

N° d'ordre : 3725

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Pauline VITOUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

ELABORATION DE NANOCOMPOSITES 'NANOPARTICULES METALLIQUES / POLYMERES' EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES

Sous la direction de : CYRIL AYMONIER
FRANCOIS CANSELL

Soutenue le 15 Décembre 2008

Après l'avis favorable de MM. :

M. CHAMPION Yannick, Directeur de Recherche, ICMPE-MCMC
M. NUNES DA PONTE Manuel, Professeur, Universidad Nova de Lisboa

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

M. DELMAS Claude, Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux 1
Mme MARRAUD Christine, Ingénieur, SNPE-Matériaux Energétiques
M. AYMONIER Cyril, Chargé de Recherche, ICMCB, Bordeaux 1
M. CANSELL François, Professeur, ICMCB, Bordeaux 1
Mme AMIET Marie-Sylvie, Ingénieur DGA

Président-Rapporteur
Examineurs

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans le cadre d'une allocation de recherche de la Délégation Générale pour l'Armement sous la direction de François CANSELL, Professeur à l'Université Bordeaux I et Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, et de Cyril AYMONIER, Chargé de recherche CNRS à l'ICMCB.

En premier lieu, je souhaite remercier Mr Claude DELMAS pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements à Mr Yannick CHAMPION et Mr Manuel NUNES DA PONTE pour avoir jugé ce travail de thèse.

Je souhaiterai également remercier Mme Marie Sylvie AMIET et Mme Christine MARRAUD qui ont suivi ce travail tout au long de ces trois années.

Mes remerciements vont plus particulièrement à mes directeurs de thèse, Cyril AYMONIER et François CANSELL, pour leurs conseils avisés et la liberté dont j'ai pu faire preuve pour mener à bien ce projet.

En ce qui concerne les collaborations, un merci tout particulier à Thierry TASSAING (ISM) pour l'aide apportée lors de la spectroscopie. Merci également à Jean-Jacques LETOURNEAU et Brice CALVIGNAC (Centre RAPSODEE, Ecole des Mines d'Albi) pour leur participation aux mesures de viscosité.

Je remercie également toutes les personnes de l'ICMCB avec lesquelles j'ai pu travailler. Je pense, entre autres, à Stan et Eric pour les DRX, Christine pour les mesures XPS, Sonia et Mélanie pour l'ensemble de la microscopie. Enfin, merci à Stéphane pour avoir fait de ma recherche bibliographique un moment finalement agréable. Merci également à Odile BABOT (ISM) pour les mesures ATG.

Pour terminer, merci à tous les membres passés et présents de l'équipe des fluides supercritiques : Yves, Carole et Fabien, Anne, Mélanie, Cathel, Sandy, Samuel, Loïc, Olivier, Nico, Sabine, Elsa, Manu et David, Yann...

Enfin merci à ma famille, mes parents, Nico et bien sûr Frédéric...

Abréviations

Polymère	
PC	Polycarbonate
PDMS	poly(diméthylsiloxane)
PPO	Poly(oxyde de phénylène)
PS	Poly(styrène)
PEbd	Poly(éthylène) basse densité
PEhd	Poly(éthylène) haute densité
PBS	Poly-(butylène succinate)
PBSA	Poly(butylene succinate- <i>co</i> -adipate)
PVAc	Poly(acétate de vinyle)
PEEA	Poly(éthylène- <i>co</i> -éthylacrylate)
PP	Polypropylène
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
TPX	Poly(4-méthyl-1-pentène)
PI	Poly(imide)
PTFE	Poly(tétrafluoroéthylène)
PBMA	Poly(méthacrylate de butyle)
PSF	Poly(sulfone)
PET	Poly(éthylène téréphtalate)
PVC	Poly(chlorure de vinyle)
PVP	Poly(vinylpyrrolidone)
PIs	Poly(isoprène)
PVDF	Poly(fluorure de vinylidène)
PEG	Poly(éthylène glycol)
PPG	Poly(propylène glycol)
PUR	Polyuréthane
PCTFE	Poly(chlorotrifluoroéthylène)
PIsOH	Poly(isoprène) hydroxylé
PVA	Poly(alcool vinylique)
PMP	Poly(4-méthyl-1-pentène)
PA	Poly(amide)
PBHT	Poly(butadiène hydroxytélchélique)

Précurseurs d'aluminium

TMA	Triméthylaluminium
TIBA	Triisobutylaluminium
DMAH	Hydruure de diméthylaluminium
DIBAH	Hydruure de diisobutylaluminium
TMAA	Triméthylamine alane
TEAA	Triéthylamine alane
DMEAA	Diméthyléthylamine alane

SOMMAIRE

Introduction générale	7
Chapitre I : Etat de l'art sur les propergols et la synthèse de nanocomposites 'nanoparticules métalliques / polymère'	13
Sommaire.....	15
I. Introduction.....	17
II. Les propergols solides - Définition et principe.....	18
III. Etat de l'art sur la synthèse de nanocomposites 'nanoparticules métalliques / polymère'.....	21
IV. Conclusion.....	37
Chapitre II : Elaboration de nanocomposites en milieu CO₂ supercritique	39
Sommaire.....	41
I. Introduction.....	43
II. Etude du comportement thermodynamique de systèmes polymère/scCO ₂	44
III. Elaboration du nanocomposite PEG/nanoparticules de cuivre.....	82
IV. Conclusion générale.....	103
Chapitre III : Une nouvelle voie d'élaboration des nanoparticules d'aluminium : la synthèse en milieux fluides supercritiques	107
Sommaire.....	109
I. Introduction.....	111
II. Etat de l'art sur la synthèse et la stabilisation de nanoparticules d'aluminium.....	112
III. Synthèse des nanoparticules d'aluminium.....	136
IV. Etude du comportement en température des nanoparticules d'aluminium.....	156
V. Conclusion.....	161
Conclusion générale	163
Références bibliographiques	169
Annexes	189

INTRODUCTION GENERALE



Qu'ils soient destinés à des applications dites de haute performance (comme dans l'industrie aéronautique ou aérospatiale) ou à la diffusion de masse (comme dans le domaine de l'automobile), les matériaux composites font partie intégrante de notre société.

Ces matériaux, à base de renforts (fibres de verre ou de carbone ou encore argiles dans la plupart des cas) dispersés dans des matrices polymères, céramiques ou métalliques, présentent en effet de nombreux avantages par rapport aux matériaux traditionnels comme leur légèreté, leur résistance mécanique et chimique ou encore le vaste choix de formes qu'ils autorisent. Dans certains cas, la durée de vie des équipements constitués de composites peut être accrue en raison d'une meilleure tenue aux chocs ou encore au feu. De plus, en variant la nature du renfort, il est possible d'assurer une isolation thermique ou phonique optimale ou, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Des nouveaux processus de conception, d'industrialisation et de fabrication permettent d'étendre les possibilités techniques et de mieux satisfaire des besoins parfois contradictoires (poids, fonctions...) auxquels les matériaux homogènes classiques répondent difficilement. Un bel exemple est l'airbus A350 qui va être constitué à plus de 50% de matériaux composites.

Une évolution logique de l'amélioration des performances de ces matériaux a concerné le développement des nanocomposites, c'est-à-dire des matériaux composites structurés, pour au moins une des phases, à l'échelle nanométrique. En effet, l'introduction de charges de taille nanométrique permet de créer une surface interfaciale de l'ordre de la centaine de mètres carrés par gramme de matériau, exacerbant ainsi les propriétés macroscopiques.

Néanmoins, l'utilisation de nanoparticules et donc le développement de nouveaux nanocomposites peuvent être restreints par leur disponibilité et par la tendance des nanoparticules à s'agglomérer, empêchant leur bonne dispersion au sein de la matrice polymère (paramètre clé pour prétendre à de bonnes propriétés mécaniques par exemple). C'est dans le but d'optimiser cette dispersion que sont réalisées les nombreuses recherches sur les nanocomposites.

Cet axe de recherche intéresse particulièrement la Direction Générale pour l'Armement afin de réduire la taille des charges introduites dans les proergols solides et améliorer leur dispersion. C'est l'objet de ce travail sur l'élaboration de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques et de polymère en utilisant les fluides supercritiques.

Deux principaux objectifs ont été fixés :

- Etudier la nanostructuration de matrices polymères par des nanoparticules métalliques en milieu CO₂ supercritique,
- Etudier la synthèse de nanoparticules d'aluminium en milieux fluides supercritiques en vue de leur dispersion dans des matrices polymères.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons organisé la thèse en trois chapitres. Dans un premier chapitre, après une brève présentation des propergols solides, les principales voies de synthèse de nanocomposites constitués de nanoparticules métalliques et d'une matrice polymère seront présentées. Nous décrirons l'élaboration de ces nanocomposites par mélange direct du polymère et des nanoparticules, par mélange des nanoparticules à une solution de monomère ou de polymère ou encore par formation *in situ* des nanoparticules au sein de matrices polymères. Ensuite, l'accent sera mis sur l'apport des fluides supercritiques pour l'obtention de ce type de matériaux.

Dans le second chapitre, nous présenterons la stratégie que nous avons développée et les résultats obtenus pour la synthèse de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques et d'une matrice polymère en milieux fluides supercritiques, pour répondre au premier objectif de ce projet. Le chapitre se décompose en trois axes majeurs :

- Etude du comportement thermodynamique de la matrice polymère au contact du CO₂ supercritique (scCO₂) en termes de gonflement de la matrice polymère par le scCO₂ et de quantité de CO₂ incorporée dans le polymère,
- Mesure de la viscosité de systèmes polymère-scCO₂ avec, en particulier, le développement d'un viscosimètre à chute de bille,
- Elaboration d'un nanocomposite à base de nanoparticules de cuivre avec étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des particules obtenues. A partir des résultats expérimentaux et d'un modèle mis en place à l'ICMCB permettant de prédire l'évolution de la taille des particules formées en fonction des paramètres expérimentaux, nous discuterons du mécanisme de formation des nanoparticules.

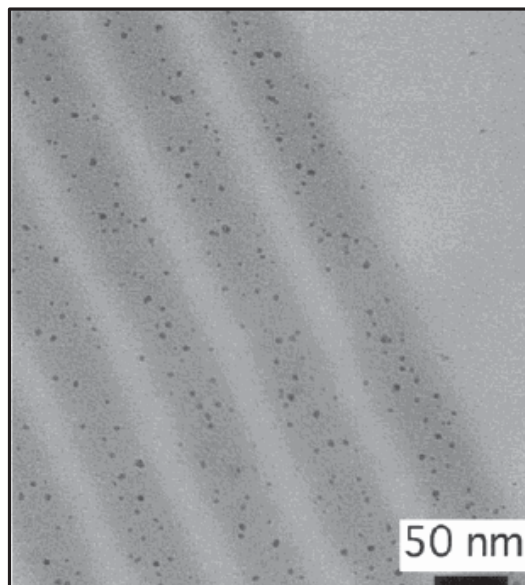
Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de l'élaboration de nanoparticules d'aluminium en milieux fluides supercritiques. Suite à la description des montage et protocole expérimentaux mis en place au laboratoire au cours de cette thèse, sera exposée l'étude de

l'influence des différents paramètres opératoires sur les caractéristiques des particules d'aluminium obtenues. Les propriétés de ces particules vis-à-vis d'une utilisation dans des propergols seront évaluées par analyses thermiques différentielles et comparées au comportement en température de poudres d'aluminium de référence.

L'ensemble des résultats permettra d'ouvrir une discussion sur les possibilités ouvertes pour l'incorporation de ces nanoparticules dans des matrices polymères pour l'élaboration de propergols. Enfin, nous concluons sur l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail, en particulier par rapport aux objectifs fixés, et établirons des perspectives.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART SUR LA SYNTHÈSE DE NANOCOMPOSITES 'NANOPARTICULES METALLIQUES / POLYMERES'



I.	INTRODUCTION.....	17
II.	LES PROPERGOLS SOLIDES - DEFINITION ET PRINCIPE.....	18
III.	ETAT DE L'ART SUR LA SYNTHESE DE NANOCOMPOSITES 'NANOPARTICULES METALLIQUES / POLYMERE'	21
III.A.	Principales voies de synthèse (hors fluides supercritiques).....	21
III.A.1.	Mélange direct du polymère et des nanoparticules.....	22
III.A.2.	Mélange d'une solution de nanoparticules métalliques à un polymère ou un monomère en solution.....	23
III.A.3.	Formation de nanoparticules au sein de matrices polymères.....	25
III.B.	Elaboration de nanocomposites 'nanoparticules métalliques / polymère' en milieux fluides supercritiques.....	31
III.B.1.	Principe général.....	31
III.B.2.	Influence des caractéristiques du polymère.....	34
III.B.3.	Influence des conditions d'imprégnation.....	35
IV.	CONCLUSION.....	37

I. Introduction

Sous le terme ‘nanocomposites’ sont rassemblées les familles de matériaux composites structurés, pour au moins une des phases, à l’échelle nanométrique. Nous nous limiterons ici à l’étude des nanocomposites constitués d’une matrice polymère et de nanoparticules métalliques.

L’inclusion de nanoparticules métalliques dans des polymères est connue pour apporter au matériau des propriétés intéressantes [1]. A titre d’exemple, la dispersion de nanoparticules métalliques au sein d’une matrice polymère permet d’améliorer ses propriétés mécaniques par comparaison avec le polymère pur. De plus, les nanoparticules ne diffusent pas la lumière de façon significative. Il est donc possible d’obtenir des nanocomposites possédant des propriétés mécaniques ou encore électriques améliorées tout en maintenant leurs propriétés optiques comme la transparence. Il n’est alors plus nécessaire de faire face à des compromis comme dans le cas des charges de taille micrométrique où une amélioration des propriétés mécaniques ne pouvait se faire qu’au détriment d’une dégradation des propriétés optiques [1]. Enfin, les avancées significatives dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies, en particulier la synthèse de nanoparticules, ont permis un meilleur contrôle des caractéristiques des nanocomposites ainsi formés. Il est alors possible de modifier la taille, la forme et le degré de dispersion des nanoparticules au sein de la matrice polymère.

Le domaine de la propulsion, et en particulier celui des propergols solides, n’ont pas échappé à cette règle. Les propergols solides, à la base de la propulsion lors du lancement de la fusée Ariane V par exemple, sont constitués actuellement de charges (réductrice et oxydante) de taille micrométrique réparties dans une matrice polymère. Mais des retards à l’allumage parfois importants, des taux de combustion faibles ont conduit les scientifiques à développer des recherches sur les charges (essentiellement aluminium) de taille nanométrique [2]. La possibilité d’obtenir un mélange homogène de charges nanométriques dans la matrice polymère conférerait ainsi au propergol des propriétés énergétiques spécifiques.

Ainsi, après un bref rappel sur les propergols solides, sera exposé un état de l’art sur les principales voies de synthèse et les propriétés des nanocomposites constitués de nanoparticules métalliques stabilisées dans une matrice polymère. Nous discuterons ensuite quel peut être l’apport des fluides supercritiques dans la synthèse de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques.

II. Les propergols solides - Définition et principe

Le rôle des moteurs d'un lanceur est d'éjecter des gaz à grande vitesse. En ce qui concerne Ariane V, ce sont les deux Propulseurs d'Appoint à Poudre (PAP) (élément N°2, **Figure I.1**), boosters de très forte puissance, qui sont responsables de cette propulsion au décollage.

1	Moteur Vulcain
2	Étage d'Accélération à Poudre (EAP) ou PAP
3	Étage à Propulsion Cryotechnique (EPC)
4	Case à équipements
5	Étage à Propergols Stockables (EPS)
6	SPELTRA (transport de satellites)
7	Coiffe

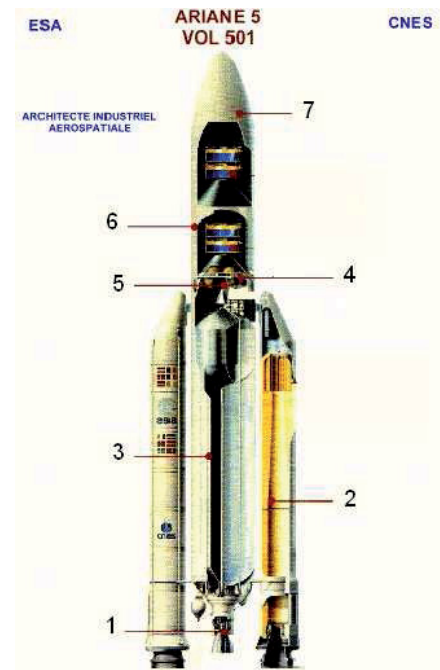


Figure I.1 : Principales composantes d'Ariane V [3].

Les propergols sont de deux types : solides ou liquides. Nous nous intéresserons uniquement aux propergols solides.

On appelle **propergol solide (ou à poudre)** un matériau composite dense, stable chimiquement dans les conditions de stockage et qui, après initiation, libère par combustion, une grande quantité de gaz de façon contrôlée. Ce sont ces gaz qui induisent la propulsion.

Très généralement, la réaction entre les composants du propergol est du type **oxydoréduction** : on réunit un élément oxydant (forte électronégativité) appelé **comburant**, avec un élément réducteur (faible électronégativité) appelé **combustible**. L'énergie dégagée augmente avec la différence entre ces électronégativités. A priori, on cherche donc à combiner des oxydants du type F, O ou Cl avec des réducteurs du type H, Li, Be, B, Al, C, N. On distingue deux familles de propergols solides : les **homogènes** et les **composites**.

Les **homogènes** sont des propergols pour lesquels la fonction oxydante et la fonction réductrice coexistent sur la même molécule. Ils contiennent divers additifs et permettent une combustion et un emploi aisés. Ils dégagent peu de fumée, c'est pourquoi ils ont un usage militaire pour lequel la discrétion prime. Des propergols homogènes contenant des bases telles que la nitrocellulose et la nitroglycérine sont d'usage courant.

Les **composites** utilisent comme réducteur une charge minérale et comme oxydant un mélange de constituants formant un liant de cohésion (matrice polymérique). Leurs performances sont supérieures à celles des propergols homogènes, ce qui explique une généralisation de leur emploi malgré un coût non négligeable. Le minéral est généralement de l'aluminium de taille micrométrique. Le perchlorate d'ammonium est l'oxydant le plus utilisé. Le liant est constitué d'un polyuréthane formulé à partir de polybutadiène hydroxytéléchélique. Des catalyseurs de ces réactions de combustion sont aussi ajoutés à ces mélanges. C'est ce type de propergol qui nous intéresse dans le cadre de ce travail. La composition et les propriétés des boosters sont présentées dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1 : Propriétés et compositions des propulseurs d'appoint à poudre.

Poussée	2 * 640 tonnes
Temps de fonctionnement	130 secondes
Composition	68% de perchlorate d'ammonium (oxydant de la réaction chimique)
	18% d'aluminium micrométrique (réducteur de la réaction chimique)
	14% de polybutadiène (liant) (polybutadiène hydroxytéléchélique ou PHBT) et de divers composés

Dans les matériaux énergétiques composites, les cinétiques de réaction sont largement contrôlées par les transports de masse entre les réactifs [4]. C'est pourquoi, parvenir à contrôler la surface spécifique des particules métalliques est d'une importance clé pour optimiser la quantité d'énergie libérée.

En effet, un mélange des différents composants de taille nanométrique (oxydant et réducteur) obtenu à l'échelle nanométrique réduit la distance de diffusion entre l'oxydant et le combustible.

Des résultats récents ont montré que, pour des propergols solides à base de composite contenant des particules d'aluminium de taille nanométrique, les retards à l'allumage sont réduits de plusieurs ordres de grandeur par rapport à ceux des particules de taille micrométrique. De plus, des augmentations significatives des taux de combustion des propergols sont observées et les temps de combustion des agglomérats (formés au cours de la combustion du propergol) sont plus courts [2].

Nous verrons donc dans le paragraphe suivant les différentes voies de synthèse permettant l'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques et de polymère. L'accent sera mis sur l'apport des fluides supercritiques.

III. Etat de l'art sur la synthèse de nanocomposites 'nanoparticules métalliques / polymère'

III.A. Principales voies de synthèse (hors fluides supercritiques)

Trois méthodes sont en général utilisées pour disperser des nanoparticules dans une matrice polymère [1] (**Figure I.2**):

- Mélange direct du polymère et des nanoparticules métalliques (**Figure I.2 (1)**).
- Mélange du polymère et des nanoparticules métalliques en solution, soit avec une solution de polymère, soit avec une solution de monomère puis polymérisation (**Figure I.2 (2)**).
- Formation des nanoparticules directement au sein du polymère (**Figure I.2 (3)**).

