman bands. The loss of these Raman bands is indicative of the CuOx degradation due to laser energy. Indeed, a laser exposition time of 10 min is equivalent to an accumulated energy density of $400 \text{ mJ} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. This second step occurs at different accumulated energies from one sample to another. It is observed at $414 \text{ mJ} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ for CuOx-R, at $450 \text{ mJ} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ for CuOx-H, at $467 \text{ mJ} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ for CuOx-P, and at $550 \text{ mJ} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ for CuOx-G. The main effect of the adsorbed additives in the CuOx-additive samples is to delay the CuOx degradation compared to the CuOx-R sample. Therefore, adsorbed additives may behave like protective shells around CuOx particles. The remaining fluorescence observed for the CuOx-additive samples just before the second step is clearly suggestive of remaining adsorbed additives as CuOx particles begin to degrade. This may indicate the existence of a layer threshold for each kind of adsorbed additive. When reaching this threshold, the protective efficiency of the adsorbed additive would not be sufficient anymore to avoid CuOx degradation. The photobleaching process suggested for the CuOx-additive samples may be resumed in Fig. 7.

Conclusions

Three dimensional assemblies of CuOx NCs have been obtained with various morphologies using additives. These additives seem to control the shape of the assemblies either by modifying the radial self-assembly kinetic of the NCs (with HPMC and glycerol) or by favoring the disassembly of the core NCs compared to

the better organized shell NCs (with PEG). The combination of FTIR and Raman spectroscopy is an efficient method to reveal the presence of additive molecules physically adsorbed on CuOx-additive particles. Moreover, fluorescence detected by Raman spectroscopy seems to complement the information brought by Raman scattering. Indeed, this fluorescence phenomenon appears to be induced by additive - CuOx interactions. These results clarify the link between additive molecules - CuOx NCs interactions and their influence on the NCs self-assembly mechanism, which has to be controlled by the entropic depletion of additive molecules. Finally, the photobleaching phenomenon enables to describe CuOx-additive 3D-NCAs with a multi-scaled core-shell structure: one first core of slightly disordered CuOx NCs surrounded by a shell of better organized NCs and a CuOx 3D-NCA as a second core surrounded by an adsorbed layer of additive molecules as a second shell.

References and Notes

- (1) Lu, W.; Lieber, C.M. *Nature Mat.* **2007**, *6*, 841–850, 11
- (2) Cölfen, H.; Mann, S. *Angew. Chem., Int. Ed* **2003**, *42*, 2350–2365, 21
- (3) Pileni, M.-P. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *171*, 1–14
- (4) Jongen, N.; Bowen, P.; Lemaître, J.; Valmalette, J.-C.; Hofmann, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *226*, 189–198
- (5) Soare, L. C.; Bowen, P.; Lemaître, J.; Hofmann, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17763–17771
- (6) Romann, J.; Chevallier, V.; Merlen, A.; Valmalette, J.-C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5068–5074, 13
- (7) Zhao, X.; Yu, J. *J. Cryst. Growth* **2007**, *306*, 366–372
- (8) Frost, R.L. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *517*, 207–214
- (9) Edwards, H.G.M.; Farrell, D.W.; Rose, S.J.; Smith, D.N. *J. Mol. Struct.* **1991**, *249*, 233–243
- (10) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer-Verlag Heidelberg **2000**
- (11) Zaccaron, C.M.; Oliveira, R.V.B.; Guiotoku, M.; Pires, A.T.N.; Soldi, V. *Poly. Degrad. Stab.* **2005**, *90*, 21–27
- (12) Barsbay, M.; Güner, A. *Carbohydr. Poly.* **2007**, *69*, 214–223
- (13) Mendelovici, E.; Frost, R.L.; Klopogge, T. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 1121–1126
- (14) Romero-Torres, S.; Pérez-Ramos, J.D.; Morris, K.R.; Grant, E.R. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2006**, *41*, 811–819
- (15) Kauffman, J.F.; Dellibovi, M.; Cunningham, C.R. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2007**, *43*, 39–48
- (16) Langkilde, F.W.; Svantesson, A. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1995**, *13*, 409–414, 4/5
- (17) Itagaki, H.; Arakawa, S. *Polymer* **2003**, *44*, 3921–3926
- (18) Itagaki, H.; Inagaki, Y.; Kobayashi, N. *Polymer* **1996**, *37*, 3553–3558, 16