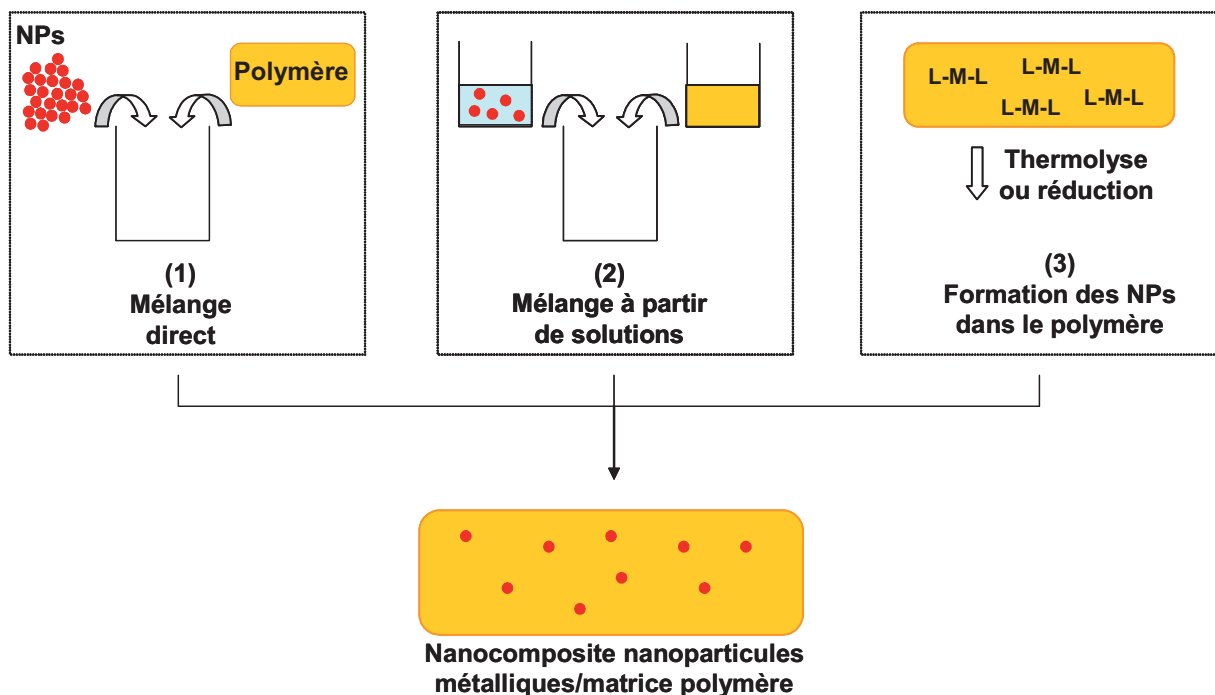


Figure I.2 : Schéma présentant les principales voies d'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques (NPs) et de polymère (L-M-L, précurseur métallique).

III.A.1. Mélange direct du polymère et des nanoparticules

Le mélange direct du polymère et des nanoparticules présente de nombreux avantages puisque les techniques de mise en forme des polymères sont bien établies et maîtrisées [1]. De plus, cette méthode rend possible la synthèse de nombreux types de nanocomposites par de simples variations de la nature des particules introduites et du polymère utilisé [5]. Par exemple, des nanoparticules de cuivre d'un diamètre de 50 nm, obtenues par ablation laser, ont été mélangées par extrusion à un thermoplastique du type polyéthylène basse densité (PEbd) [6]. Ce dernier possède une excellente biocompatibilité avec le corps humain et est de ce fait utilisé comme implant. L'extrusion est réalisée au-delà de la température de transition vitreuse du polymère afin de faciliter l'homogénéisation du système. Une micrographie par microscopie électronique à balayage (MEB) est donnée en **Figure I.3** et indique que les agrégats de cuivre sont dispersés de façon relativement homogène dans la matrice polymère.

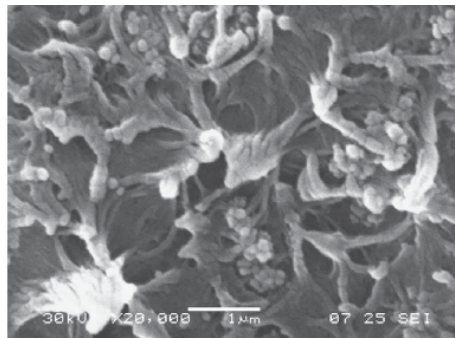


Figure I.3 : Micrographie MEB du nanocomposite PEbd/nanoparticules de cuivre avec 13 wt.% Cu.

Le mélange direct étant simple et rapide, il a été choisi de ne présenter qu'un exemple de cette technique. Cette dernière ne permet pas de s'affranchir de l'aggrégation des particules. De plus, elle nécessite la manipulation de particules pulvérulentes de taille nanométrique. Pour éviter cette étape, il est possible de réaliser le mélange d'une solution colloïdale constituée de nanoparticules métalliques et d'une solution de polymère ou de monomère. Ce dernier sera ensuite polymérisé par les méthodes conventionnelles.

III.A.2. Mélange d'une solution de nanoparticules métalliques à un polymère ou un monomère en solution

Les limitations du mélange direct à l'état fondu exposées précédemment peuvent être surmontées si le polymère et les nanoparticules sont dissous ou dispersés en solution. Les nanocomposites peuvent ensuite être **isolés par évaporation du solvant ou par précipitation**.

Ainsi, un nanocomposite constitué de nanoparticules d'argent distribuées de façon homogène au sein d'une matrice de poly(alcool vinylique) (PVA) a été préparé par Mbhele et al. par mélange d'une solution colloïdale aqueuse constituée de nanoparticules d'argent à une solution aqueuse de PVA [7]. Les films composites sont obtenus après évaporation du solvant. Les colloïdes d'argent sont formés par réduction d'une solution d' Ag_2SO_4 par NaBH_4 . La bande plasmon du colloïde est étroite et centrée à 380 nm (indiquant que la distribution en taille est étroite) alors que le nanocomposite présente une bande plasmon large et centrée vers 420 nm (**Figure I.4**). Le déplacement de la bande vers les plus grandes longueurs d'onde et son élargissement peuvent être dus à l'agrégation des nanoparticules d'argent et/ou à la modification de la constante diélectrique du milieu environnant. Des analyses par microscopie indiquent que les nanoparticules ont une taille de 20 nm.

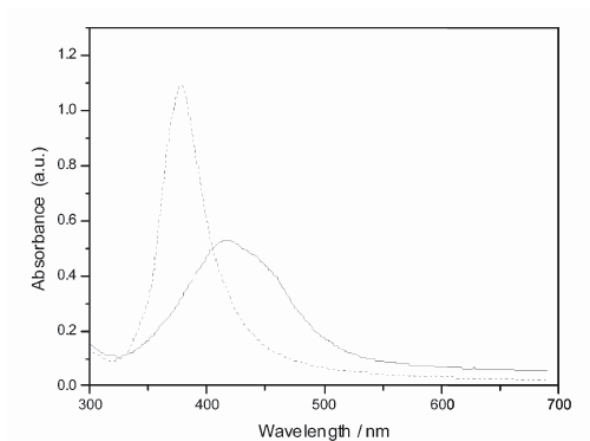


Figure I.4 : Spectres d'absorption des colloïdes d'argent (en pointillés) dans l'eau et du film nanocomposite PVA/Ag avec 0.33 wt% Ag.

Les nanoparticules formées peuvent également être dispersées dans un monomère ou dans une solution de monomère. Le mélange est ensuite polymérisé par les techniques conventionnelles.

Les nanoparticules peuvent être fonctionnalisées, à titre d'exemple par un groupement acrylique qui peut être ensuite copolymérisé avec d'autres acrylates [8]. Les nanoparticules de cuivre sont ainsi incorporées directement dans la matrice polymère.

Celles-ci sont formées par réduction d'une solution de chlorure de cuivre (CuCl_2) dans le méthanol par le borohydrure de sodium (NaBH_4) pendant 4 h. Avant réduction, le précurseur de cuivre est mis en contact avec un thiol pour assurer la fonctionnalisation des futures nanoparticules de cuivre. Ces nanoparticules sont ensuite fonctionnalisées par des groupements acryliques grâce au chlorure d'acryloyle. Cette étape consiste en une estérification des fonctions $-\text{OH}$ (**Figure I.5**).

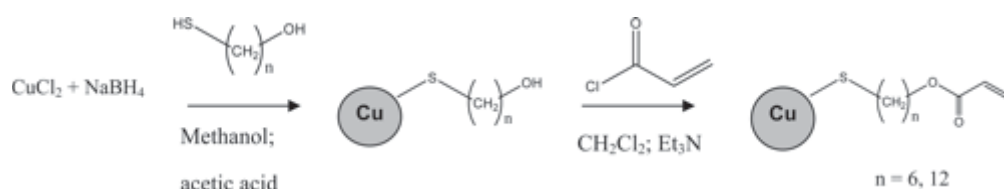


Figure I.5 : Mécanisme de formation des nanoparticules de cuivre fonctionnalisées par un groupement acrylique.

Une polymérisation radicalaire est ensuite réalisée sur ces groupements acryliques grâce à un photo-amorceur.

La fonctionnalisation de nanoparticules par un thiol a également été reportée pour des nanoparticules d'or (obtenues par réduction de HAuCl_4 par un réactif à base de lithium). Leur surface est alors décorée avec des macromolécules à base de poly(styrène) (PS) et de thiols notées PS-SH [5]. La taille des nanoparticules est de l'ordre de 6.2 ± 1.7 nm.

De nombreuses publications traitent de l'incorporation de nanoparticules métalliques au sein d'oligomères conducteurs et ce dans le but d'accroître leur conductivité [9-13].

Le poly(aniline) est l'un des polymères conducteurs les plus utilisés en raison de sa stabilité chimique et de sa conductivité importante. Une méthode simple, à température ambiante, en une seule étape, pour la préparation d'un matériau composite à base de nanoparticules de cuivre et de poly(3,5-diméthylaniline) a été proposée par Mallick et al. [9]. Le procédé consiste à partir d'un monomère (pour l'obtention du polymère) et d'un sel (sulfate de cuivre pour l'obtention des nanoparticules métalliques). Ce dernier est ajouté au goutte à goutte à la solution de monomère où un précipité vert se forme en fin de réaction.

La présence de deux groupements CH_3 donneurs dans le 3,5-diméthylaniline facilite la formation d'une liaison entre $-\bar{\text{N}}\text{H}_2$ et Cu^{2+} . A pH acide, ces espèces $-\bar{\text{N}}\text{H}_2$ polymérisent (processus d'oxydation). Chaque étape de la polymérisation est associée à une évacuation d'électrons qui sont ensuite utilisés dans la réduction des ions Cu^{2+} pour former du cuivre métallique. Les atomes coalescent pour former des particules de cuivre qui sont stabilisées

dans la matrice $[(\text{CH}_3)_2\text{Ph-N}^+\text{H}_2]$ (**Figure I.6**). Des particules de l'ordre de 5 ± 2 nm de diamètre sont obtenues.

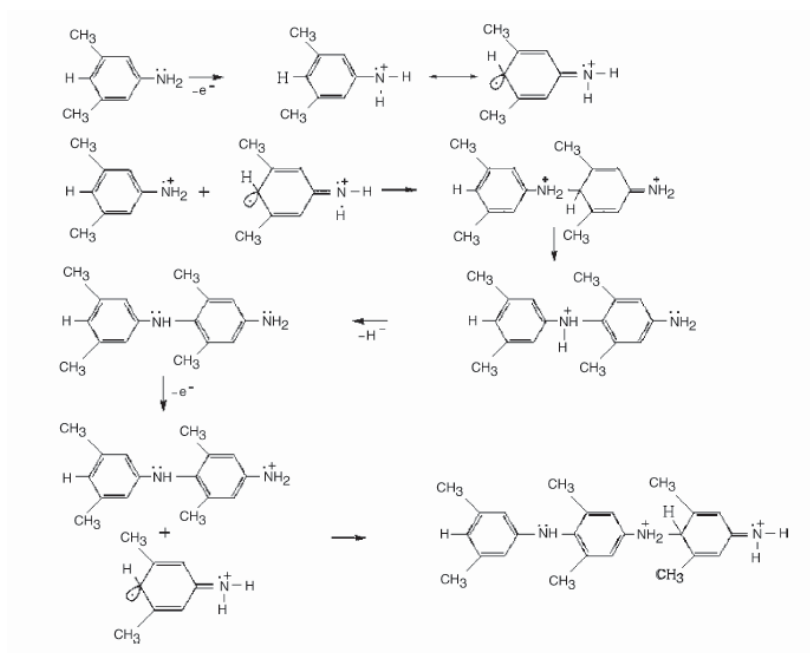


Figure I.6 : Schéma de la polymérisation du 3,5-diméthylaniline.

Il est possible de faire varier la nature du polymère et des nanoparticules métalliques. Ainsi, des nanoparticules d'or de 2 nm de diamètre dispersées dans une matrice de poly(o-aminophénol ou AP) [10] et des nanocomposites à base de Pd et de poly(o-phénylènediamine) [11] ou du type Cu/poly(o-toluidine) [12] ont été obtenus.

Outre le mélange à chaud d'un polymère et de nanoparticules métalliques et le mélange d'une solution colloïdale constituée de nanoparticules métalliques et d'une solution de polymère ou de monomère, les nanocomposites peuvent être obtenus par la formation de nanoparticules au sein même de la matrice polymère. Ce point va être développé dans le paragraphe III.A.3.

III.A.3. Formation de nanoparticules au sein de matrices polymères

Par cette méthode, les nanoparticules métalliques sont formées par décomposition de précurseurs métalliques judicieusement choisis au sein même de la matrice polymère, ce qui limite la taille des particules obtenues. La décomposition thermique et la formation de vapeurs métalliques sont les voies de décomposition des précurseurs les plus courantes.

III.A.3.a. Décomposition thermique

Le principe général consiste à décomposer par thermolyse un précurseur métallique au sein d'une matrice polymère. Des nanocomposites constitués de PVA et de nanoparticules d'argent (à partir de nitrate d'argent) ont ainsi été obtenus à des températures variant de 50°C à 110°C [14]. La matrice de PVA joue à la fois le rôle d'agent réducteur et de stabilisant pour les nanoparticules formées. L'augmentation de la concentration en précurseur entraîne une augmentation de la taille des particules.

Il peut être intéressant d'utiliser les propriétés de la matrice polymère pour contrôler la taille et la distribution en taille des nanoparticules métalliques. Ainsi, Sidorov et al. [15] a décomposé par thermolyse à 200°C un précurseur de cobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en solution dans le 2-propanol ou un complexe $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^-_2$ en solution dans le diméthylformamide (DMF) au sein d'un PS hyperbranché. Les cavités ainsi formées servent de nanoréacteurs dans lesquels peut s'effectuer la croissance des nanoparticules de Co. La taille de ces nanoparticules est, de façon surprenante, comparable à la taille des pores de la matrice polymère.

Le précurseur peut être incorporé dans la matrice polymère par la réalisation d'une solution contenant le monomère et le précurseur. Le monomère est ensuite polymérisé et le précurseur réparti de façon homogène dans le polymère.

La synthèse de nanocomposites à base de Rh, Pt, Ag et Au au sein d'une matrice polymère de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) a été réalisée par la dissolution des précurseurs métalliques dans le monomère et par la polymérisation du méthylmétacrylate (MMA) en présence du précurseur métallique suivie de la thermolyse de ce dernier [16].

De la même manière, l'obtention d'un nanocomposite à base de PMMA et de nanoparticules de palladium a été réalisée par Aymonier et al. en deux étapes [17]. Dans un premier temps, une polymérisation radicalaire du MMA en présence d'acétate de palladium est effectuée à 50°C pendant 48h. Cette polymérisation est ensuite suivie d'une décomposition du précurseur métallique à 120°C pendant 1h pour obtenir du palladium métallique. Par microscopie, la taille des nanoparticules varie de 1.9 nm à 2.5 nm selon la quantité de Pd introduite (qui varie de 0.0001 à 0.01 vol%).

Pour les nanoparticules d'argent, un précurseur du type $\text{Ag}(\text{hfa})\text{tétraglyme}$ a été décomposé par traitement thermique à 200°C en présence de PMMA [18]. Des nanoparticules d'argent de

5 à 50 nm de diamètre ont été formées. Une diminution régulière de leur taille est observée avec l'augmentation de la masse molaire du polymère.

La polymérisation peut également avoir lieu en présence de complexes métalliques. Ainsi, des clusters de sulfure de zinc et des particules de zinc ont été synthétisés au sein de microdomaines de copolymères à blocs organométalliques [19].

Les copolymères à blocs à base de méthyltétracyclododécène (MTD) et de bTAN(ZnPh)₂ où bTAN = 2.3-trans-bis((tert-butylamido)méthyl)norborn-5-ène ont été préparés par polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (ROMP). Les films de ces copolymères, qui présentent des microphases sous forme de lamelles ou de sphères, sont mis en contact avec du sulfure d'hydrogène pour obtenir du sulfure de zinc. Des clusters de diamètre de l'ordre de 3 nm sont obtenus. La taille dépend de la température de synthèse (qui accroît la taille des clusters) et de la force de l'interaction polymère-cluster. C'est cette interaction qui stabilise les clusters et empêche le mûrissement d'Ostwald. De la même manière sont obtenus des nanocomposites à base de nanoparticules d'argent, d'or [20], de palladium et de platine [21].

III.A.3.b. A partir de vapeurs métalliques

La méthode consiste à déposer sur un substrat froid des vapeurs métalliques en présence d'un monomère ou d'une solution de polymère afin de contrôler la croissance des particules [22].

Des nanoparticules d'or (7 à 15 nm) ont ainsi été obtenues par co-déposition de vapeurs d'or sur du styrène à -196°C. Le système obtenu est stable pendant plusieurs jours à température ambiante. Des systèmes encore plus stables ont été synthétisés par déposition d'atomes métalliques (or) dans du styrène. Le monomère est ensuite polymérisé par ajout d'amorceur dans le milieu réactionnel. C'est la première fois qu'un solvant très peu polaire permet la formation et surtout la stabilisation de colloïdes métalliques. Pour une déposition dans un polymère, une solution de PS dans du toluène est réalisée. Le solvant est ensuite évaporé pour ne laisser que des nanoparticules d'or (7 à 15 nm de diamètre) réparties dans la matrice polymère de PS.

De la même manière, un nanocomposite à base de copolymère à blocs PS-b-poly(2-vinylpyridine) ($M_w = 90000-10000 \text{ g.mol}^{-1}$) et de nanoparticules d'or a été obtenu par Lin et al. [23] par évaporation du métal sur le film de copolymère. Un recuit à 150°C pendant 24h permet ensuite la pénétration des particules dans le film.

Par cette technique d'évaporation / condensation, Zavialov et al. [24] a proposé la synthèse simultanée de nanoparticules métalliques (Pd, Sn, Cu) et de poly(para-xylylène) par co-condensation sous vide. La matrice de poly(para-xylylène) ou PPX est synthétisée comme suit : dans la zone d'évaporation, le précurseur (monomère) est chauffé à 150°C. Le paracyclophane se pyrolyse à 660°C en donnant deux biradicaux de paraxylylène. Ces molécules se déposent alors sans polymériser sur un substrat froid (moins de -200°C). Le flux d'atomes métalliques (Cu, Sn, Pd) est évaporé à partir d'un échantillon et se condense sur le substrat avec le monomère. En chauffant le substrat jusqu'à température ambiante, la polymérisation débute pour donner le poly(paraxylylène). Les analyses AFM présentent des tailles de nanoparticules de l'ordre de 7 à 10 nm. Ces nanocomposites révèlent une synergie des propriétés des composés initiaux ce qui donne accès à des propriétés spécifiques (électriques, mécaniques, optiques) dues à une distribution ordonnée des nanoparticules dans tout le volume de la matrice.

Cette technique a été adaptée à la synthèse d'un nanocomposite à base de nanoparticules d'aluminium et de poly(paraxylylène) [4]. Dans le cas le plus optimal, des nanoparticules de 10 nm de diamètre sont formées au sein même de la matrice polymère (**Figure I.7**). C'est à ce jour la seule méthode permettant la synthèse des nanoparticules d'aluminium directement au sein d'une matrice polymère.

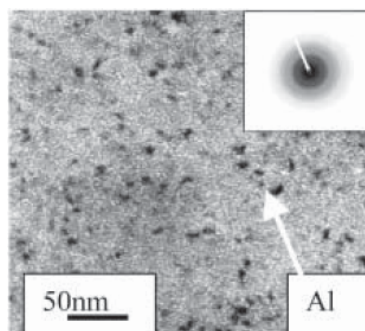


Figure I.7 : Images MET de nanocomposites avec un pourcentage massique d'aluminium métallique égal à 12%.

Des nanocomposites peuvent également être formés par la combinaison d'une évaporation sous gaz inerte et d'une polymérisation plasma. Des clusters de cuivre de 2.9 à 5.4 nm de diamètre ont ainsi été incorporés dans une matrice polymère formée à partir d'hexaméthylsiloxane (HDMSO) [25].

Plus récemment, une technique particulière de PVD permet la co-évaporation du métal et du polymère à partir de 2 sources différentes : l'une pour le polymère et l'autre pour le métal [26]. Le polymère se décompose thermiquement et se repolymérise sur le substrat. L'influence

des paramètres de déposition (taux de déposition, température du substrat) et des propriétés du polymère sur la condensation des atomes d'or est étudiée. Des films de nanocomposites contenant des nanoparticules d'or encapsulées dans une matrice polymère (Téflon (PTFE) et poly(α -méthylstyrène)) ont ainsi été préparés sous vide poussé ($<10^{-3}$ bar), la microstructure (taille, distribution en taille, répartition des particules) dépendant des paramètres de déposition et du choix de la matrice polymère.

Une application originale de cette méthode, couplée à une technique de masque, réside dans la formation de matériaux à composants multiples [27]. Un tel matériau est constitué de différents nanocomposites de PTFE/Ag, PTFE/Au et PTFE/Cu. Ainsi, pendant la déposition du premier nanocomposite, le reste du substrat est recouvert d'une feuille d'aluminium et ainsi de suite. Les résonances plasmon correspondant à chaque zone du matériau sont observées par spectroscopie UV-Visible (**Figure I.8**).

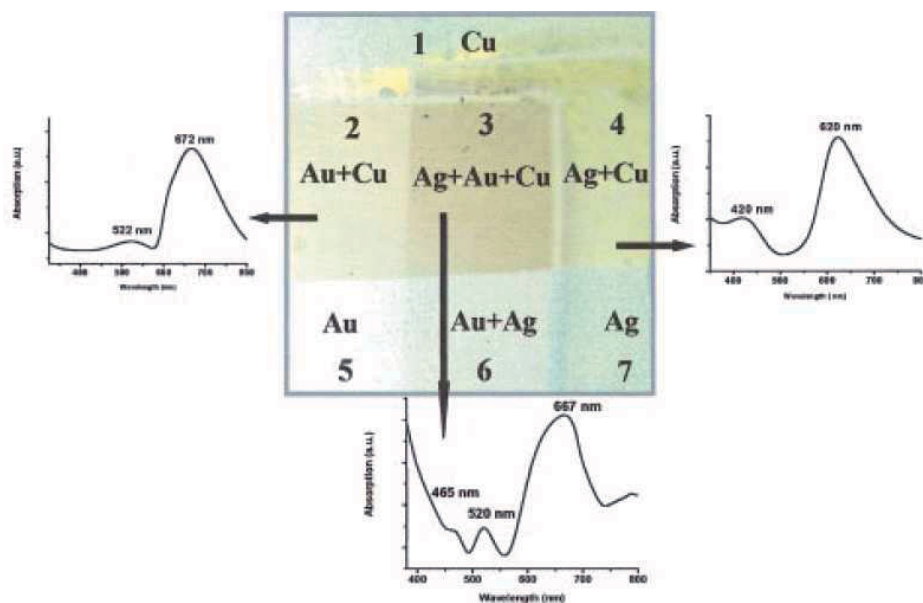


Figure I.8 : Image digitale du système optique produit avec sept régions optiquement actives différentes. Le système est constitué des structures combinées de trois nanocomposites différents : PTFE/Ag, PTFE/Au, PTFE/Cu. Les réponses en UV-Visible correspondantes indiquent des variations de 465 à 672 nm.

Le système fabriqué présente alors sept régions optiques différentes basées sur des plans de nanocomposite seul ou en couches.

Une méthode intéressante a été développée par Horiuchi et al. [28]. Celle-ci se divise en deux étapes. La première étape consiste à sublimer le précurseur métallique ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) sous vide. Les vapeurs sont ensuite mises en contact avec le polymère à 180°C pour permettre la

décomposition thermique du précurseur et la formation de nanoparticules métalliques alors que la température de décomposition du précurseur Pd(acac)₂ sous atmosphère inerte est de 220°C. Le polymère permet donc diminuer cette température.

Par cette technique, la taille des nanoparticules obtenues dépend de la matrice polymère utilisée : dans un polymère **vitreux** (PS atactique par exemple), c'est-à-dire utilisé en dessous de sa température de transition vitreuse (T_g), les nanoparticules ont une taille moyenne de l'ordre de 4 nm pour un taux de chargement de 2.5 wt.% après 60 min d'exposition.

Dans un polymère **semi-cristallin** (PS syndiotactique par exemple), constitué de zones amorphes et de zones cristallines, les nanoparticules se forment de façon sélective dans les régions amorphes. Cela signifie que les vapeurs de précurseur peuvent être obtenues de façon sélective dans les zones amorphes plus souples. Dans le cas d'un **polymère à T_g élevée** comme le poly(imide) (PI) ou le poly(1,3-diméthyl phényl oxide) (PPO) (dont les T_g valent 300°C et 190°C respectivement), les vapeurs de précurseurs ne peuvent pas être absorbées et le complexe métallique se décompose à la surface du polymère.

Les **copolymères à blocs** sont des candidats de choix pour l'arrangement à l'échelle nanométrique de nanoparticules métalliques. Les nanoparticules peuvent être produites de façon sélective dans la phase ayant le pouvoir réducteur le plus important. Par exemple, avec une matrice PS-b-PMMA, les nanoparticules sont formées dans la région occupée par le polystyrène. Enfin, pour un arrangement en 3D, différents copolymères peuvent être utilisés : PS-b-PMMA (M_n = 70300-70000 g.mol⁻¹) et PS-b-PIsOH (M_n = 125000-40000 g.mol⁻¹) ont été exposés aux vapeurs de précurseur pendant 30 min. Il s'avère que les nanoparticules de palladium croissent préférentiellement dans les lamelles constituées de PS et que le nombre de nanoparticules augmente avec le temps d'exposition (**Figure I.9**).

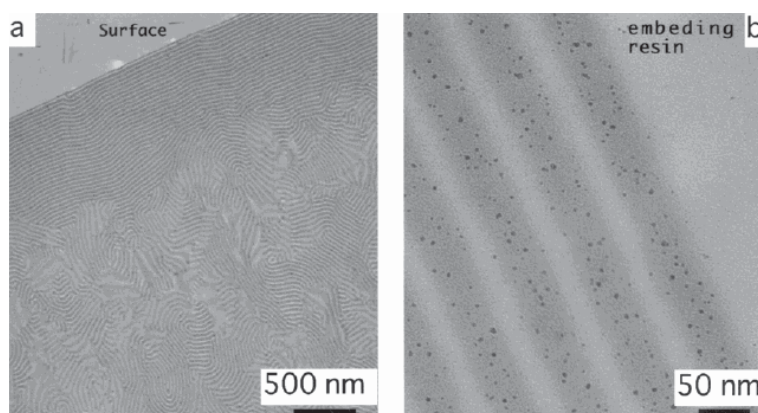


Figure I.9 : Micrographies MET d'une section du copolymère PS-b-PMMA exposé à des vapeurs de bis(acetylacetonato)Pd^{II} pendant 30 min.

Dans le film PS-b-PIsOH, les nanoparticules sont formées dans les nanodomains sphériques constitués de PIsOH et pas dans la matrice PS. Les films de copolymères à blocs agissent ici comme des nanoréacteurs pour créer des arrangements tridimensionnels à l'échelle nanométrique.

La chimie en milieux fluides supercritiques est également à l'origine de quelques travaux pour la synthèse et l'optimisation de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques et d'un polymère. C'est ce que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

III.B. Elaboration de nanocomposites 'nanoparticules métalliques-polymère' en milieux fluides supercritiques

III.B.1. Principe général

Le principe général de l'utilisation des fluides supercritiques (généralement scCO_2) pour la synthèse de nanocomposites comprend deux étapes (**Figure I.10**) [29, 30] :

- Solubilisation des précurseurs métalliques dans le scCO_2 et diffusion dans la matrice polymère
- Réduction (thermique ou chimique) pour obtenir des nanoparticules métalliques soit en présence du fluide supercritique soit après son évacuation

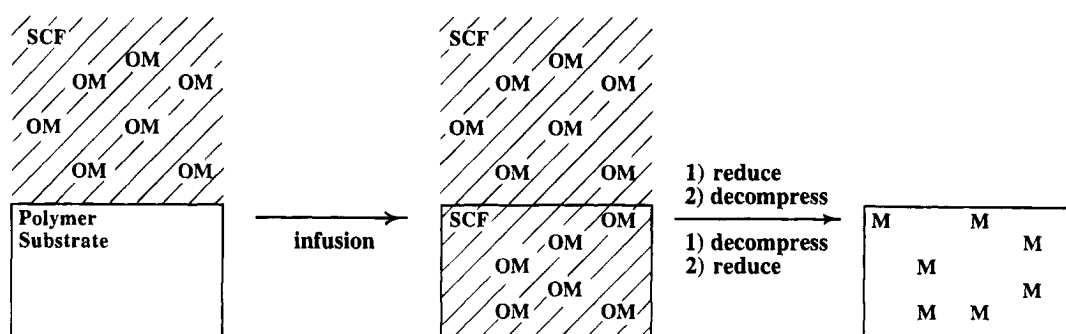


Figure I.10 : Principe de la synthèse de nanocomposites en milieux fluides supercritiques.

La solubilité du CO_2 dans de nombreux polymères et la grande quantité de précurseurs métalliques solubles dans le scCO_2 rendent cette approche applicable à la synthèse de nombreux nanocomposites. De plus, le taux de gonflement du polymère, le taux de diffusion du précurseur dans la matrice polymère et le coefficient de partition du précurseur entre le

fluide supercritique et le polymère gonflé peuvent être contrôlés par des changements de pression et de température. Enfin, le CO₂ étant gazeux dans les conditions ambiantes, il peut être évacué du système par une simple détente. Le CO₂ est de plus bon marché et est considéré comme un solvant propre.

Des nanocomposites à base de Pt (à partir de diméthyl(cyclooctadiène)platinum(II) (CODPtMe₂)) et de poly(4-méthyl-1-pentène) (PMP) et poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) ont été obtenus par le protocole suivant [29, 31]. Suite à l'imprégnation des films polymères par le précurseur à 80°C et 15.5 MPa pendant 4h, la réduction est réalisée selon trois voies différentes : (1) par hydrogénolyse à 60°C et 7 MPa de H₂, (2) par hydrogénolyse dans un mélange scCO₂/H₂ à 80°C et 15.5 MPa, (3) par thermolyse dans le CO₂ à 140°C et 26 MPa. Les micrographies MET sont présentés en **Figure I.11** pour les deux premiers cas.

En présence d'H₂, des clusters de 15 nm de diamètre sont majoritairement présents. Ils sont distribués de façon uniforme dans la matrice polymère de PMP. En milieu CO₂/H₂, la taille des clusters est plus importante (50 nm) probablement à cause de la diffusion plus importante du précurseur dans la matrice polymère gonflée par le scCO₂. Avec le CO₂, des agrégats de 50 nm formés de petites particules sont obtenus.

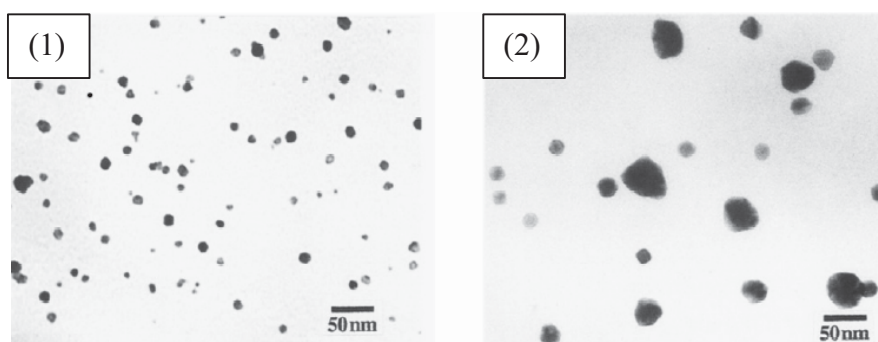


Figure I.11 : Micrographies MET de particules de platine dans une matrice de PMP obtenues après imprégnation du polymère par le précurseur puis par (1) réduction par H₂ seul (60°C, 7 MPa) et (2) réduction par scCO₂/H₂ (80°C, 15.5 MPa).

L'imprégnation de PTFE a également été concluante ce qui prouve bien que l'absence de tension de surface dans les fluides supercritiques et la perméabilité du CO₂ dans de nombreux polymères rendent cette technique intéressante pour la synthèse de nanocomposites.

Ohde et al. [32] a ainsi incorporé de façon homogène des nanoparticules de palladium et de rhodium (à partir respectivement de Pd(hfa)₂ et de Rh(acac)₃) au sein d'une matrice de PEhd ou d'un fluoropolymère (PFA). Suite à l'imprégnation de la matrice polymère par le

précurseur métallique en présence de scCO₂, la réduction est effectuée en présence d'H₂. Des nanoparticules de palladium de 2 à 10 nm de diamètre ont été obtenues dans le PEhd.

Des essais satisfaisants d'hydrogénation catalytique ont ensuite été réalisés en scCO₂. Ainsi, l'hydrogénation complète du benzène en cyclohexane a pu être obtenue à 50°C en 10 minutes avec des nanoparticules de rhodium stabilisées dans un polymère. De plus, comme les nanoparticules métalliques sont présentes à la surface mais également au sein du polymère, la quantité de nanoparticules par unité de volume disponible pour la catalyse en scCO₂ est très importante par rapport aux catalyseurs métalliques supportés par l'alumine ou le carbone. Les produits issus de la réaction catalytique diffusent hors de la matrice polymère et sont facilement séparés du matériau plastique catalyseur par expansion rapide du CO₂.

Des nanocomposites constitués de nanoparticules de cuivre ou de fer et de poly(arylate) ont été synthétisés suivant ce protocole par Said-Galiyev et al. [33]. Suite à l'imprégnation du polymère, la thermolyse des précurseurs est réalisée à 230°C. Les nanoparticules formées ont des tailles comprises entre 10 et 60 nm.

Il est également possible de décorer la surface de particules de polymère par des nanoparticules métalliques. Xie [34] a ainsi décrit un protocole permettant de déposer des nanoparticules de sulfure de zinc (ZnS) à la surface de sphères creuses de PS (de 400 nm de diamètre et fonctionnalisées par des groupements -CN). Les précurseurs, l'acétate de zinc (Zn(Ac)₂.H₂O) et le thioacétamide (CH₃CSNH₂) sont tout d'abord adsorbés par le substrat polymère en CO₂/EtOH supercritique. Les composites polymère/ZnS sont ensuite obtenus par chauffage à 100°C pendant 2h. Les nanoparticules ainsi formées ont une taille de 3 à 5 nm et décorent de façon uniforme les sphères de PS. Ces nanocomposites présentent une grande potentialité pour la dégradation de l'éosine B, le bleu de méthylène et l'orange de méthyle. Dans la synthèse de ces nanocomposites, le CO₂ joue le rôle d'antisolvant en facilitant l'adsorption des précurseurs métalliques à la surface des sphères de polymère. Grâce à l'utilisation d'un polymère fonctionnalisé -CN, les nanoparticules de ZnS peuvent se déposer de façon uniforme à la surface des particules de PS.

Le CO₂ peut simplement être utilisé comme milieu réactionnel de la réduction par H₂ de précurseurs métalliques. Le procédé de réduction par un mélange scCO₂/H₂ a de nombreux avantages par rapport aux méthodes de réduction conventionnelles comme par exemple l'amélioration du transport d'H₂ et l'évacuation des ligands grâce au rôle de plastifiant de CO₂. Yang [35], lors de la synthèse de nanocomposites à base de PMMA et de nanoparticules d'argent (à partir de Ag(I)(hfa)(1,5-COD)) ou de cuivre (à partir de Cu(I)(hfa)(1,5-COD)),

indique que, dans le cas du nanocomposite à base de PMMA et de nanoparticules de cuivre, le scCO_2 accélère de façon significative le processus de réduction du précurseur métallique.

III.B.2. Influence des caractéristiques du polymère

Les caractéristiques du polymère ont une grande influence sur la dispersion et la taille des nanoparticules métalliques incorporées. Yoda [36] a ainsi dispersé des nanoparticules de palladium et de platine dans deux matrices de PI, l'une possédant des chaînes plus flexibles que l'autre. La masse molaire de chacun des polymères n'a cependant pas été spécifiée par l'auteur. Il s'est avéré que des particules plus petites ont été obtenues dans le PI aux chaînes plus souples, les chaînes inflexibles rendant plus difficile la diffusion des précurseurs et du CO_2 .

De plus, dans une même matrice polymère, les nanoparticules de palladium (d'une taille moyenne de 5 nm) se trouvent être plus dispersées que celles de platine (d'une taille de 12 nm). Deux hypothèses sont avancées pour expliquer cette différence : la température de fusion et les interactions chimiques avec les groupements carbonate du PI. $\text{Pt}(\text{acac})_2$ présente un point de fusion de 250°C alors que le $\text{Pd}(\text{acac})_2$ présente un point de fusion et un point de décomposition identiques. L'agrégation du $\text{Pt}(\text{acac})_2$ pendant le traitement thermique serait donc plus probable que pour le $\text{Pd}(\text{acac})_2$. Enfin, l'interaction entre le groupement carbonate du PI et le $\text{Pd}(\text{acac})_2$ pourrait diminuer considérablement la croissance et l'agrégation des nanoparticules de palladium.

Le rôle crucial de la nature physique du PI utilisé a également été répertorié par Rosolovsky [37] avec l'incorporation de nanoparticules d'argent au sein de différentes matrices de PI.

L'importance des caractéristiques physiques du polymère (qui affectent la diffusion du précurseur dans la matrice polymère) sur la taille, la forme et la dispersion des nanoparticules obtenues a également été mise en évidence par Wong [38]. Des nanoparticules d'or sont insérées dans différentes matrices polymères : poly(amide) (PA), poly(propylène) (PP) et PTFE. Avec le PA, des particules de 18 nm de diamètre sont localisées en surface alors qu'au cœur du polymère des particules d'une taille de 3 nm sont présentes. Au sein du PP, des particules non sphériques d'une taille moyenne de 23 nm sont observées. Enfin pour PTFE, des particules très bien dispersées et d'une petite taille sont observées. PA et PP sembleraient donc avoir une plus faible affinité avec le CO_2 que PTFE. La concentration en précurseur, le taux de dépressurisation, la nucléation et la croissance des nanoparticules sont différents. L'imprégnation plus importante par le scCO_2 du PTFE par rapport au PMMA a également été

mise en évidence par Hasell [39] lors de la synthèse de nanocomposites à base de nanoparticules d'argent (à partir de (1,5-cyclooctadiène)(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacétylacétate)Ag(I)) et de PTFE ou PMMA.

III.B.3. Influence des conditions d'imprégnation

Les caractéristiques de l'imprégnation jouent également un rôle crucial. Hasell [40], en synthétisant des nanocomposites à base de poly(carbonate) (PC) et de nanoparticules d'argent, a montré l'importance du temps d'infusion du précurseur et de la pression d'imprégnation. En effet, suite à un temps d'imprégnation trop court, la présence des nanoparticules métalliques (de 2 à 10 nm) au sein de la matrice polymère cesse brutalement. Plus la pression d'imprégnation est élevée, plus la solubilité du précurseur dans le scCO₂ est importante. La proportion de précurseur qui pénètre dans la matrice polymère dépend donc de sa solubilité dans le scCO₂ par rapport à celle dans le polymère. Ainsi, à plus faible pression, l'imprégnation du précurseur dans le polymère est favorisée. Cette observation a été confirmée par Morley [41] lors de la synthèse de nanoparticules d'argent (à partir de Ag(hfa)(tétraglyme)) dans une matrice de PE.

Une méthode de synthèse originale de nanocomposites en milieux fluides supercritiques a été proposée par Hasell et al. [42]. Un complexe métallique d'argent est décomposé thermiquement en présence d'un agent RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) soluble dans le scCO₂ pendant une réaction de polymérisation dans laquelle l'agent RAFT stabilise à la fois les microparticules de polymère en formation et la formation en surface de nanoparticules d'argent. Les nanoparticules d'argent sont stabilisées par interaction avec les groupes sulfure de l'agent RAFT (puisque la surface de ces nanoparticules est déficiente en électrons). La microparticule de polymère est formée par polymérisation en dispersion du monomère MMA amorcée par l'azobisisobutyronitrile (AIBN) en scCO₂ et est stabilisée par le greffage simultané d'un agent RAFT CO₂-phile (bloc PDMS) (**Figure I.12**).

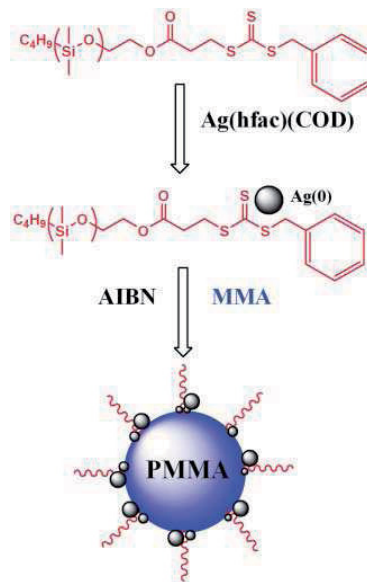


Figure I.12: Schéma présentant le procédé de formation des nanocomposites à base de nanoparticules d'argent.

La réaction se déroule à 65°C et à une pression de 27.5 MPa pendant 48h. La microscopie électronique en transmission indique que les nanoparticules d'argent de 5 à 20 nm de diamètre se situent en surface des sphères de polymère et sont même fortement accrochées à celles-ci (Figure I.13).

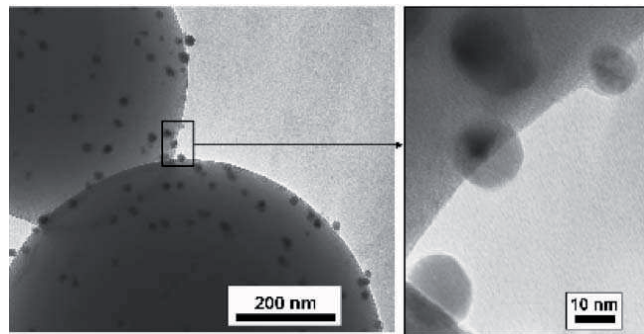


Figure I.13: Micrographies MET des particules de composite PMMA/Ag.