Bibliographie

- [1] N. JONGEN, P. BOWEN, J. LEMAITRE, J.-C. VALMALETTE, H. HOFMANN, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 189–198 (2000)
- [2] X. ZHAO, J. YU, *J. Cryst. Growth*, **306**, 366–372 (2007)
- [3] L.C. SOARE, P. BOWEN, J. LEMAITRE, H. HOFMANN, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17763–17771 (2006)
- [4] R.L. FROST, *Anal. Chim. Acta*, **517**, 207–214 (2004)
- [5] E. PRETSCH, P. BÜHLMANN, C. AFFOLTER, *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer-Verlag Heidelberg (2000)
- [6] S. ROMERO - TORRES, J.D. PÉREZ - RAMOS, K.R. MORRIS, E.R. GRANT, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **41**, 811–819 (2006)
- [7] J.F. KAUFFMAN, M. DELLIBOVI, C.R. CUNNINGHAM, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **43**, 39–48 (2007)
- [8] E. MENDELOVICI, R.L. FROST, T. KLOPROGGE, *J. Raman Spectrosc.*, **31**, 1121–1126 (2000)
- [9] F.W. LANGKILDE, A. SVANTESSON, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **13**, 409–414, 4/5 (1995)
- [10] M. BARSBAY, A. GÜNER, *Carbohydr. Poly.*, **69**, 214–223 (2007)
- [11] H. ITAGAKI, Y. INAGAKI, N. KOBAYASHI, *Polymer*, **37** (16), 3553–3558 (1996)
- [12] H. ITAGAKI, S. ARAKAWA, *Polymer*, **44**, 3921–3926 (2003)
- [13] N. JONGEN, H. HOFMANN, P. BOWEN, J. LEMAITRE, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 1073–1075 (2004)
- [14] B. DONKOVA, D. MEHANDJIEV, *J. Mater. Sci.*, **40**, 3881–3886 (2005)
- [15] B. DOU, V. DUPONT, P.T. WILLIAMS, H. CHEN, Y. DING, *Biores. Tech.* **100**, 2613–2620 (2009)

3. Effet d'additifs sur les propriétés de l'oxalate de cuivre

- [16] J. WŁODARCZYK, B. KIERDASZUK, *Biophys. J.* **85** (1), 589–598 (2003)

Conclusion générale

Les investigations menées au cours cette thèse ont contribué à montrer la place toute particulière que tient l'oxalate de cuivre (CuC_2O_4) au sein des matériaux nanostructurés. Le mécanisme d'auto-assemblage qui caractérise CuC_2O_4 peut être modélisé par l'interdépendance de ses propriétés structurales anisotropes aux échelles moléculaire, cristallographique et mésoscopique. La possibilité de transposer cette modélisation « multi-échelles » à d'autres systèmes permet de considérer ce composé comme un modèle dans la stratégie de nanostructuration biomimétique.

L'auto-assemblage orienté des nanocristaux (NCx) de CuC_2O_4 repose sur la structure cristalline de ces NCx. Cette structure, caractérisée par l'orientation commune des molécules en ruban partiellement désordonnés, introduit une différenciation de leurs faces cristallines en énergie de surface. Cette différenciation permet la reconnaissance de ces faces cristallines distinctes à la fois par les NCx eux-

Conclusion générale

mêmes, induisant ainsi leur auto-assemblage, et par certaines molécules d'additifs, induisant ainsi un phénomène d'adsorption sélective.