En définitive, peu d'études concernant la synthèse de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques et d'une matrice polymère ont été réalisées en milieux fluides supercritiques. Il n'existe pas non plus d'étude fondamentale poussée permettant d'établir des corrélations entre les caractéristiques du nanocomposite et les propriétés du système scCO₂/polymère.

IV. Conclusion

L'intérêt des nanocomposites constitués de nanoparticules métalliques réparties de façon homogène dans un polymère réside dans leurs propriétés spécifiques que ce soit au niveau thermomécanique, optique ou encore électrique. Celles-ci sont dues à la synergie entre les propriétés du polymère et celles des nanoparticules métalliques.

La matrice polymère ne sert pas seulement d'agent protecteur empêchant l'agrégation des nanoparticules. Elle participe activement à leur formation en favorisant dans certains cas la décomposition du précurseur métallique. Dans d'autres cas, elle gouverne la répartition du précurseur par le biais d'interactions spécifiques ou la distribution des nanoparticules elles-mêmes grâce, par exemple, à un greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules.

Nous avons montré que l'utilisation des fluides supercritiques, en particulier le scCO_2 , permettait d'accéder à des matériaux originaux. En gonflant la matrice polymère, le scCO_2 favorise l'imprégnation homogène du précurseur métallique qui permettra une répartition homogène des nanoparticules métalliques obtenues après décomposition du précurseur (thermolyse ou réduction) au sein de la matrice polymère. De plus, il n'existe pas non plus d'étude fondamentale poussée permettant d'établir des corrélations entre les caractéristiques du nanocomposite et les propriétés du système scCO_2 /polymère. Pour cette raison, nous avons choisi d'étudier, sur un même matériau nanocomposite, les principales étapes conduisant à la formation de ce système en milieux fluides supercritiques.

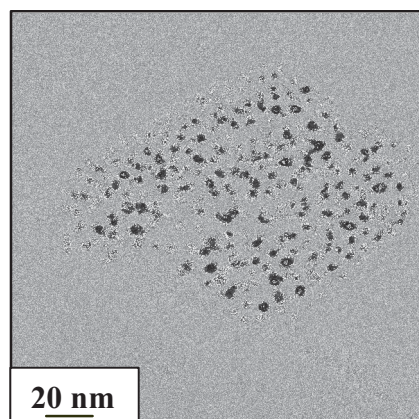
La première partie du chapitre II sera donc consacrée à l'étude du comportement thermodynamique de systèmes à base de polymère et de scCO_2 . L'étude portera sur le gonflement du polymère par le scCO_2 , l'évaluation de la quantité de CO_2 incorporée dans la matrice polymère et enfin la détermination de la viscosité du polymère soumis au scCO_2 .

Dans une seconde partie, ces résultats seront ensuite appliqués à l'optimisation de la synthèse de nanoparticules de cuivre au sein de la matrice polymère choisie. L'influence des différents paramètres opératoires (comme la température, la pression et la viscosité du milieu réactionnel) sur la taille, la répartition des nanoparticules sera étudiée.

CHAPITRE II

ELABORATION DE NANOCOMPOSITES EN MILIEU CO₂ SUPERCRITIQUE

- Etude thermodynamique des systèmes polymère / scCO₂
- Mesure de la viscosité des systèmes polymère / scCO₂
- Germination-croissance de nanoparticules de cuivre dans des matrices polymères en milieux fluides supercritiques



I.	INTRODUCTION.....	43
II.	ETUDE DU COMPORTEMENT THERMODYNAMIQUE DE SYSTEMES POLYMERE/scCO ₂	44
II.A.	Etat de l'art concernant le gonflement de polymères par le scCO ₂ et détermination de la quantité de CO ₂ incorporée dans ces polymères.....	45
II.A.1.	Méthodes permettant la détermination du gonflement du polymère par le scCO ₂ et de la quantité de CO ₂ incorporée dans le polymère.....	45
II.A.2.	Données bibliographiques concernant le PEG.....	50
II.B.	Etude du gonflement du PEG et du PBHT par le scCO ₂ et évaluation de la quantité de CO ₂ incorporée dans ces polymères.....	51
II.B.1.	La molécule de CO ₂ -Généralités.....	51
II.B.2.	Montage expérimental et protocole.....	54
II.B.3.	Principe des mesures.....	55
II.B.4.	Quantité de CO ₂ incorporée au sein du PBHT et du PEG.....	58
II.B.5.	Gonflement du PBHT et du PEG par le CO ₂ supercritique.....	60
II.B.6.	Modélisations moléculaires.....	61
II.B.6.	Analyses de la corrélation entre la quantité de CO ₂ incorporée dans le polymère et le gonflement du polymère.....	65
II.B.7.	Détermination de la masse volumique du système PEG/CO ₂	66
II.C.	Mesure de la viscosité de systèmes polymère/scCO ₂	67
II.C.1.	Quelques définitions.....	68
II.C.2.	Etat de l'art sur les viscosimètres opérant sous pression de scCO ₂	69
II.C.3.	Détermination de la viscosité du système PEG/scCO ₂	75
II.D.	Conclusion sur le comportement thermodynamique de systèmes polymère/scCO ₂	81
III.	ELABORATION DU NANOCOMPOSITE PEG/NANOPARTICULES DE CUIVRE.....	82
III.A.	Etude de la cinétique de décomposition du précurseur métallique au sein de la matrice polymère par spectroscopie UV-Visible...	83
III.A.1.	Montage et protocole.....	83
III.A.2.	Détermination des données cinétiques de décomposition du précurseur.....	86
III.B.	Application à la nanostructuration en volume du polymère par des nanoparticules métalliques.....	91
III.B.1.	Présentation du procédé.....	91

III.B.2.	Influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des particules obtenues.....	92
III.B.3.	Etude du mécanisme de formation des nanoparticules de cuivre au sein de la matrice polymère.....	98
III.C.	Conclusion sur l'étude concernant le nanocomposite PEG/nanoparticules de cuivre.....	102
IV.	CONCLUSION GENERALE.....	103

I. Introduction

L'objet du chapitre II est d'étudier la nanostructuration de matrices polymères par des nanoparticules métalliques en milieu CO₂ supercritique. Il n'existe pas d'étude fondamentale poussée permettant d'établir des corrélations entre les caractéristiques du nanocomposite et les propriétés du système scCO₂/polymère. Nous avons donc décidé d'étudier la formation de nanocomposites en milieux fluides supercritiques. Cette étude a été réalisée dans le cadre des Programmes Exploratoires Pluridisciplinaires (PEPS) du CNRS (département STII-Projet PEPS07-33, coordination C. Aymonier) avec l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) (T. Tassaing) et le centre RAPSODEE à l'Ecole des Mines d'Albi (J.J. Letourneau). Elle repose principalement sur trois axes.

Dans une première partie sera exposée l'étude du gonflement de polymères par le scCO₂ et de la détermination de la quantité de CO₂ incorporée dans ces polymères. Un état de l'art sur les méthodes existantes pour déterminer ces données sera tout d'abord réalisé. Il sera suivi de la présentation du dispositif expérimental mis en place en collaboration avec l'Institut des Sciences Moléculaires pour l'analyse de la quantité de CO₂ incorporée dans des polymères et du gonflement de ces derniers sous l'action du scCO₂. Les résultats seront développés pour deux polymères : le poly(éthylène glycol) (PEG), polymère semi-cristallin hydrophile, couramment étudié dans la littérature et le poly(butadiène hydroxytélchélique) (PBHT), polymère amorphe et hydrophobe, entrant dans la formulation des propergols. De plus, dans le but d'étudier à un niveau moléculaire dans quelle mesure la solubilité du CO₂ dans ces polymères est corrélée à la nature des forces d'interactions CO₂-polymère, des modélisations de type *ab initio* ont été réalisées sur des structures modèles.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à un état de l'art sur les techniques de mesure de la viscosité de polymères gonflés par du CO₂ sous pression. Les résultats obtenus sur le système PEG-CO₂ à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille original situé au centre RAPSODEE à l'Ecole des Mines d'Albi seront présentés. L'accent sera mis sur les moyens mis en œuvre pour obtenir les vitesses de chutes de bille résultant de la partie expérimentale et sur la détermination de la viscosité du polymère à l'aide de différents logiciels scientifiques.

Enfin, les résultats expérimentaux sur la synthèse d'un nanocomposite à base de PEG et de nanoparticules de cuivre seront présentés sur la base de caractérisations par Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR) et de spectroscopie

UV-Visible. Le mécanisme de formation des nanoparticules sera discuté à partir des résultats de simulation obtenus à l'aide d'un modèle que nous avons développé à l'ICMCB.

II. Etude du comportement thermodynamique de systèmes polymère/scCO₂

Dans l'ensemble de ce travail, le gonflement du polymère par le scCO₂ correspond à l'augmentation du volume du polymère (notée ΔV) par rapport au volume sans CO₂ (noté V) comme le montre la **Figure II.1**.

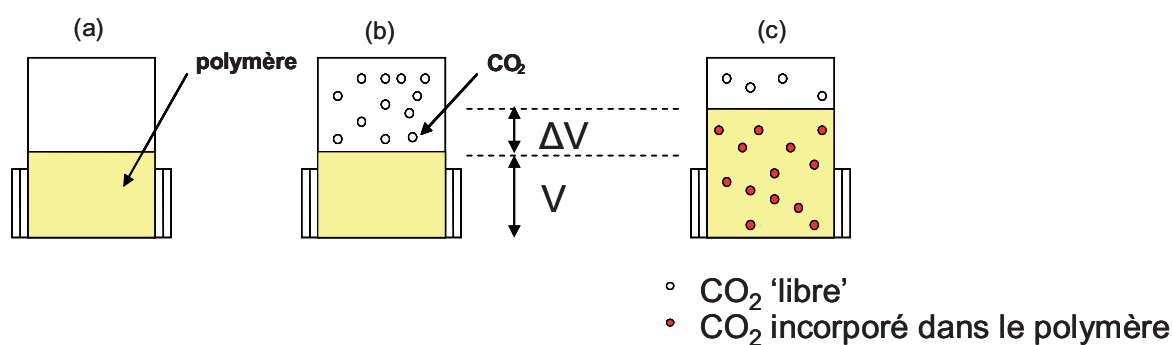


Figure II.1 : Illustration du gonflement d'un polymère et de la quantité de CO₂ incorporée dans un polymère.

Nous détaillerons tout d'abord l'état de l'art concernant la mesure du gonflement de polymères sous pression de CO₂ ainsi que la détermination de la quantité de CO₂ incorporée dans ces polymères. Ensuite, sera exposé le travail réalisé sur la mesure simultanée du gonflement et de la quantité de CO₂ introduite dans deux polymères : le poly(éthylène glycol) (PEG) et le poly(butadiène hydroxytéléchélique) (PBHT).

Des modélisations *ab initio* ont également été effectuées sur des structures modèles afin d'étudier à un niveau moléculaire la corrélation entre le CO₂ incorporé dans un polymère et la nature des forces d'interactions CO₂-polymère.

II.A. Etat de l'art concernant le gonflement de polymères par le scCO₂ et la détermination de la quantité de CO₂ incorporée dans ces polymères

L'utilisation du scCO₂ comme alternative aux solvants organiques pour la synthèse et la mise en forme de polymères a fait l'objet d'une attention toute particulière ces dernières années [43], ses coordonnées critiques étant facilement accessibles ($T_c = 31,1^\circ\text{C}$, $P_c = 7.38 \text{ MPa}$ et $\rho_c = 0.468 \text{ g.cm}^{-3}$). De plus, ce gaz est ininflammable, inerte chimiquement et bon marché. Le scCO₂ présente également une bonne solubilité dans certains polymères (il peut être dissous dans des polymères jusqu'à un pourcentage massique égal à 40 wt.%) [44]. Ceci entraîne un gonflement du polymère en raison de la formation de forces intermoléculaires entre le polymère et le CO₂. Ces forces peuvent être d'origine spécifique : liaisons hydrogène, interaction acide-base ou donneur-accepteur, ou interactions de type Van der Waals [44]. Les propriétés physiques du polymère sont alors modifiées (température de transition vitreuse, viscosité...).

Lors de la dépressurisation, le CO₂ est évacué rapidement du polymère, permettant de s'affranchir de l'étape de séchage, courante lors de l'utilisation de solvants organiques. De nombreuses applications de cette utilisation du scCO₂ existent dans l'industrie : formation de mousses polymères ('foaming'), formation de particules, imprégnation d'espèces réactives au sein de polymères.

II.A.1. Méthodes permettant la détermination du gonflement du polymère par le scCO₂ et de la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère

Dans ce paragraphe vont être décrites les différentes méthodes permettant l'étude du gonflement d'un polymère par le scCO₂ et l'évaluation de la quantité de CO₂ introduite dans un polymère (**Tableau II.1**). Les méthodes barométriques, gravimétriques, par spectroscopie, par séparation de phase et par chromatographie en sont les principales.

Tableau II.1 : Principales techniques permettant de déterminer le gonflement de polymères par le scCO₂ et la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère.

Méthode	Principe	P, T max.	Polymères étudiés	Références
Méthode barométrique	Déterminer la chute de pression résultant de l'absorption de CO ₂ par le polymère [43].	6.2 MPa, 35°C	PC et polymère siliconé	[46]
	Obtention de la quantité de CO ₂ dans le polymère.	4 MPa, 35°C	PPO, PS, PPO/PS	[46]
Méthode gravimétrique	Mesurer le changement de poids d'un échantillon polymère après exposition au CO ₂ à l'aide d'une microbalance [43]. Obtention de la quantité de CO ₂ dans le polymère.	7 MPa, 150°C	PEbd	[47]
		20 MPa, 200°C	PBS, PBSA	[48]
		20 MPa, 200°C	PVAc, PS	[49]
		12 MPa, 200°C	PEbd, PEhd, PEEA, PS	[50]
		9 MPa, 65°C	PS	[44]
		20 MPa, 200°C	PPO, PPO/PS	[51]
		12 MPa, 200°C	PEbd, PEhd, PP, PEEA	[50]
		40 MPa, 130°C	PMMA, PS	[52]
		10 MPa, 40°C	TPX, PMMA, PI, PC, PS, PTFE	[53]
		25 MPa, 38°C	PBMA	[44]
		5 MPa, 200°C	PMMA	[54]
		5.8 MPa, 20°C	PC (Gonflement+concentration de CO ₂)	[55]
10 MPa, 65°C	PC, PMMA, PS	[56]		
20 MPa, 40°C	PC, PSF	[57]		
35 MPa, 120°C	PET	[58]		
40 MPa, 70°C	PVC	[59]		
10.5 MPa, 40°C	PDMS, PMMA, PS, PCTFE	[60]		
10 MPa, 35°C	PS, PMMA, PVP, PI, PS-b-PMMA, PS-b-PVP, PS-b-PI	[61]		
20 MPa, 80°C	PMMA, PTFE, PVDF	[62]		

Séparation de phase	<p>Exposer un polymère au scCO₂ dans un autoclave.</p> <p>Prélever des échantillons dans les deux phases : la phase riche en polymère et la phase riche en gaz après établissement de l'équilibre thermodynamique.</p> <p>La quantité de CO₂ dans la phase riche en polymère détermine la solubilité du CO₂ dans le polymère.</p> <p>Obtention de la quantité de CO₂ dans le polymère.</p>	<p>29 MPa, 40°C</p> <p>30 MPa, 100°C</p> <p>50 MPa, 150°C</p> <p>50 MPa, 150°C</p> <p>26 MPa, 75°C</p> <p>20 MPa, 40°C</p> <p>26 MPa, 100°C</p>	<p>PEG 400, 600, 1000</p> <p>PEG 1500, 4000, 8000, 35000</p> <p>PEG 200, 400, 600</p> <p>PEG 200, 1500, 4000, 8000</p> <p>PEG 400</p> <p>PEG 200</p> <p>PDMS</p> <p>PMMA</p>	<p>[63]</p> <p>[64]</p> <p>[65]</p> <p>[66]</p> <p>[65]</p> <p>[67]</p> <p>[68]</p> <p>[69]</p>
Méthode chromatographique	<p>Réaliser des mesures de solubilité avec un film de polymère de quelques micromètres d'épaisseur qui constitue la phase stationnaire et une phase mobile formée par le CO₂.</p> <p>Mesurer le volume de rétention spécifique d'un traceur qui détermine la solubilité du CO₂ dans le polymère.</p> <p>Obtention de la quantité de CO₂ dans le polymère.</p>	<p>9 MPa, 180°C</p>		
Méthode spectroscopique	<p>Utiliser la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour déterminer le gonflement de polymères.</p> <p>Mesurer de façon simultanée le gonflement et la concentration de CO₂ en utilisant les bandes IR d'absorption correspondantes par ATR-IR (Attenuated Total Reflectance).</p> <p>Utiliser la spectroscopie en transmission dans le proche infrarouge [73].</p>	<p>16 MPa, 40°C</p> <p>12 MPa, 50°C</p>	<p>PUR</p> <p>PDMS</p> <p>PEG, PPG (gonflement et concentration de CO₂)</p> <p>PET</p>	<p>[70]</p> <p>[71, 72]</p> <p>[73]</p> <p>[74]</p>

Tomasko [43] et Nalawade [75] ont présenté un récapitulatif de l'ensemble de ces méthodes et ont donné les quantités de CO₂ incorporées dans chacun de ces polymères. Sauf indication contraire, la majorité de ces méthodes ne permettent que la détermination de la quantité de CO₂ introduite dans le polymère. L'évaluation du gonflement est réalisée à partir de la mesure des dimensions de l'échantillon (en général par caméra optique) [76] ou par utilisation d'équations d'état comme l'équation de Sanchez Lacombe par exemple [56].

Dans le **Tableau II.2** sont exposés les principaux avantages et inconvénients des méthodes précédemment décrites dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.2 : Tableau présentant les principaux avantages et inconvénients des méthodes permettant la détermination du gonflement de polymères par scCO₂ et de la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère.

Méthode	Avantages	Inconvénients
Méthode barométrique	Appareillage simple et bon marché .	Quantité importante de polymère nécessaire. Temps d'équilibration très importants . Nécessité de mettre en place une équation d'état très précise pour la phase gazeuse. Détermination exacte du volume des deux phases constituant le système. Pas de mesure simultanée du gonflement du polymère.
Méthode gravimétrique	Faible quantité de polymère nécessaire. Grande sensibilité à des faibles changements de poids (utilisation d'une microbalance). Temps court de mesure (de l'ordre de quelques dizaines de minutes).	Mise en place d'une équation d'état de la phase gazeuse. Pas de mesure simultanée du gonflement du polymère.
Par séparation de phase	Multitude de méthodes pour l'analyse des échantillons collectés (à l'aide d'agent complexant, par gravimétrie, par chromatographie)	Méthode applicable seulement aux polymères de faibles viscosités où l'homogénéisation est relativement facile. Pas de mesure simultanée du gonflement du polymère.
Méthode chromatographique	Rapidité de mise en œuvre grâce à un équilibre thermodynamique atteint rapidement car faible épaisseur de polymère (quelques dizaines de minutes).	Pas de mesure simultanée du gonflement du polymère.

Méthode de spectroscopie IR	<p>Possibilité de déterminer de façon simultanée le gonflement du polymère par le scCO₂ et la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère.</p> <p>Preuve spectroscopique d'une interaction acide-base de Lewis entre le CO₂ et le polymère, principal facteur contribuant à la solubilité du CO₂ dans un polymère.</p> <p>Proche IR : Ne nécessite pas la détermination de l'indice de réfraction puisque le trajet optique est constant (en supposant que la déformation élastique de la cellule sous pression est négligeable, ce qui est raisonnable) [73].</p>	<p>ATR-IR : Pour déterminer de façon précise le gonflement : utilisation de deux cristaux ATR différents (germanium et diamant) dans deux expériences différentes pour estimer le changement d'indice de réfraction du polymère sous pression de CO₂.</p>
------------------------------------	---	---

Au regard de la bibliographie, il a été décidé d'utiliser la spectroscopie dans le proche infrarouge. Cette technique permet en effet de déterminer de façon simultanée le gonflement du polymère par le scCO₂ et la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère.

Deux polymères ont été étudiés :

- Un poly(éthylène glycol) (PEG), polymère hydrophile de masse molaire $M_w = 400 \text{ g.mol}^{-1}$, couramment étudié dans la littérature et dont les principaux résultats vont être exposés dans le **Paragraphe II.A.2**.
- Un poly(butadiène hydroxytélchélique) (PBHT), polymère hydrophobe de masse molaire $M_n = 2600 \text{ g.mol}^{-1}$, dont aucune étude n'a encore été publiée.

II.A.2. Données bibliographiques concernant le PEG

Le PEG de masse molaire 400 g.mol^{-1} a été étudié par deux équipes :

- L'équipe de M. Nunes Da Ponte [65] par la méthode de séparation de phase qui présente la quantité de CO_2 incorporée dans le PEG pour différentes pressions et températures (**Figure II.2**)

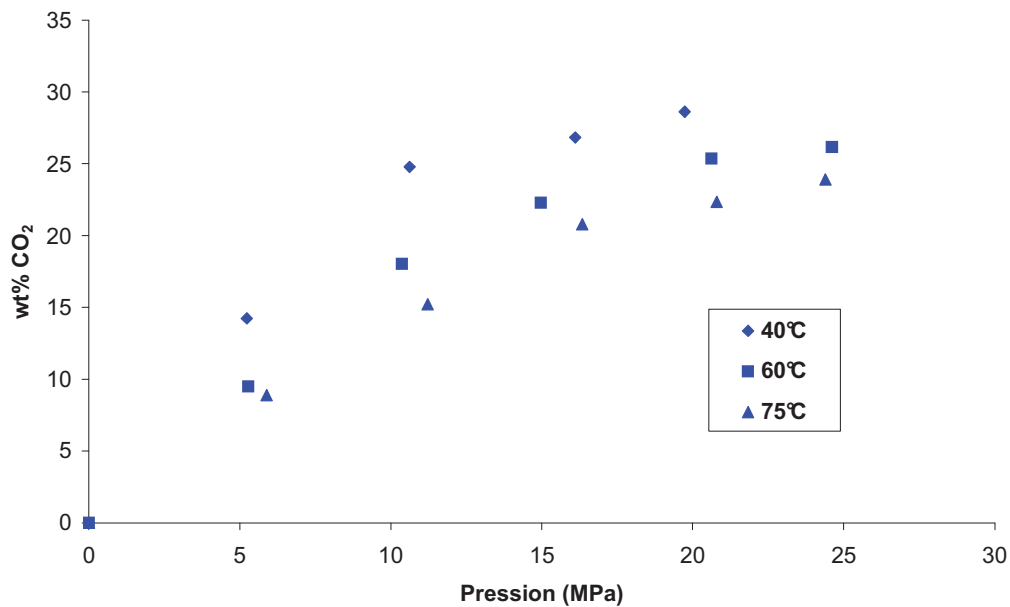


Figure II.2 : Quantité de CO_2 incorporée dans une matrice de PEG 400 en fonction de la pression pour trois températures.

- L'équipe de S. G. Kazarian [73] par spectroscopie infrarouge qui présente la quantité de CO_2 introduite dans le PEG et le gonflement du PEG par le scCO_2 pour différentes pressions (**Figure II.3**).

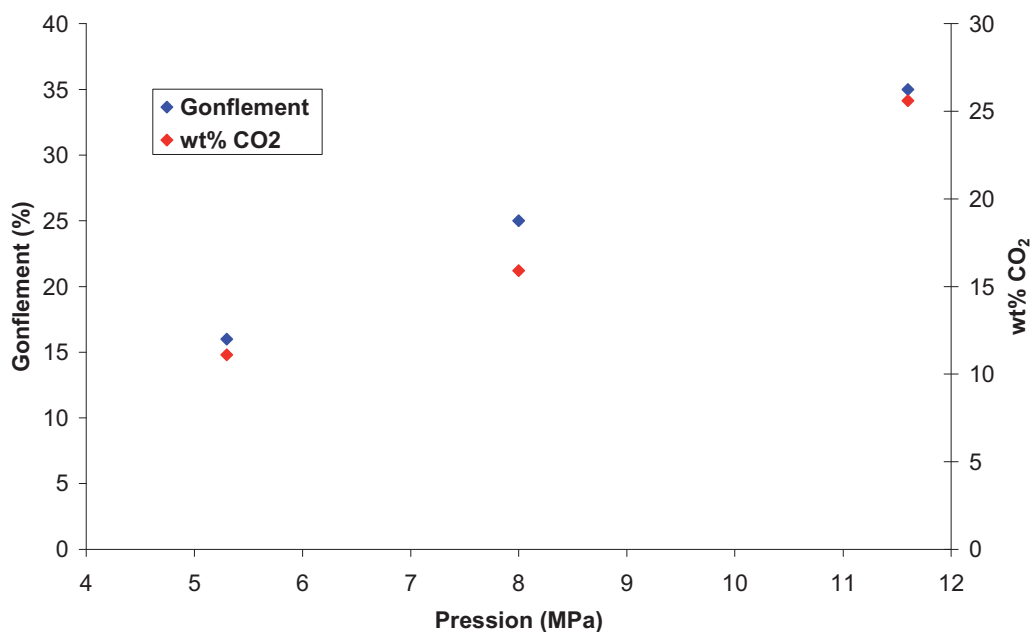


Figure II.3 : Quantité de CO₂ incorporée dans une matrice de PEG 400 et gonflement correspondant à 40°C en fonction de la pression.

Dans le Paragraphe II.B. sont exposés les dispositifs expérimentaux et les résultats de l'étude du gonflement du PEG et du PBHT par le scCO₂ ainsi que l'évaluation de la quantité de CO₂ introduite dans ces polymères.

II.B. Etude du gonflement du PEG et du PBHT par le scCO₂ et évaluation de la quantité de CO₂ incorporée dans ces polymères

Le gonflement par le CO₂ supercritique de polymères du type PEG et PBHT ainsi que la quantité de CO₂ incorporée dans ces polymères ont été étudiés en fonction de la température et de la pression de CO₂ en combinant des mesures par spectroscopie infrarouge *in situ* à des modélisations *ab initio* afin d'évaluer les interactions entre le polymère et le CO₂.

II.B.1. La molécule de CO₂-Généralités

La molécule de CO₂ est une molécule linéaire composée de trois atomes et ne possède donc que quatre degrés de liberté de vibration (3N-5, les molécules linéaires ne mettant en jeu que deux degrés de liberté de rotation, N étant le nombre d'atomes de la molécule).

Deux de ces modes de vibration sont attribués aux vibrations en phase ('symmetric stretching') et en opposition de phase ('asymmetric stretching') des liaisons carbonyles (Figure II.4) :

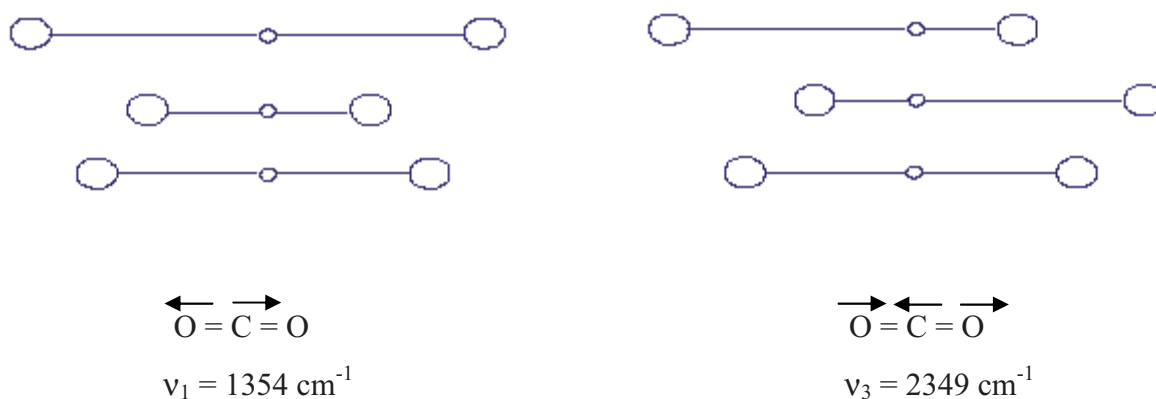


Figure II.4 : Modes de vibration ν_1 et ν_3 de la molécule de CO_2 .

Les deux modes restant sont dégénérés et sont associés à la déformation de l'angle $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ qui peut être représentée de deux manières différentes (Figure II.5) :

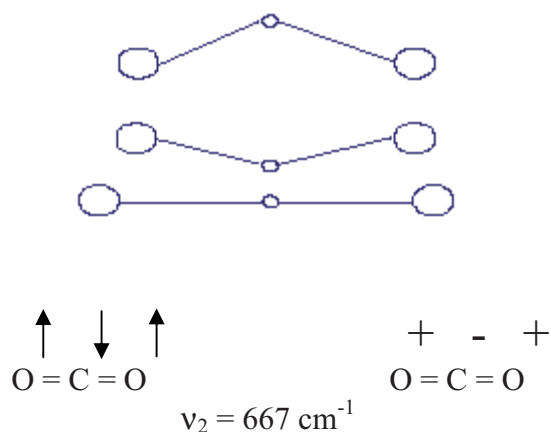


Figure II.5 : Mode de vibration ν_2 de la molécule de CO_2 .

En spectroscopie infrarouge, seuls les modes ν_2 et ν_3 , qui induisent un changement du moment dipolaire de la molécule, sont actifs. On constate cependant que le spectre du CO_2 à l'état gazeux (Figure II.6) laisse apparaître deux raies supplémentaires : la première centrée à 3609 cm^{-1} correspond au mode de combinaison $2\nu_2 + \nu_3$ tandis que la seconde, située à 3716 cm^{-1} correspond au mode $\nu_1 + \nu_3$.

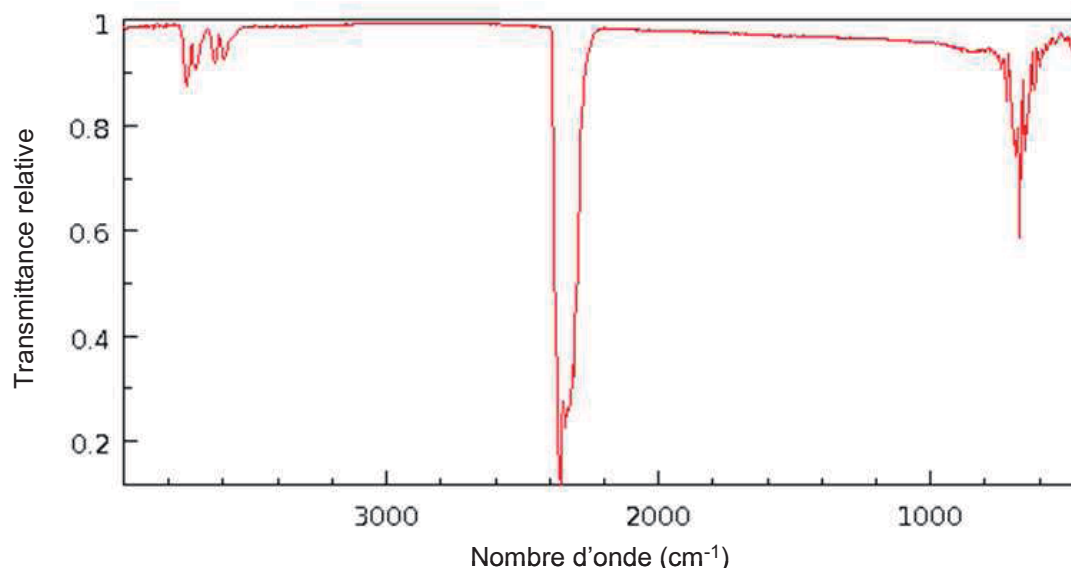


Figure II.6 : Spectre du CO₂ à l'état gazeux.

En revanche, le spectre du CO₂ supercritique sous forte épaisseur (**Figure II.7**) laisse apparaître de nombreuses bandes, en particulier des modes de combinaison et/ou harmoniques qui sont observés principalement au-dessus de 3000 cm⁻¹.

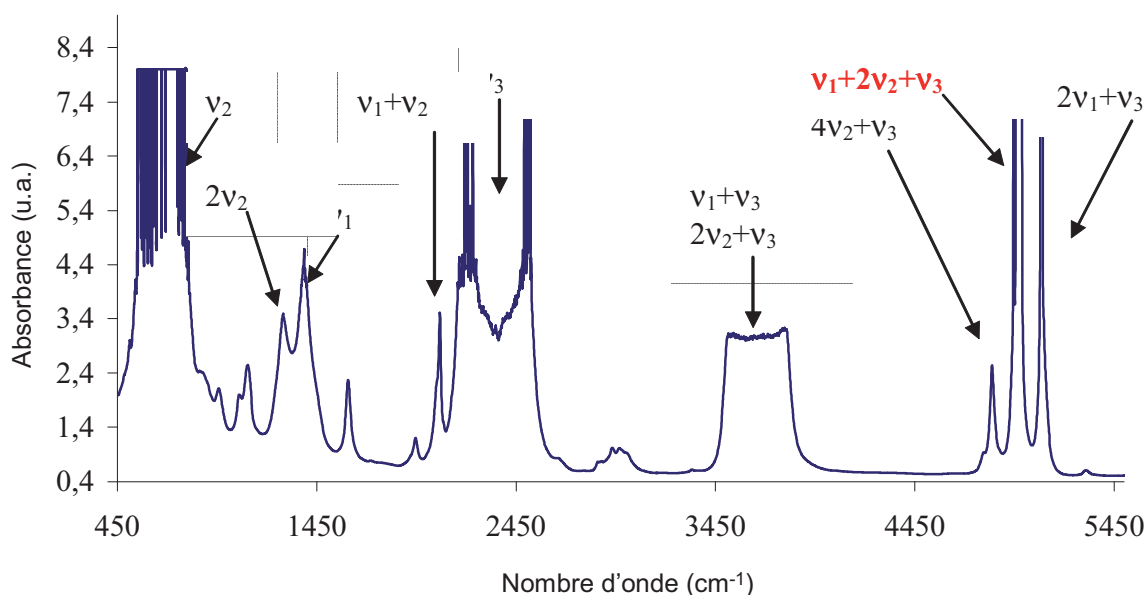


Figure II.7 : Spectre du CO₂ supercritique à 30 MPa, 60°C sous une épaisseur de 25 mm.

Dans de telles conditions, les régions spectrales comprises entre 2200 cm⁻¹ et 2400 cm⁻¹ d'une part, et entre 3500 cm⁻¹ et 3800 cm⁻¹ d'autre part, sont saturées ce qui interdit toute analyse dans ces plages de nombre d'onde. Dans ce travail de thèse, c'est la bande de combinaison **v₁+2v₂+v₃** du CO₂ qui a été choisie afin de suivre l'évolution de la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère (choix justifié dans le paragraphe suivant).

II.B.2. Montage expérimental et protocole

Le montage expérimental permettant la détermination du gonflement et de la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère est présenté en **Figure II.8**.

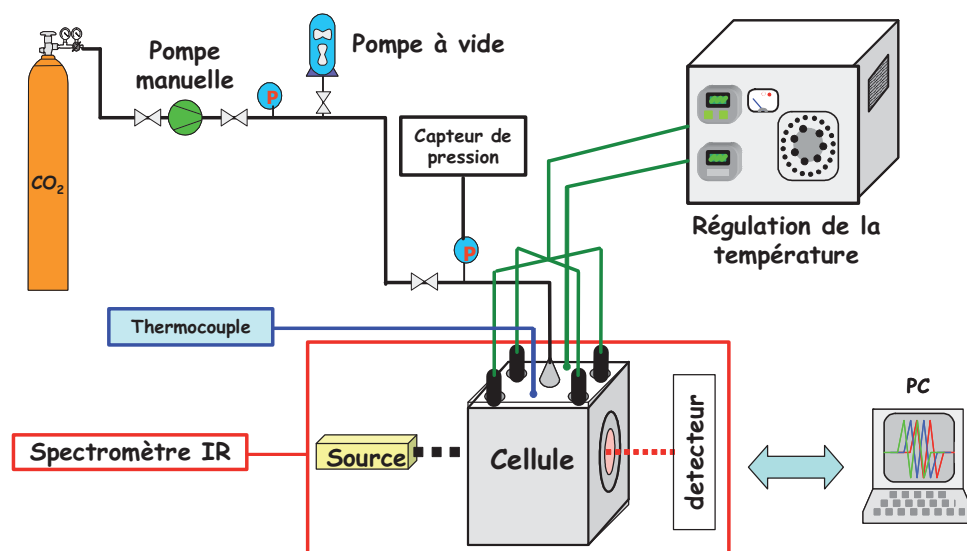


Figure II.8 : Dispositif expérimental de spectroscopie proche infrarouge.

La cellule dans laquelle sont introduits le polymère et le CO₂ est en acier inoxydable. Elle est composée de quatre fenêtres en saphir avec un trajet optique de 7 mm. Le chauffage de la cellule est réalisé à l'aide de cartouches chauffantes disposées à chaque angle du corps de la cellule. Deux thermocouples sont utilisés : le premier est localisé près d'une cartouche chauffante pour la régulation de température et le second, proche de l'échantillon, permet de mesurer la température de celui-ci avec une précision de 2 K. Le CO₂ sous pression est introduit dans le dispositif par l'intermédiaire d'une pompe manuelle.

La cellule est remplie avec le polymère et chauffée à la température désirée (**Figure II.9(a)**). La cellule est alors mise sous vide pour s'affranchir de toute trace d'eau dans le système. Un spectre est alors enregistré pour le polymère seul. L'ajout de CO₂ (**Figure II.9(b)**) à la pression désirée entraîne une augmentation de volume du polymère (**Figure II.9(c)**). Le mélange est laissé dans ces conditions et l'équilibre thermodynamique est obtenu au bout de plusieurs heures à températures élevées (100°C et 150°C). Pour atteindre l'équilibre thermodynamique, plusieurs jours peuvent être nécessaires pour les mesures à 40°C. L'équilibre est considéré comme atteint quand les bandes d'absorption n'évoluent plus.

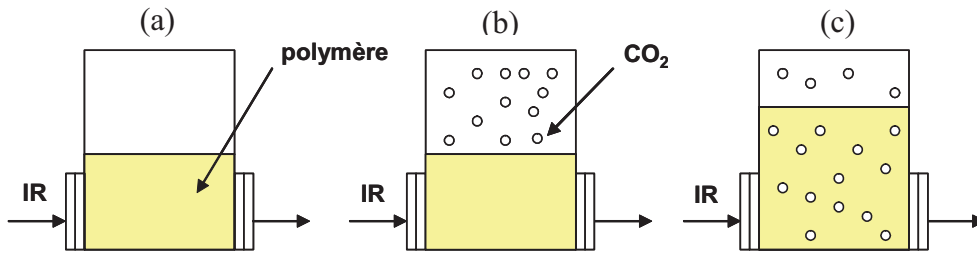


Figure II.9 : Principe de mesure du gonflement et de la concentration de CO₂ dans le polymère par spectroscopie IR.

II.B.3. Principe des mesures

Les spectres infrarouge des polymères soumis à différentes pressions de CO₂ allant jusqu'à 25 MPa ont été mesurés pour trois températures différentes (40°C, 100°C et 150°C). La Figure II.10 présente les spectres IR du PBHT et du PEG avant et après ajout de CO₂ à différentes pressions : 0.1, 10 et 20 MPa.

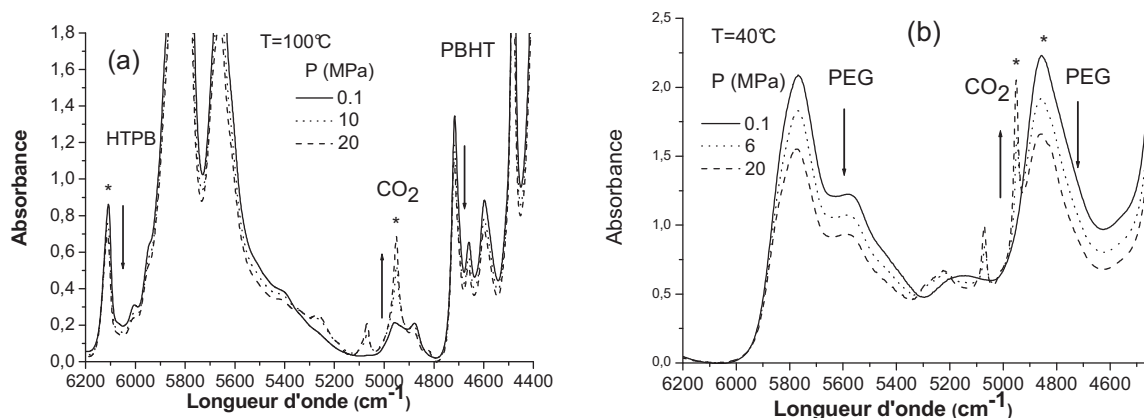


Figure II.10 : Modifications induites sur les spectres du PBHT (a) et du PEG (b) par une augmentation de la pression de CO₂.

Quand la pression de CO₂ augmente, l'intensité des bandes associées au polymère diminue (par exemple les bandes situées à 4720 cm⁻¹ et 6105 cm⁻¹ pour le PBHT et 4855 cm⁻¹ et 5770 cm⁻¹ pour le PEG) alors que l'intensité des bandes du CO₂, caractéristique du CO₂ dissous dans le polymère, augmente (bande à 4950 cm⁻¹). En raison de l'isolement et de la non saturation du pic centré à **6105 cm⁻¹**, ce pic a été choisi pour déterminer le gonflement du **PBHT** sous pression de CO₂. Pour les mêmes raisons, le pic localisé à **4850 cm⁻¹** a été utilisé pour le **PEG**.

En ce qui concerne le **CO₂**, deux pics sont présents : celui correspondant au mode de combinaison $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ à **4950 cm⁻¹** et celui associé au mode de combinaison $2\nu_1+\nu_3$ à

5100 cm⁻¹. En raison de la faible intensité de ce dernier, la bande à 4950 cm⁻¹ a été utilisée pour déterminer la concentration de CO₂ dans les deux polymères.