L'auto-assemblage orienté des NCx de CuC_2O_4 donne lieu à des mésocristaux à faces différenciées mesurant de 1 à 3 μm . Le mécanisme d'auto-assemblage des NCx résulte de la compétition cinétique entre les deux processus correspondant respectivement à leur assemblage selon leurs faces α hydrophiles (assemblage α/α) et leurs faces ϵ moins hydrophiles (assemblage ϵ/ϵ). Cet assemblage ordonné s'effectue autour d'un cœur de NCx désordonnés dont l'existence et la taille sont conditionnées par la cinétique d'auto-assemblage. Les paramètres de synthèse tels que à l'hydrophobicité du milieu de synthèse (comme la nature du solvant) ou la cinétique de nucléation des NCx (comme la nature de la réaction de précipitation) permettent de favoriser le processus d'auto-assemblage α/α ou bien ϵ/ϵ . La contribution relative de ces deux processus est le paramètre clé déterminant la morphologie des structures mésoscopiques auto-assemblées obtenues (bâtonnets, coussins ou plaquettes).

L'introduction d'additifs dans le milieu de synthèse constitue également un moyen de contrôle externe sur la morphologie des assemblages mésocristallins. Le phénomène d'adsorption sélective de certains additifs (glycérol, HPMC) sur les faces α ou ϵ des NCx modifie les contributions relatives des processus d'assemblage α/α et

Conclusion générale

ϵ/ϵ , et donc la direction d'auto-assemblage privilégiée. Ce phénomène peut d'ailleurs être considéré comme une transposition du théorème de Wulff à la croissance contrôlée de mésocristaux par auto-assemblage. D'autres additifs (PEG) peuvent induire une modification de la taille du cœur de NCx désordonnés permettant, lorsque celui-ci possède un diamètre égal à l'épaisseur du mésocristal, un désassemblage sélectif au niveau de ce cœur faisant apparaître des structures trouées. Les techniques de spectroscopie Raman et IRTF ont permis de mettre en évidence la présence des additifs physisorbés. Les interactions entre les additifs et les NCx sont à l'origine d'un phénomène de fluorescence spécifique à la nature de ces interactions. L'intensité de cette fluorescence diminue sous l'influence de l'exposition à un rayonnement laser, effet très probablement induit par la désorption de ces additifs. La présence d'additifs induit également des modifications du mécanisme de dégradation et des propriétés thermiques de CuC_2O_4 qui semblent en accord avec le modèle proposé d'adsorption sélective de ces additifs.

Tous ces résultats majeurs laissent toutefois subsister certaines questions nécessitant probablement chacune une étude dédiée. En effet, malgré l'apport de certains éléments de réponse liés à la cinétique de cristallisation des NCx, les paramètres jouant sur le degré de désordre unidimensionnel des rubans propre à la structure cristalline de CuC_2O_4 restent encore à déterminer. De même, l'origine des effets

Conclusion générale

d'élargissement asymétrique de certains modes de diffusion Raman de CuC_2O_4 mériterait une étude approfondie. Enfin, des questions subsistent également concernant la nature exacte des interactions entre les molécules d'additif et les NCx de CuC_2O_4 . Une étude utilisant des outils numériques de modélisation moléculaire permettraient notamment de simuler les effets de l'adsorption des additifs utilisés sur les NCx de CuC_2O_4 et ainsi de mieux comprendre ces interactions.

Il est vraisemblable qu'un grand nombre de composés cristallise selon des mécanismes analogues à ceux de CuC_2O_4 , mais qu'ils n'aient pas été mis aussi clairement en évidence, du fait des similitudes entre mésocristaux et monocristaux. Les paramètres de contrôle externe de l'auto-assemblage des NCx de CuC_2O_4 présentent un potentiel d'utilisation bien plus étendu que les modifications morphologiques des structures auto-assemblées observées jusqu'ici. Le phénomène de reconnaissance de faces cristallines différenciées pourrait en effet être exploité de manière plus poussée au moyen de techniques diverses telles que la microscopie en champ proche ou l'utilisation de « templates ». Les différents modes d'assemblage 2D de NCx observés selon la nature du substrat de dépôt peuvent ainsi déboucher sur des procédés de modification contrôlée de surface tels que la nanolithographie ou la nanoxérogaphie. Le développement de tels procédés annonce déjà l'obtention de

Conclusion générale

nanostructures aux morphologies variées et la possibilité d'élaborer des structures mésoscopiques complexes et fonctionnelles.

Conclusion générale

Annexe

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est l'une des techniques majeures utilisées dans cette thèse. Elle a apporté de précieux résultats, à la fois concernant la structure vibrationnelle de CuC_2O_4 , mais aussi dans l'étude de ces interactions avec certaines molécules d'additifs. De plus, l'utilisation d'un laser comme source excitatrice fait de la spectroscopie Raman l'outil idéal d'étude in situ des phénomènes de photodégradation.

Cette annexe présente dans une première partie le principe théorique de la diffusion Raman, des processus Stokes et anti-Stokes. La deuxième partie décrit le dispositif expérimental micro-Raman utilisé au cours de cette thèse.

A.1 Principe de la diffusion Raman

Lorsqu'un rayonnement entre en interaction avec de la matière, celui-ci est diffusé par les atomes ou les molécules qui la composent. La majorité de ce rayonnement est diffusée élastiquement : il y a conservation d'énergie entre les photons incidents et diffusés. Il s'agit de la diffusion Rayleigh, du nom du physicien anglais J.W. Strutt Rayleigh qui découvrit ce phénomène à la fin du 19^e siècle. Une partie beaucoup plus faible du rayonnement est diffusée inélastiquement : l'énergie des photons est modifiée par des interactions avec les modes de vibration de la matière sondée. C'est la diffusion Raman, du nom du physicien indien C.V. Râman qui reçut le prix Nobel en 1930 pour la découverte expérimentale du phénomène en 1928.

La diffusion Raman ne dépend pas de la longueur d'onde du rayonnement incident. En effet, la matière sondée atteint un état excité ne correspondant pas nécessairement à un niveau énergétique « réel ». Par conséquent, il est possible de définir des états énergétiques « virtuels » permettant de décrire ces processus d'échange énergétique.

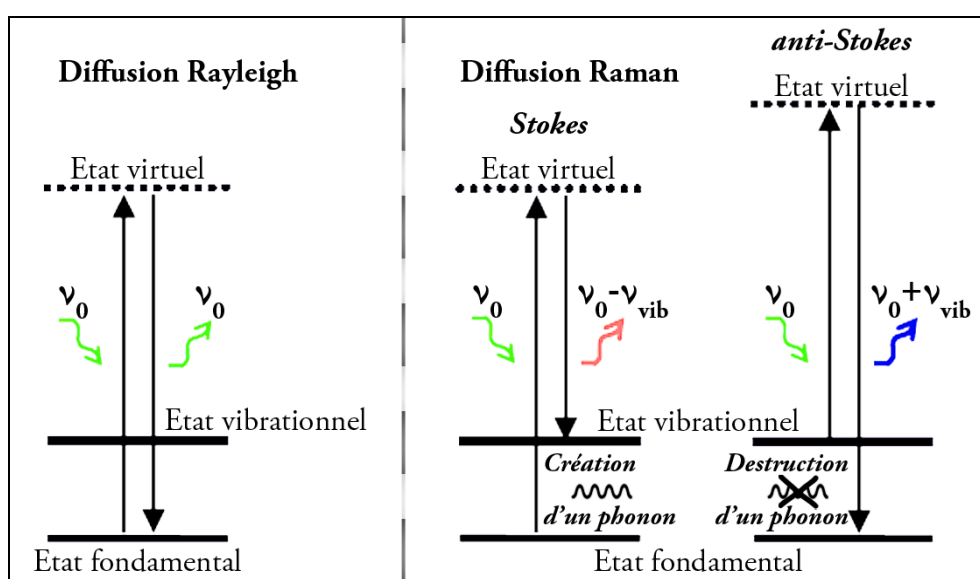


FIG. A.1 - Représentation schématique des principes de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes.

La diffusion Raman peut se produire selon deux processus distincts : Stokes et anti-Stokes. Le processus Stokes implique l'interaction d'un photon incident avec un état vibrationnel fondamental. La création d'un quantum de vibration (phonon) induit l'accès à un état vibrationnel de plus haute énergie et ainsi une perte d'énergie du photon diffusé (cf. figure A.1). Au contraire, la diffusion Raman anti-Stokes se caractérise par l'interaction d'un photon incident avec un mode de vibration à l'état excité. Ce phénomène implique le retour à l'état fondamental par destruction d'un phonon dont l'énergie est transférée au photon diffusé (cf. figure A.1).