II.B.3.a Détermination du gonflement du polymère par le scCO₂

Le gonflement du polymère est calculé avec la méthode reportée par Guadagno et al. [73] qui consiste à utiliser l'absorbance d'une bande spécifique du polymère avant et après exposition au CO₂. Ainsi, selon la loi de Beer-Lambert, on peut écrire :

$$A_0 = \varepsilon.C_0.l \quad \text{(Equation II.1)}$$

$$A = \varepsilon.C.l \quad \text{(Equation II.2)}$$

avec A_0 et A , les absorbances de la bande du polymère considérée avant et après exposition au CO₂

C_0 et C , les concentrations du polymère avant et après exposition au CO₂

l , le trajet optique de la cellule (en cm)

Si V est le volume du polymère avant exposition au gaz et $V + \Delta V$ le volume du polymère lors de l'exposition au gaz, on peut écrire :

$$\frac{C_0}{C} = \frac{V + \Delta V}{V} = 1 + \frac{\Delta V}{V} = 1 + S \quad \text{(Equation II.3)}$$

Ainsi, en combinant ces trois équations, on obtient la formule donnant le gonflement S du polymère :

$$S = \frac{A_0}{A} - 1 \quad \text{(Equation II.4)}$$

L'aire intégrée du pic situé à 6105 cm⁻¹ a été utilisée pour déterminer le gonflement du PBHT avec des bornes d'intégration de 6080 cm⁻¹ et 6170 cm⁻¹. En ce qui concerne le PEG, la hauteur du pic centré à 4855 cm⁻¹ est prise en compte.

II.B.3.b. Détermination de la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère

Pour déterminer la concentration de CO₂, notée C_{CO_2} , incorporée dans le polymère, nous avons appliqué la loi de Beer-Lambert en utilisant l'absorbance intégrée de la bande $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ à 4950 cm⁻¹ comme suit :

$$\int_{\nu'}^{\nu''} A(\nu).d(\nu) = \epsilon.c.l \quad \text{(Equation II.5)}$$

avec ϵ le coefficient d'absorption molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻²) associé à la bande $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ du CO₂

C , la concentration de CO₂ (en mol.L⁻¹)

l , le trajet optique de la cellule (en cm)

Les bornes d'intégration sont ici égales à $\nu' = 4880$ cm⁻¹ et $\nu'' = 5030$ cm⁻¹. Le coefficient d'absorption molaire ϵ du CO₂ a été tiré de la littérature [77] et est constant pour des densités allant jusqu'à 0.9 g.cm⁻³ et pour un domaine de température compris entre 27°C et 227°C. Nous supposons donc ici que le coefficient d'absorption molaire de la bande $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ du CO₂ est constant et égal à 10 L.mol⁻¹.cm⁻². Pour permettre une comparaison avec les données issues de la bibliographie, le pourcentage massique de CO₂, noté CO₂ wt.%, est utilisé. Il s'exprime à partir de la concentration de CO₂ comme suit :

$$CO_2 \text{ wt. \%} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO_2} + \frac{\rho_{pol}}{1+S}} \quad \text{(Equation II.6)}$$

avec ρ_{pol} , la densité du polymère (g.cm⁻³)

S , le gonflement du polymère

En raison d'un pic du PBHT de faible intensité présent à 4960 cm⁻¹, il a été nécessaire de soustraire à tous les spectres enregistrés le spectre du polymère pur (sans CO₂) à la température considérée.

II.B.4. Quantité de CO₂ incorporé au sein des matrices de PBHT et de PEG

La quantité de CO₂ incorporée dans le PBHT, calculée en utilisant les **Equations II.5 et II.6**, est reportée en **Figure II.11** en fonction de la pression à 40°C, 100°C et 150°C.

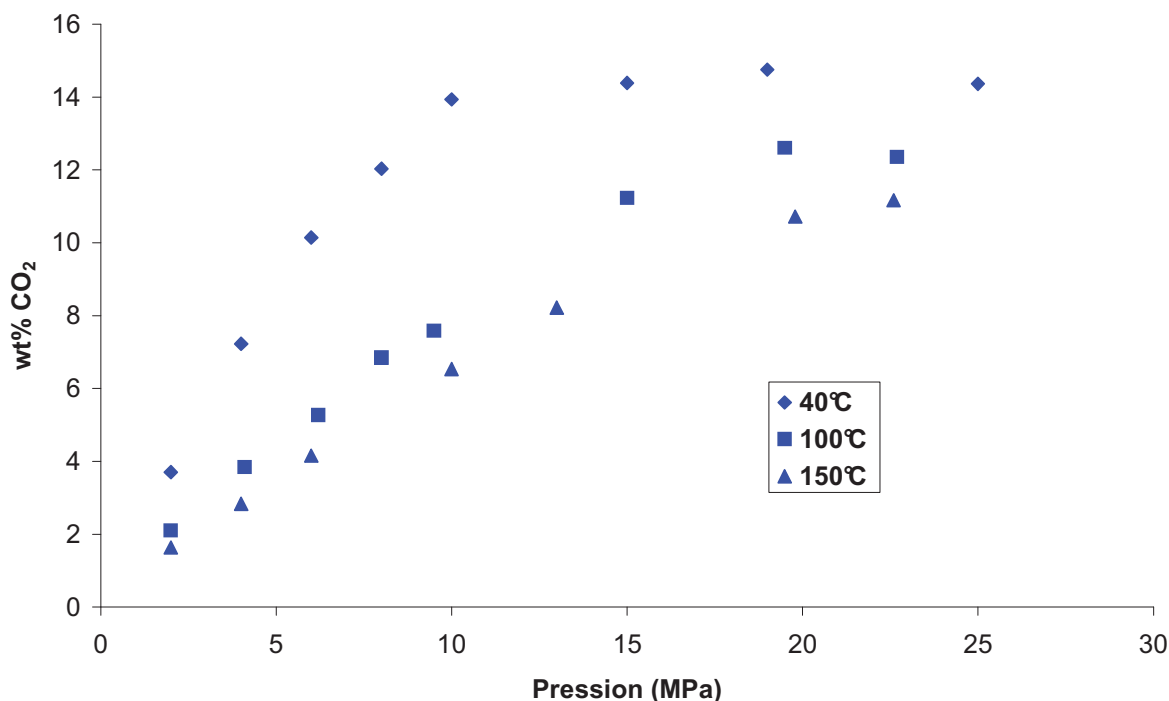


Figure II.11 : Pourcentage massique de CO₂ incorporé dans le PBHT en fonction de la pression de CO₂ et de la température.

Pour le PBHT à 40°C, la quantité de CO₂ introduite semble atteindre un plateau à une valeur de 15 wt.% à partir de 10 MPa, ce qui indique qu'au dessus de cette pression, le CO₂ s'incorpore difficilement dans le polymère, même si la pression de CO₂ est accrue. Une évolution similaire mais moins marquée est observée pour les valeurs obtenues à 100°C et 150°C.

D'autre part, pour une pression donnée, une augmentation de la température entraîne une diminution de la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère.

La **Figure II.12** reporte les valeurs de quantité de CO₂ dissous dans le PEG pour différentes pressions et des températures de 40°C, 100°C et 150°C. Pour comparaison, des valeurs issues de la bibliographie y ont également été reportées pour le même polymère.

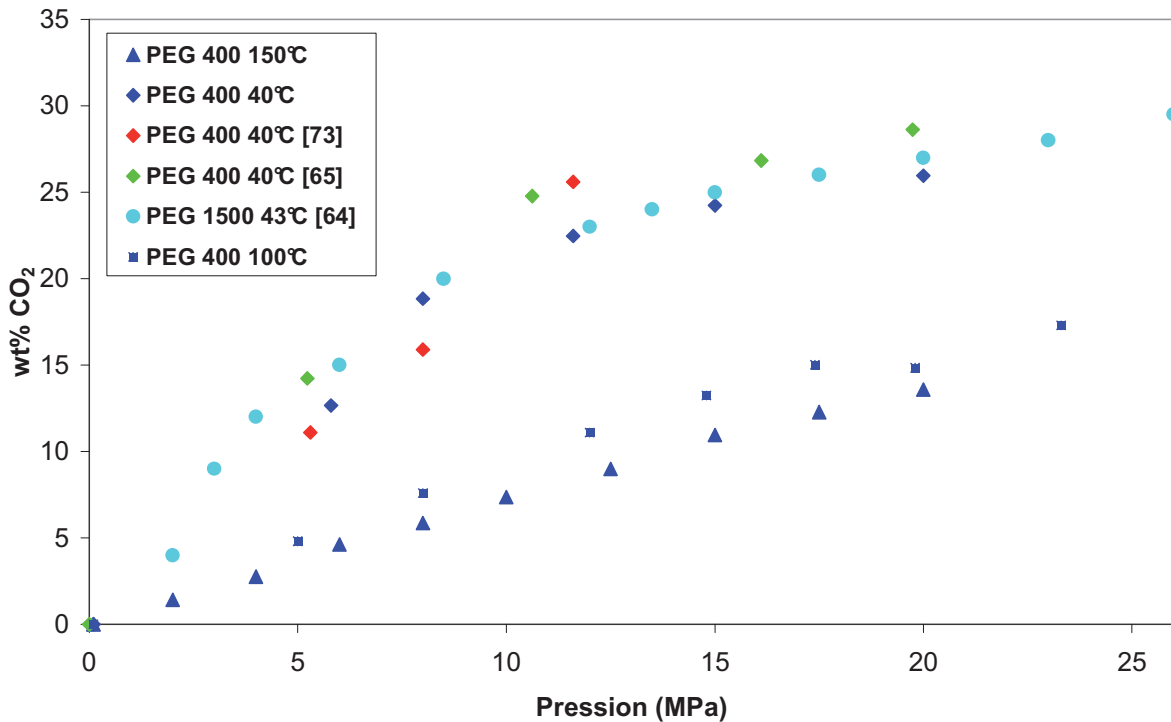


Figure II.12 : Pourcentage massique de CO₂ incorporé dans le PEG en fonction de la pression et de la température.

Par rapport aux résultats obtenus dans le cas du PBHT, le même type de plateau apparaît à partir de 10 MPa à 40°C. De plus, il apparaît clairement que davantage de CO₂ peut être dissous dans le PEG, où une valeur de 20 wt.% est atteinte à 10 MPa, par rapport au PBHT.

La comparaison de nos résultats avec ceux provenant de la littérature ne fait apparaître que quelques légères différences. Ces dernières sont probablement dues aux différentes méthodes utilisées pour la détermination de la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère.

Enfin, comme pour le PBHT, une augmentation de la température réduit la quantité de CO₂ introduite.

II.B.5. Gonflement du PBHT et du PEG par le CO₂ supercritique

Le gonflement des polymères est calculé à partir de l'Equation II.4 et est reporté sur la Figure II.13 pour le PBHT à 40°C, 100°C et 150°C.

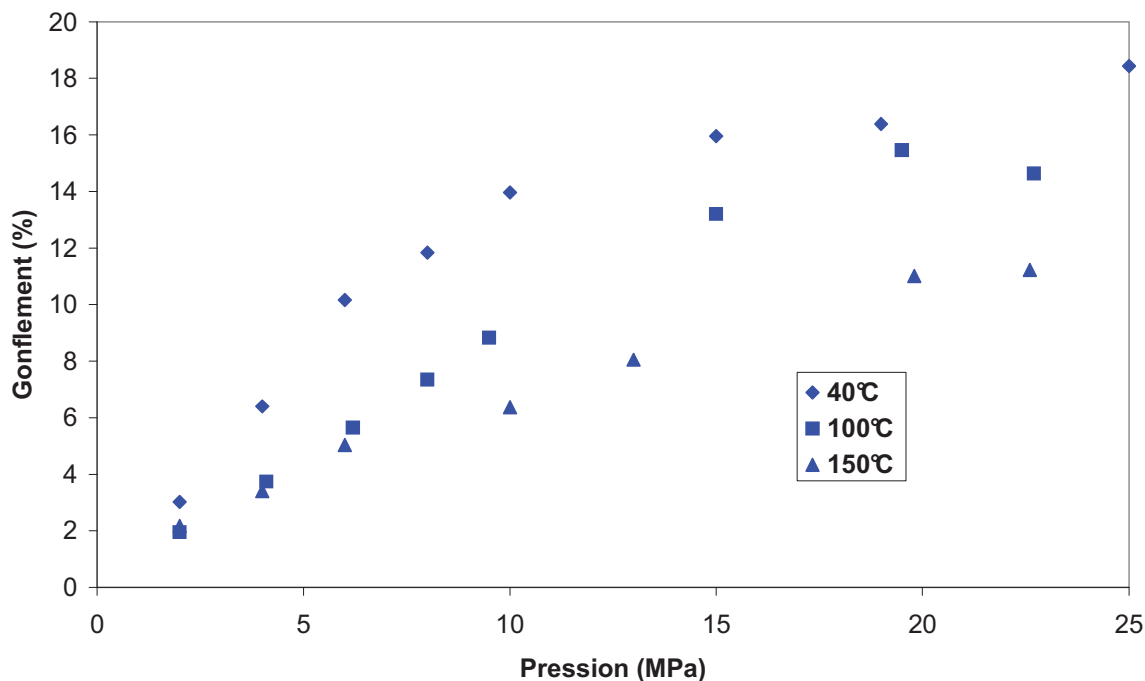


Figure II.13 : Gonflement du PBHT soumis à différentes pressions de CO₂ à 40°C, 100°C et 150°C.

Pour le PBHT à 40°C, le gonflement augmente avec la pression jusqu'à atteindre une valeur maximale de 15% à 15 MPa. Au-delà de cette pression, le gonflement reste constant. Un comportement similaire est observé à 100°C et 150°C. Comme pour la concentration de CO₂, une augmentation de température provoque une diminution du gonflement du polymère.

La **Figure II.14** présente les résultats des mesures de gonflement du PEG à 40°C, 100°C et 150°C pour différentes pressions.

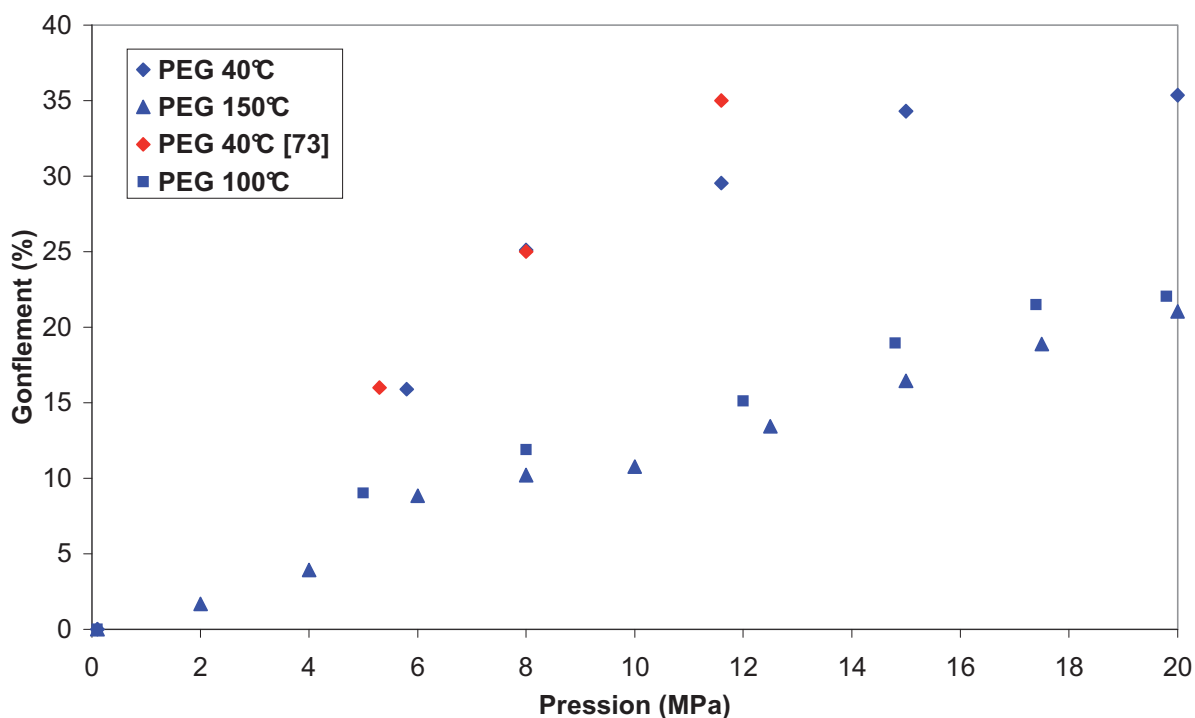


Figure II.14 : Gonflement du PEG soumis à différentes pressions de CO₂ à 40°C, 100°C et 150°C.

Le gonflement du PEG atteint une valeur maximale de 35% à 20 MPa et 40°C. En comparant avec les données publiées par Guadagno et al. [73], seules quelques légères différences sont à noter. Ces dernières sont probablement dues aux différentes méthodes utilisées pour la détermination du gonflement du polymère par le scCO₂.

Comme pour le PBHT, un accroissement de température cause également une réduction de son gonflement. Enfin, en comparant les **Figures II.13** et **II.14**, le gonflement du PEG est beaucoup plus important que celui du PBHT, particulièrement à 40°C. Nous avons essayé de discuter ces résultats en regardant ce qui se passe à l'échelle moléculaire.

II.B.5. Modélisations moléculaires

Afin d'étudier à un niveau moléculaire dans quelle mesure la solubilité du CO₂ dans le PBHT et dans le PEG est corrélée avec la nature des forces d'interactions CO₂-polymère, des modélisations de type *ab initio* ont été réalisées sur deux structures modèles, le *trans*-3-hexène (3-Hex) et le propylméthyléther (PME), sélectionnés pour simuler

les groupements fonctionnels respectifs du PBHT et du PEG (**Figure II.15**). L'ensemble des modélisations a été réalisé par T. Tassaing (Institut des Sciences Moléculaires, Bordeaux).

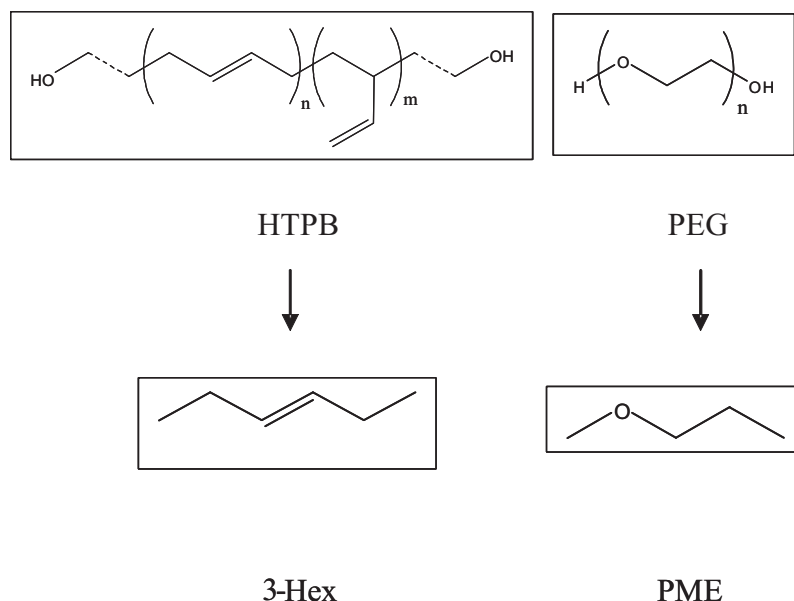


Figure II.15 : Structures des polymères et de leurs structures modèles correspondantes.

Bien que des méthodes statistiques de simulation de type dynamique moléculaire permettent d'obtenir des informations sur le comportement thermodynamique des systèmes polymère-gaz, nous avons choisi d'utiliser les méthodes de chimie quantique (même si elles ne permettent pas de modéliser le polymère entier) afin d'obtenir des valeurs précises d'énergies d'interaction entre le CO₂ et les groupements fonctionnels caractéristiques des différents polymères.

Il est important de noter que ce type d'approche ne tient pas compte des interactions polymère-polymère et CO₂-CO₂ ainsi que du volume exclu et de la flexibilité de la chaîne polymère. Cependant, il a été montré dans des travaux antérieurs [78-80] que dans le cas du CO₂, ces effets sont moins significatifs que les interactions polymère-CO₂ qui seront modélisées ici avec une très bonne précision en utilisant la méthode décrite ci-dessous. Le principe de ces modélisations est exposé en **Annexe 1**.

La **Figure II.16** reporte la structure optimisée de chaque dimère avec les paramètres structuraux appropriés.

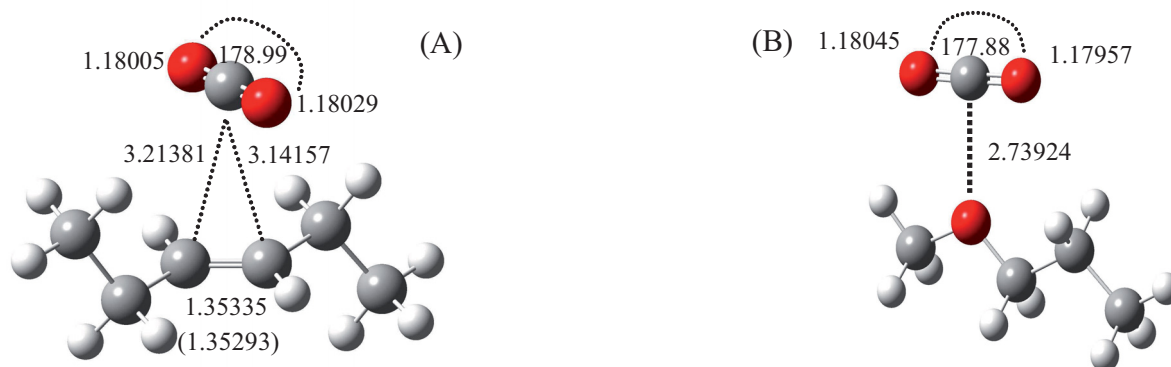


Figure II.16 : Structures optimisées (au niveau MP2/aug-cc-pVDZ level) des dimères *trans*-3-Héxène-CO₂ (A) et Propylméthyléther-CO₂ (B).