Par conséquent, les bandes issues des processus de diffusion Stokes et anti-Stokes seront toujours symétriques par rapport à la diffusion Rayleigh (cf. figure A.2). La probabilité d'interaction (section efficace) entre un photon et un niveau énergétique

Annexe - Spectroscopie Raman

fondamental étant plus grande que pour un niveau énergétique excité, la diffusion issue du processus Stokes est toujours plus intense que la diffusion issue du processus anti-Stokes.

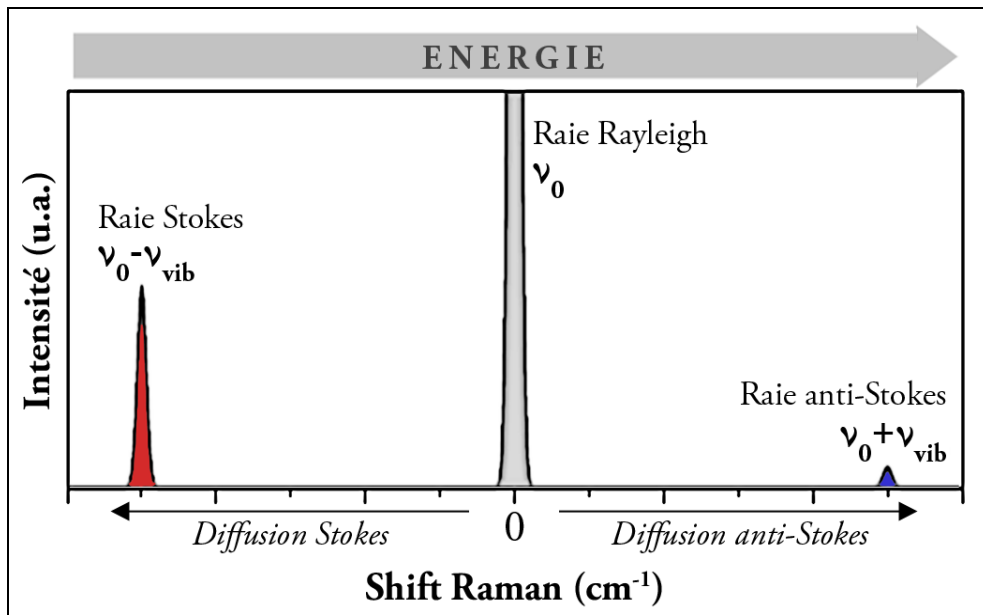


FIG. A.2 - Représentation schématique de la visualisation des raies issues des diffusions Stokes et anti-Stokes et de leur disposition symétrique par rapport à la raie Rayleigh. L'abscisse est définie en shift Raman (décalage énergétique par rapport à la raie Rayleigh).

Les expériences de spectroscopie Raman menées dans cette thèse ne concernant que le processus de diffusion Stokes, l'axe des abscisses des figures montrant des spectres Raman représente la valeur absolue du décalage (shift Raman) par rapport à la raie Rayleigh. Ainsi, la position de la raie Rayleigh est définie à l'origine de cet axe et l'énergie des photons détectés diminue à mesure que l'on se déplace vers la droite. La section efficace du phénomène de diffusion Raman étant très faible devant celle de la diffusion Rayleigh ou de phénomènes tels que la fluorescence ou l'absorption,

Annexe - Spectroscopie Raman

l'utilisation d'un laser monochromatique comme rayonnement incident s'avère souvent indispensable. Une source laser de longueur d'onde $\lambda = 514,5$ nm est ainsi utilisée pour l'ensemble des spectres Raman présentés dans cette thèse.

L'existence d'un mode de vibration n'engendre pas nécessairement un phénomène de diffusion Raman lié à ce mode. En effet, pour qu'un mode de vibration soit « actif Raman », il faut que ce mode induise une variation de polarisabilité du composé (molécule, réseau cristallin,...) sondé. Cette condition introduit ainsi des règles de sélection qui dépendent essentiellement de paramètres géométriques liés au composé analysé. La théorie des groupes est donc naturellement adaptée à la détermination des modes de vibration actifs Raman à partir des opérations de symétrie caractérisant l'échantillon (cf. chapitre 2, partie 2.2.4).

A.2 Spectroscopie micro-Raman : dispositif expérimental

Le dispositif micro-Raman utilisé lors de cette thèse fonctionne selon le même principe que la plupart des spectromètres Raman dispersifs. À la différence des dispositifs de spectroscopie Raman « macroscopique », le spectromètre micro-Raman comporte un microscope optique au niveau de la sortie du laser vers l'échantillon. Ce microscope a une double utilité : il permet à la fois de focaliser le rayonnement laser sur une zone réduite afin d'obtenir des spectres spatialement résolus à quelques μm^2 , et de visualiser la zone de l'échantillon à analyser à cette échelle.

Le rayonnement diffusé par l'échantillon est récolté par ce même microscope optique. Il traverse ensuite un filtre diélectrique permettant d'éliminer la diffusion Rayleigh ainsi que tous les photons d'énergie supérieure au rayonnement incident. Ce filtre passe-bas en énergie explique que la diffusion anti-Stokes soit également éliminée du rayonnement qui sera effectivement détecté.

Le trou confocal, placé après le filtre diélectrique, est un diaphragme dont le diamètre d'ouverture peut aller de 1 à 200 μm . Il permet de ne laisser passer qu'une partie du rayonnement diffusé par l'échantillon analysé. L'ouverture choisie du trou confocal a une incidence directe sur le volume de l'échantillon qui contribuera effectivement au spectre observé.

Annexe - Spectroscopie Raman

Un miroir de 800 mm de focale permet de réfléchir le rayonnement diffusé issu de trou confocal vers le réseau dispersif permettant l'obtention du spectre. Plusieurs réseaux peuvent être utilisés dans ce dispositif. Chaque réseau est caractérisé par le nombre de traits qu'il contient (ici 600 ou 2400), ce paramètre déterminant à la fois la résolution spectrale des résultats obtenus et l'étendue du domaine spectral sondé durant l'acquisition de chaque spectre. Enfin, un détecteur CCD permet de transmettre l'information spectrale issue de réseau dispersif au logiciel permettant la représentation graphique et l'enregistrement du spectre Raman obtenu. La figure A.3 ci-dessous présente un schéma extrêmement simplifié du dispositif expérimental de spectroscopie micro-Raman utilisé au cours de cette thèse.

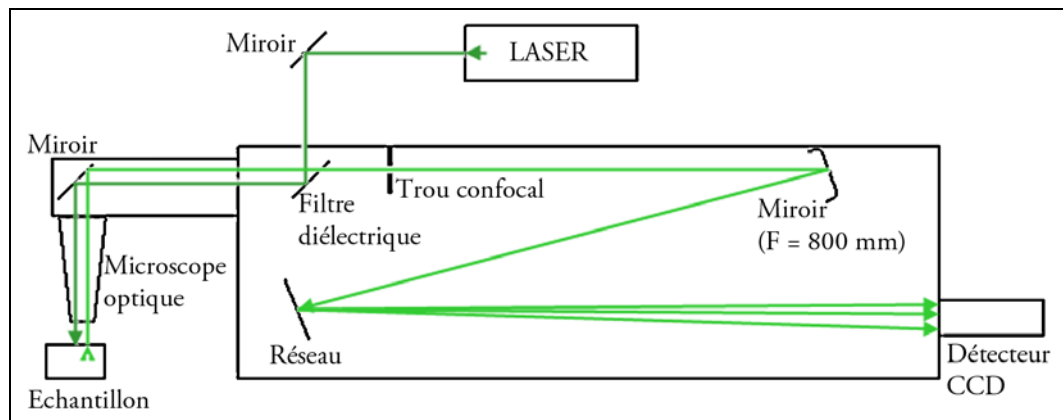


FIG. A.3 - Schéma simplifié du dispositif de spectroscopie micro-Raman. La notation F désigne la distance focale du miroir précédant le réseau le long du chemin optique parcouru par le rayonnement diffusé.