Par comparaison avec la littérature, les configurations initiales des molécules PME et 3-Hex sont pratiquement inchangées suite à leur complexation avec le CO₂. Cependant, la molécule de CO₂, qui a une géométrie D_{∞h} et une liaison C=O d'une longueur de 1.18022 Å, est perturbée de façon systématique par complexation, notamment en ce qui concerne la valeur de l'angle O=C=O (**Figure II.16**).

Dans le cas du dimère PME-CO₂, le CO₂ se trouve au dessus de l'atome d'oxygène de PME où un doublet non liant interagit avec l'atome de carbone de CO₂. Une telle configuration révèle une interaction du type acide-base de Lewis, le PME jouant le rôle de base de Lewis et le CO₂ celui d'acide de Lewis. Cette observation est également reportée dans la littérature [81, 82]. L'énergie de liaison du complexe, calculée et corrigée pour la BSSE, est de 3.43 kcal/mol, une valeur proche de celle reportée dans la littérature pour le complexe méthylbutyléther-CO₂ (-3.49 kcal/mol au niveau MP2/aug-cc-pVTZ) [82]. Une telle valeur n'est pas négligeable et met en évidence la bonne affinité du groupement éther pour le CO₂ [82-84].

Avec le complexe 3-Hex-CO₂, le CO₂ se situe au dessus de la double liaison C=C du 3-Hex, les électrons π de la double liaison C=C interagissant avec l'atome de carbone du CO₂. L'énergie de liaison calculée et corrigée pour la BSSE, est de -2.5 kcal/mol. Cette valeur est plus faible que celle correspondant au complexe PME-CO₂, pouvant ainsi expliquer pourquoi la solubilité du CO₂ dans le PBHT est inférieure à celle obtenue dans le PEG ou le PDMS.

Afin d'évaluer l'influence de la structure modèle sur la valeur d'énergie d'interaction entre le CO₂ et une double liaison C=C, nous avons effectué les mêmes calculs avec l'éthène, le diméthyl-*trans*-éthène et le diméthyl-*cis*-éthène. Les structures optimisées, les énergies calculées et les paramètres structuraux sont présentés sur la **Figure II.17**.

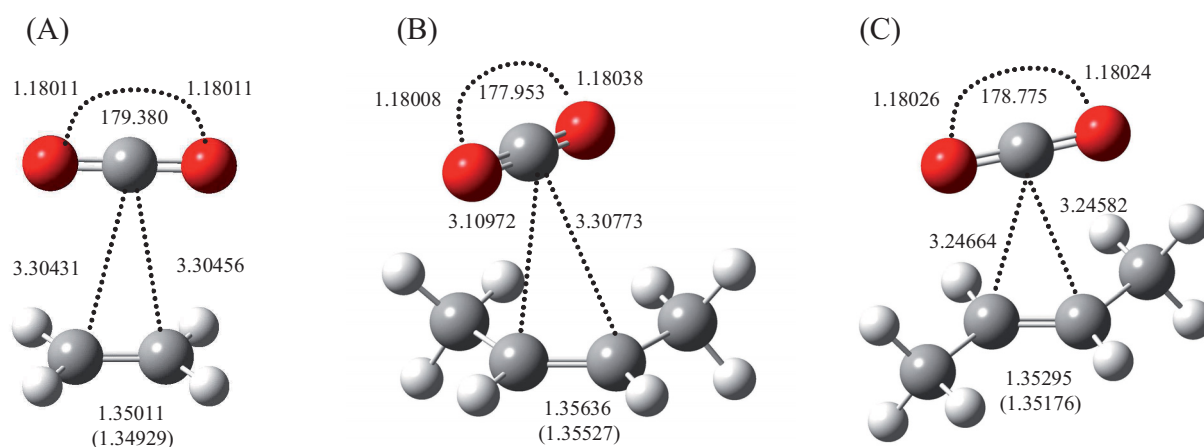


Figure II.17 : Structures optimisées (niveau MP2/aug-cc-pVDZ) des dimères éthène-CO₂ (A), *cis*-diméthyléthène-CO₂ (B) et *trans*-diméthyléthène-CO₂ (C).

Pour toutes ces structures, le CO₂ est localisé au dessus de la liaison C=C, l'axe principal étant parallèle au plan défini par H-C=C-H. L'angle entre l'axe principal du CO₂ et la liaison C=C dépend de la structure modèle.

En ce qui concerne le complexe éthène-CO₂, la structure est en accord avec la littérature [85]. Les énergies calculées pour le diméthyl-*trans*-éthène et le diméthyl-*cis*-éthène sont similaires (-2.3 kcal.mol⁻¹) et proches de celle du complexe 3-Hex-CO₂ (-2.5 kcal.mol⁻¹).

Ainsi, quelque soit la structure modèle utilisée pour simuler les interactions entre le PBHT et le CO₂, il apparaît clairement que les interactions entre le CO₂ et la liaison C=C sont plus faibles que les interactions électron donneur accepteur ayant lieu entre le CO₂ et le groupe éther du PEG. A partir de ces modélisations, nous avons montré que les énergies d'interactions intermoléculaires intervenant entre le CO₂ et les structures modèles se classent de la manière suivante :

$$E(\text{PEG-CO}_2) > E(\text{PBHT-CO}_2)$$

Sachant que la solubilité du CO₂ dans le PBHT et le PEG suit la même tendance, on peut conclure que la solubilité du CO₂ dans ces deux polymères est fortement corrélée à la nature et à la force des interactions polymère-CO₂. Ainsi, pour obtenir une concentration optimale de molécules incorporées dans un polymère, il sera nécessaire de choisir une molécule appropriée présentant de fortes interactions avec les groupements fonctionnels du polymère.

II.B.6. Analyses de la corrélation entre la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère et le gonflement du polymère

Afin de déterminer dans quelles proportions le gonflement du polymère et la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère sont corrélés, est reporté en **Figure II.18** le gonflement du PEG et du PBHT en fonction de la quantité de CO₂ incorporée dans ces polymères.

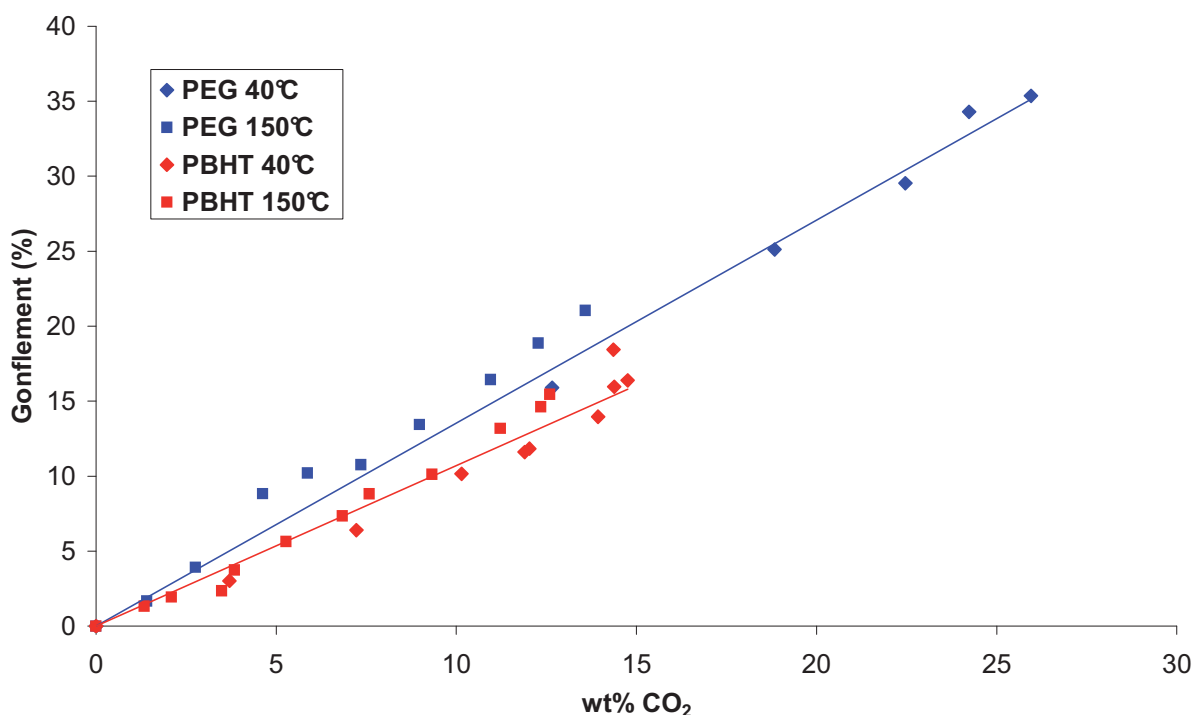


Figure II.18 : Pourcentage de gonflement du PEG et PBHT en fonction de la quantité de CO₂ incorporée dans ces polymères.

Pour une température donnée dans le domaine de pression étudié, la **Figure II.18** indique une dépendance pratiquement linéaire du gonflement du PEG et du PBHT en fonction de la quantité de CO₂ incorporée dans ces deux polymères. La température semble n'avoir pratiquement aucun effet sur la pente de ces courbes. Cependant, pour une quantité donnée de CO₂ dans le polymère, le gonflement du PEG est plus important que celui du PBHT.

Ainsi, le gonflement du polymère peut être corrélé de la façon suivante à la quantité de CO₂ incorporée : une quantité de CO₂ incorporée plus importante induit un gonflement du polymère plus important. Cependant, il est difficile de relier cette observation à une propriété spécifique du polymère comme sa cohésion (ou sa tension de surface), sa viscosité ou encore la flexibilité de ses chaînes. Des études complémentaires sont nécessaires pour essayer de déterminer une loi phénoménologique.

II.B.7. Détermination de la masse volumique du système PEG/CO₂

La masse volumique du système PEG/scCO₂ est donnée par le dénominateur de l'Equation II.6 :

$$\rho = C_{\text{CO}_2} + \frac{\rho_{\text{pol}}}{1 + S} \quad (\text{Equation II.7})$$

avec ρ_{pol} la masse volumique (en g.cm⁻³) du polymère seul à la température considérée

S le gonflement (en %) du polymère par le scCO₂

Les données sont regroupées pour le PEG sur la Figure II.19.

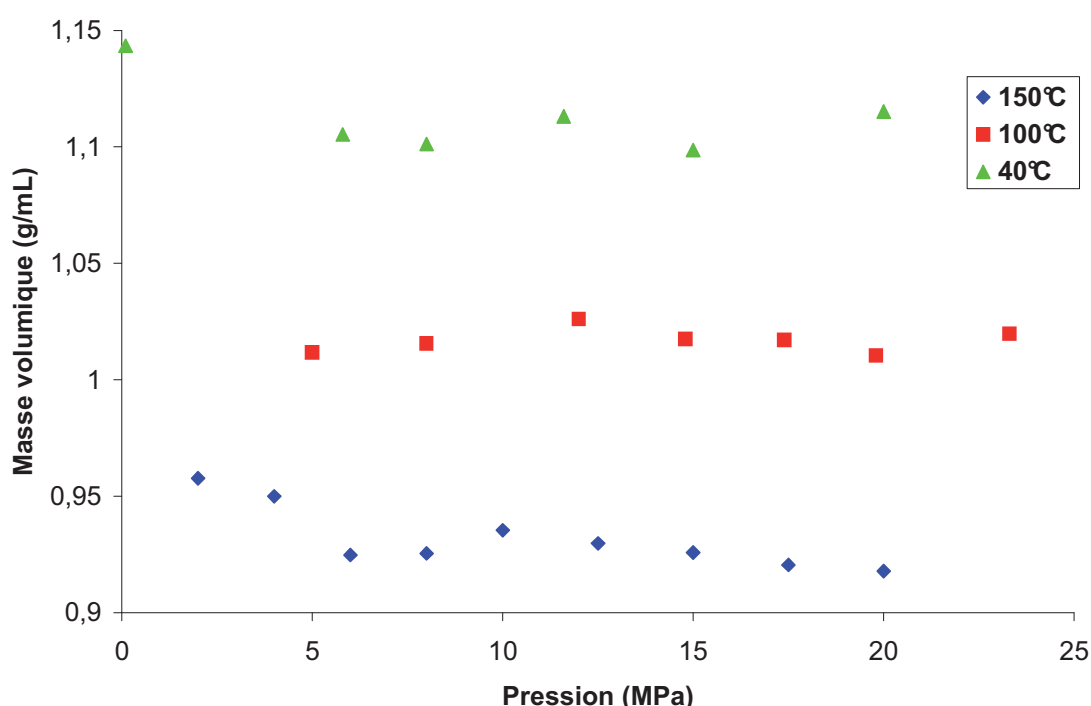


Figure II.19 : Evolution de la masse volumique du système PEG/scCO₂ selon la pression de CO₂ à 40°C, 100°C et 150°C.

La première partie de ce chapitre sur le comportement thermodynamique de systèmes polymère/scCO₂ a permis l'étude de deux polymères : le PEG et le PBHT. La quantité de CO₂ incorporée dans ces deux polymères ainsi que leur gonflement présentent un plateau à température constante, généralement vers 15 MPa, dont la présence est plus marquée à 40°C qu'à haute température. Que ce soit en terme de gonflement ou de quantité de CO₂ incorporée dans la matrice polymère, les valeurs obtenues pour le PBHT sont inférieures à celles obtenues pour le PEG. Pour expliquer ce comportement, des modélisations *ab initio* ont été réalisées sur des structures modèles. La solubilité du CO₂ dans les matrices polymères dépend

essentiellement de la nature et de la force des interactions polymère/CO₂. Enfin, une corrélation entre le gonflement du PEG et du PBHT avec la quantité de CO₂ incorporée dans ces polymères a été mise en évidence pour un certain domaine de densités. Ces résultats sont importants pour l'étude de la nanostructuration des matrices de PEG et de PBHT par des nanoparticules métalliques. L'ensemble de ces données a fait l'objet d'une publication à paraître [86].

L'objectif du paragraphe suivant est d'une part la présentation des principales techniques permettant la détermination de la viscosité de polymères sous pression de scCO₂ et d'autre part la présentation des résultats obtenus à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille.

II.C. Mesure de la viscosité de systèmes polymère-CO₂

L'incorporation de CO₂ dans les matrices polymères influence de façon évidente la viscosité du polymère. De plus, la viscosité est un paramètre particulièrement important dans les phénomènes de nucléation et de croissance de particules [87]. C'est dans cette optique que s'inscrit ce paragraphe concernant la mesure de viscosité de polymères soumis au scCO₂.

Dans une première partie, après le rappel de quelques définitions, sera exposé un état de l'art des principales techniques permettant d'évaluer la viscosité de polymères en présence de scCO₂. Les différents types de viscosimètres fonctionnant à haute pression sont les suivants : viscosimètres à tube capillaire, à corps chutant ou roulant, viscosimètres à corps oscillant, à quartz vibrant, à fil vibrant et enfin, viscosimètres à rotation.

Dans une seconde partie seront présentés les résultats concernant le système PEG-scCO₂. Ces résultats ont été obtenus à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille original situé au centre RAPSODEE à l'Ecole des Mines d'Albi. L'accent sera mis sur les moyens mis en œuvre pour obtenir les vitesses de chute de billes résultant de la partie expérimentale et sur la détermination de la viscosité à l'aide de différents logiciels scientifiques.

II.C.1. Quelques définitions [88]

***La viscosité dynamique ou de cisaillement** (η) est exprimée en Pascal.seconde. On considère deux plaques parallèles et horizontales qui limitent une couche de fluide d'épaisseur h . Si la plaque du bas est fixe et que celle du dessus d'une surface A se déplace parallèlement à une vitesse V_x , alors une force F par unité de surface A doit être appliquée pour entretenir le déplacement telle que :

$$\frac{F}{A} = \eta \cdot \left(\frac{\delta V_x}{\delta z} \right) \quad \text{(Equation II.8)}$$

En mesurant le gradient de vitesse et la force F , il est possible d'obtenir le coefficient de viscosité dynamique η , caractéristique du fluide étudié.

*Dans une canalisation, un fluide peut avoir deux régimes différents selon le débit :

- Quand les vecteurs vitesses des différentes couches sont parallèles et de même direction (à faible débit), les lamelles liquides glissent les unes sur les autres. Le régime d'écoulement est alors **laminaire**. Le profil de vitesse est alors parabolique et le débit vérifie la loi de Poiseuille.
- Quand les molécules ont un vecteur vitesse non parallèle à la direction générale de l'écoulement, des tourbillons apparaissent et les molécules parcourent un trajet supérieur au déplacement du liquide. Le régime d'écoulement est dit **turbulent** ou tourbillonnaire et le profil de vitesse n'est plus parabolique.

*Le **nombre de Reynolds** est utilisé pour caractériser le régime d'écoulement d'un fluide. Il est donné par la relation suivante :

$$R_e = \rho \cdot V \cdot \frac{d}{\eta} \quad \text{(Equation II.9)}$$

Avec ρ la masse volumique du fluide (kg.m^{-3})

η le coefficient de viscosité (Pa.s)

V la vitesse moyenne du fluide (m.s^{-1})

D le diamètre de la canalisation (m)

Ce nombre est sans dimension. Quand il est inférieur à 2400 environ, le régime d'écoulement est laminaire. Au-delà, le régime est turbulent. Aux environs de 2400, il y a une zone d'instabilités.

*Un fluide est dit **newtonien** quand le coefficient de viscosité est indépendant du gradient de vitesse et du taux de cisaillement. Une relation linéaire peut donc être établie entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse.

Pour les fluides non newtoniens, la viscosité dépend du taux de cisaillement et du gradient de vitesse. Pour ces fluides, la viscosité est d'abord constante aux faibles gradients de vitesse puis diminue et redevient constante. Ceci peut s'expliquer par l'orientation des molécules en fonction du gradient de vitesse. A faible gradient de vitesse, les molécules sont orientées dans toutes les directions. Quand le gradient augmente, elles s'orientent préférentiellement pour offrir une moindre résistance à l'écoulement ce qui entraîne une diminution de la viscosité.

II.C.2. Etat de l'art sur les viscosimètres opérant sous pression de scCO₂

Dans ce paragraphe vont être exposées les principales techniques permettant d'évaluer la viscosité de polymères soumis au scCO₂. Les données issues de la littérature concernant le PEG, polymère étudié ici, seront ensuite détaillées.

II.C.2.a. Ensemble des techniques utilisées

Les principales techniques permettant d'étudier la viscosité de polymères soumis au scCO₂ sont répertoriées dans le **Tableau II.3**.

Tableau II.3 : Ensemble des techniques permettant d'étudier la viscosité de polymères soumis au scCO_2 .

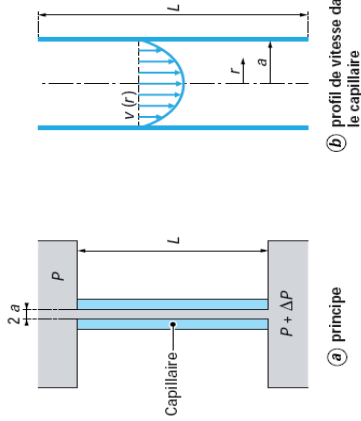

Type de viscosimètre	Principe	Paramètres	Polymères étudiés	Références
A tube capillaire	<p>Mesurer la chute de pression et le débit de polymère à travers un tube (Figure II.20) [88].</p> <p>En déduire la viscosité par application de l'équation de Poiseuille.</p>  <p>(a) principe</p> <p>(b) profil de vitesse dans le capillaire</p>	<p>CO_2 : 5 wt.%, T : 175°C</p> <p>CO_2 : 4 wt.%, 250°C</p> <p>CO_2 : 5 wt.%, (à 20 MPa), 175°C</p> <p>CO_2 : 9 wt.%, (à 9 MPa), 80°C</p> <p>CO_2 : 4 wt.%, 220°C</p>	<p>PEbd Tube capillaire en connexion avec une extrudeuse. Réduction de viscosité de 30% (CO_2 : 5 wt.%, 150°C).</p> <p>PE Tube capillaire en connexion avec une extrudeuse.</p> <p>PS</p> <p>PDMS</p> <p>PS Réduction de viscosité de 75% (CO_2 : 2 wt.%, 220°C).</p> <p>PDMS</p> <p>PMMA Réduction de viscosité de 30% (CO_2 : 4 wt.%).</p>	<p>[89]</p> <p>[90]</p> <p>[91]</p> <p>[92]</p> <p>[93]</p> <p>[94]</p> <p>[95]</p>
A corps chutant ou roulant	<p>Détermination de la viscosité en mesurant le temps de chute d'un corps sous l'effet de la gravité.</p> <p>Le solide peut être un cylindre ou une sphère.</p> <p>En déduire la viscosité par application de la loi de Stokes.</p>	<p>3 MPa, 25°C</p> <p>35 MPa, 125°C</p>	<p>PDMS</p> <p>PMMA Réduction de viscosité de 30% (CO_2 : 4 wt.%).</p>	<p>[94]</p> <p>[95]</p>

Figure II.20 : Viscosimètre à tube capillaire.

<p>A rotation</p>	<p>Très utilisés dans le monde industriel [88] (Figure II.21).</p>  <p> (a) cylindre-cylindre (b) cône-plateau (c) plateau-plateau </p> <p>Figure II.21 : Viscosimètres à rotation.</p> <p>La viscosité est déterminée à partir de la mesure du couple à exercer sur le cylindre mobile ou bien à partir de celui nécessaire pour maintenir le cylindre fixe en place.</p>	<p>5 MPa, 25°C et 35°C</p>	<p>PPG ($M_w = 2700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Réduction de la viscosité du PPG de 86% à 25°C et 40MPa.</p>	<p>[96]</p>
<p>A corps vibrant</p>	<p>Déformations périodiques (dues à des vibrations) d'un corps solide immergé dans le fluide à étudier.</p> <p>Calcul de la viscosité à partir des caractéristiques de résonance de l'oscillateur.</p> <p>Viscosimètres à quartz vibrant ou à fil vibrant.</p>			
<p>A quartz vibrant / cristal de torsion</p>	<p>Cristal (+ électrodes sur sa surface) immergé dans le fluide.</p> <p>Modification par le fluide de la fréquence de résonance du cristal et de sa largeur de bande à la résonance.</p>			<p>[88]</p>
<p>A fil vibrant</p>	<p>Fil immergé dans le fluide à étudier.</p> <p>Fil mis en vibration par un courant électrique dans un champ magnétique [88].</p> <p>Principe basé sur l'analyse de la réponse en vitesse aux oscillations transversales forcées du fil métallique.</p>	<p>25 MPa, 40°C, 60°C et 75°C.</p>	<p>Réduction de viscosité de 86% à 40°C et 25 MPa.</p>	<p>[97]</p>

Le viscosimètre utilisé dans ce travail de thèse est un viscosimètre à chute de bille.

Seul le PEG, de masse molaire $M_w = 400 \text{ g.mol}^{-1}$ et précédemment analysé par spectroscopie infrarouge (paragraphe II.A), a été étudié ici. Les résultats issus de la bibliographie et concernant ce polymère sont présentés dans le paragraphe II.C.2.b.

Le PBHT présente en effet une viscosité très différente de celle du PEG. Son étude complète à différentes pressions et températures aurait nécessité des modifications sur l'ensemble du viscosimètre utilisé et présenté dans le paragraphe II.C.3. La mesure de la viscosité du PBHT n'a donc pas pu être réalisée au cours de cette étude.

II.C.2.b. Données bibliographiques concernant le PEG

Un viscosimètre à fil vibrant est utilisé par Gourguillon et al. [97] pour déterminer de façon simultanée la viscosité et la densité du PEG ($M_w = 400 \text{ g.mol}^{-1}$) soumis au scCO_2 pour des pressions et des températures allant jusqu'à 25 MPa et à 40°C, 60°C et 75°C.

Une réduction de viscosité de 89% est obtenue à 40°C et 25 MPa pour atteindre une valeur de 5 mPa.s. A 60°C, cette réduction est moins importante (83%) et vaut 76% à 75°C (Figure II.22). Ce phénomène semble être relié à la solubilité du CO_2 dans le polymère à savoir que, quand la température augmente, la quantité de CO_2 incorporée dans le polymère diminue.

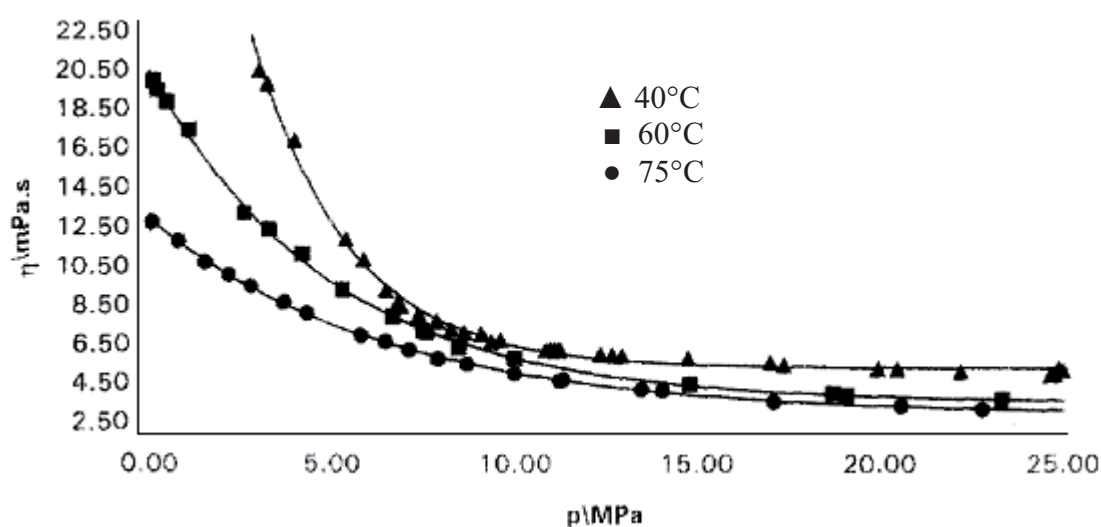


Figure II.22 : Viscosité du système PEG- scCO_2 en fonction de la pression et de la température.

Dans le Paragraphe II.C.3 sont exposés les dispositifs expérimentaux (montage expérimental, protocole et modèle utilisés) et les résultats de l'étude concernant la détermination de la viscosité du PEG soumis au scCO₂.

II.C.3. Détermination de la viscosité du système PEG-scCO₂

L'évaluation de la viscosité du système PEG-scCO₂ pour différentes pressions et températures a nécessité deux étapes :

- Le développement d'un viscosimètre à chute de bille, à l'Ecole des Mines d'Albi (Paragraphe II.C.3.a).
- La mise en place d'un modèle à l'aide de deux logiciels (Matlab® et Comsol®) afin de déterminer la viscosité des mélanges PEG-scCO₂ à partir de la mesure de vitesse de chute de bille. Ce modèle est détaillé en **Annexe 2**.

II.C.3.a. *Montage expérimental, protocole et modèle utilisés*

II.C.3.a.i. Montage expérimental

Le principe d'un viscosimètre à chute de bille consiste à observer la chute d'une bille dans un tube ouvert immergé dans un milieu homogène constitué ici de PEG et de scCO₂ et à déterminer le temps de sa chute. Le dispositif utilisé est présenté en **Figure II.23**.

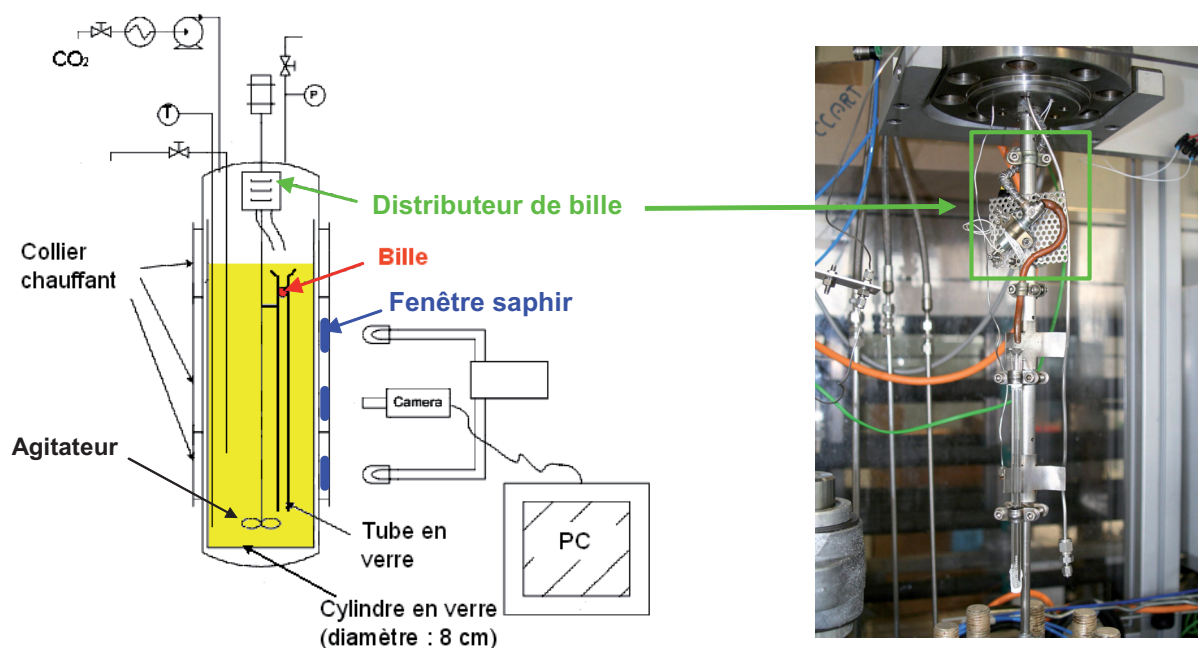


Figure II.23 : Viscosimètre à chute de bille.

Le viscosimètre est constitué d'une enceinte en acier pouvant supporter des pressions et des températures pouvant aller jusqu'à 200°C et 44 MPa. Des **fenêtres en saphir** permettent d'éclairer l'intérieur de l'enceinte et de détecter la chute de la **bille** dans le tube à l'aide d'une caméra digitale. Afin de faciliter le nettoyage de l'enceinte, le polymère à analyser est introduit dans un cylindre en verre d'un diamètre de 8 cm dans lequel plonge le tube en verre qui contient la bille. Une agitation mécanique permet par ailleurs d'atteindre l'équilibre thermodynamique plus rapidement (environ 30 minutes).

L'élément clé de ce viscosimètre à chute de bille réside dans le **distributeur de bille** dont un zoom est présenté en **Figure II.24**.

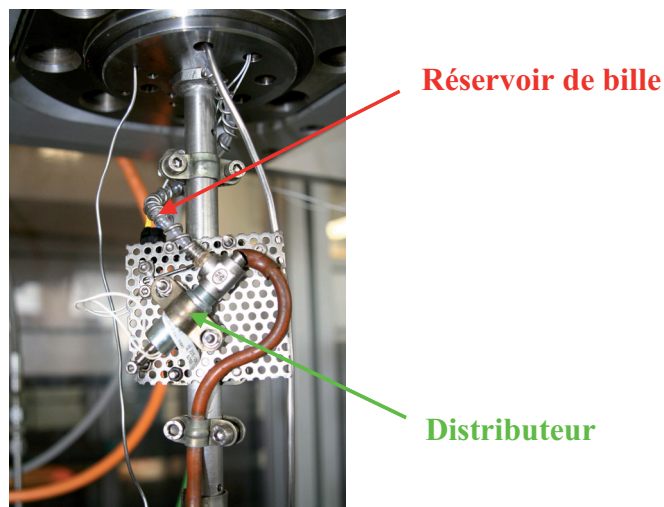
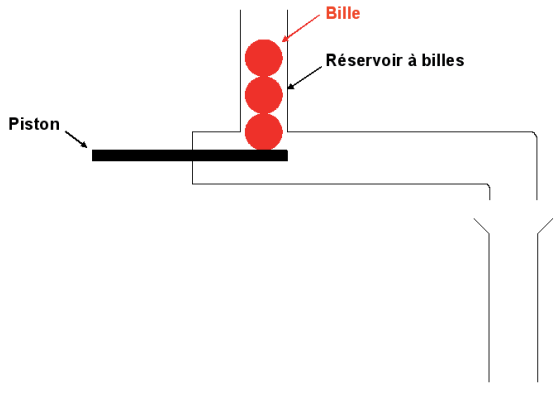
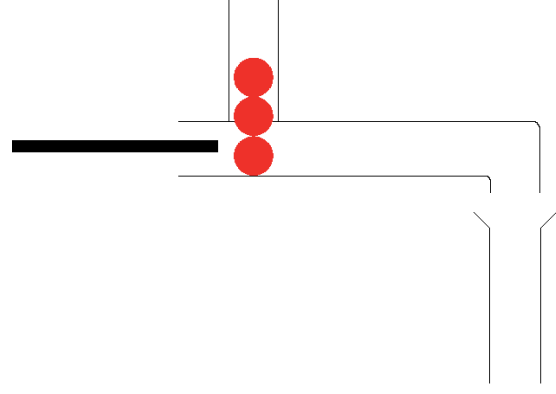
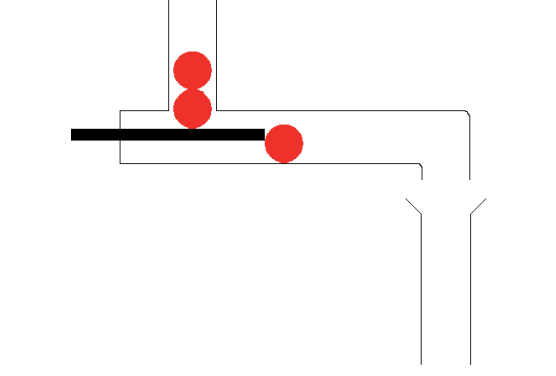


Figure II.24 : Distributeur de bille.

Le rôle du distributeur de bille est de permettre la chute **d'une seule bille** à la fois dans le tube en verre d'un diamètre de 2.17 mm. Il doit supporter la pression et la température puisqu'il est localisé au sein de l'enceinte en acier. Pour cette raison, son fonctionnement doit être reproductible puisqu'une fois le dispositif sous pression, il est impossible d'accéder au distributeur. Son principe est détaillé dans le **Tableau II.4**.

Tableau II.4 : Schéma de fonctionnement du distributeur de bille.

 <p>The diagram shows a vertical reservoir containing three red beads. A horizontal piston is positioned to the left, blocking the path of the beads into a horizontal tube that leads to a vertical glass tube. Labels include 'Bille' (Bead) pointing to one of the red circles and 'Réservoir à billes' (Bead reservoir) pointing to the vertical container. The piston is labeled 'Piston'.</p>	<p>1. L'ensemble des billes est stocké dans le distributeur.</p> <p>Le piston empêche le passage de toute bille dans le conduit menant au tube d'un diamètre de 2.17 mm.</p>
 <p>The piston has moved to the left, creating a gap. The top bead has moved from the reservoir into the horizontal tube. The two beads below it remain in the reservoir.</p>	<p>2. Le piston est actionné depuis un interrupteur situé à l'extérieur de l'enceinte. Il recule pour autoriser le passage d'une seule bille.</p>
 <p>The piston has moved back to its original position, now pushing the top bead from the reservoir into the horizontal tube. The two beads below it remain in the reservoir.</p>	<p>3. Le relâchement de l'interrupteur permet au piston de pousser la bille dans le conduit menant au tube d'un diamètre de 2.17 mm.</p>

Les billes utilisées ici sont en aluminium d'une densité $2723,6 \text{ kg.m}^{-3}$ et d'un diamètre de 2 mm. Le diamètre du tube en verre (2.17 mm) a été choisi afin d'assurer un écoulement restreint de la bille dans le tube.

II.C.3.a.ii. Protocole expérimental

Dans une expérience classique, le polymère est introduit dans le tube en verre d'un diamètre de 8 cm. L'enceinte est chauffée à la température désirée et le CO_2 est introduit à la pression voulue. Une agitation mécanique permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique plus rapidement (environ 30 minutes). L'agitation est stoppée et le distributeur de billes est actionné pour permettre la chute d'une bille. Les premières billes

servent à renouveler le fluide dans le tube qui pourrait ne pas être complètement saturé de CO₂. En effet, l'étroitesse du tube ne permet pas de garantir, même en agitant fortement de façon axiale pendant l'étape de saturation, que le flux soit suffisant à l'intérieur du tube. Après cette étape, la chute de bille est enregistrée à l'aide d'une caméra située au niveau de la seconde fenêtre saphir (**Figure II.25**).

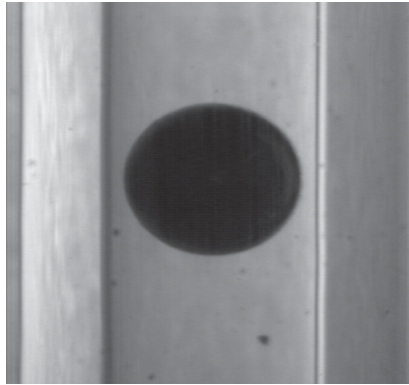


Figure II.25 : Image de chute enregistrée par caméra.

Un programme de traitement d'images réalisé à l'aide du logiciel MATLAB[®] et de sa toolbox *ImageProcessing*, permet de déterminer la vitesse terminale de chute de la bille.

Comme le tube est ouvert en haut et en bas, tout se passe comme si la bille agissait comme un piston. Loin de la bille, l'écoulement du fluide prend la forme d'un écoulement de Poiseuille dans un tube cylindrique. Comme la longueur du tube est très grande devant le diamètre de la bille, en utilisant la corrélation classique du facteur de friction ($f = 16/Re$) pour ce type d'écoulement, la viscosité peut être estimée sur la base de cette relation, de la mesure de la vitesse terminale de chute, et, d'un bilan de quantité de mouvement sur le fluide.

Cette estimation de la viscosité sert d'initialisation pour des simulations réalisées avec le logiciel COMSOL[®] visant à corriger cette valeur en prenant en compte la forme spécifique du champ de vitesse aux alentours de la bille. Ces deux derniers points sont détaillés en **Annexe 2**.

II.C.3.b. Résultats de l'étude

Le **Tableau II.5** répertorie l'ensemble des simulations réalisées sous Comsol[®].

Tableau II.5 : Ensemble des simulations réalisées sous Comsol®.

T (°C)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	ν mesurée (mm.s ⁻¹)	μ modèle (mPa.s)	μ simulation (mPa.s)	Re simulation	temps calcul (s)
100	0.1	1050	1.836	7.452	8.839	0.458	713.576
100	5.7	1030	1.913	7.236	8.582	0.482	707.377
100	10	1036	2.737	5.041	7.58	0.812	650.906
100	15.5	1026	2.789	4.975	7.481	0.830	715.88
100	20	1015	2.264	6.17	9.27	0.538	743.238
150	0.1	960	6.096	2.365	3.558	3.569	760.063
150	5	938	7.268	2.008	3.02	4.899	802.284
150	10	935	8.303	1.761	2.648	6.362	862.179
150	15	926	8.852	1.660	2.497	7.123	906.744
150	20	918	11.350	1.300	1.956	11.559	945.85

La masse volumique ρ du mélange PEG + CO₂ a été déterminée dans le paragraphe II.B.7. Les variations de viscosités du PEG selon la pression de CO₂ ainsi que la quantité de CO₂ incorporée dans le PEG sont reportées sur les **Figures II.26** et **27**.

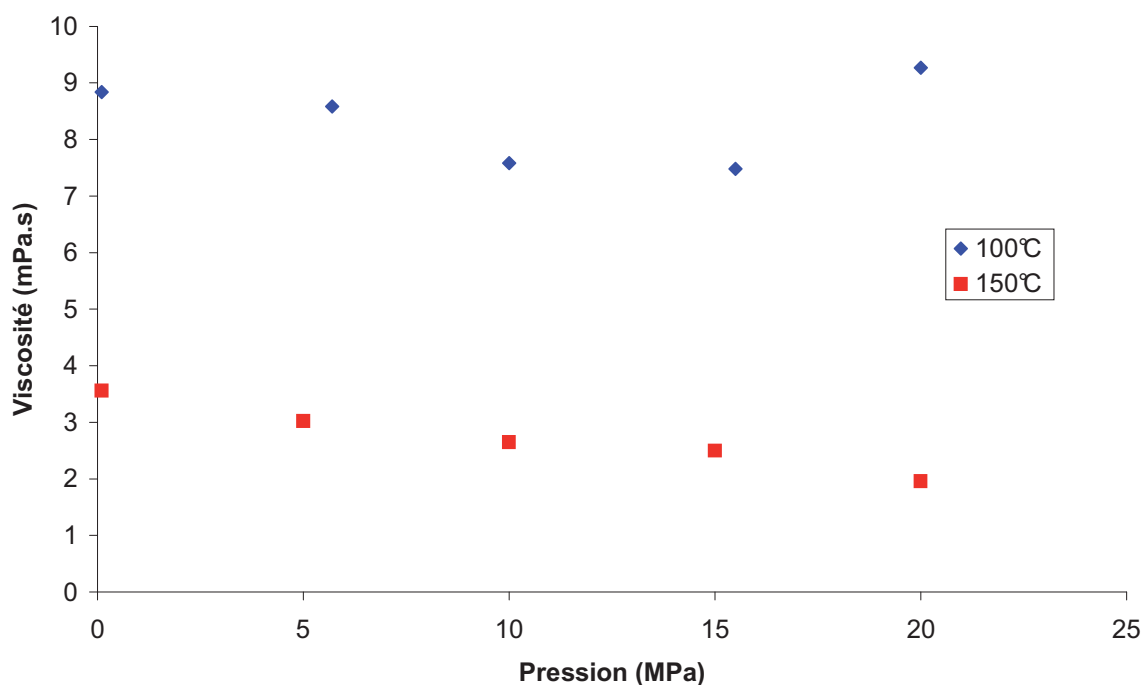


Figure II.26 : Evolution de la viscosité du PEG selon la pression de CO₂.

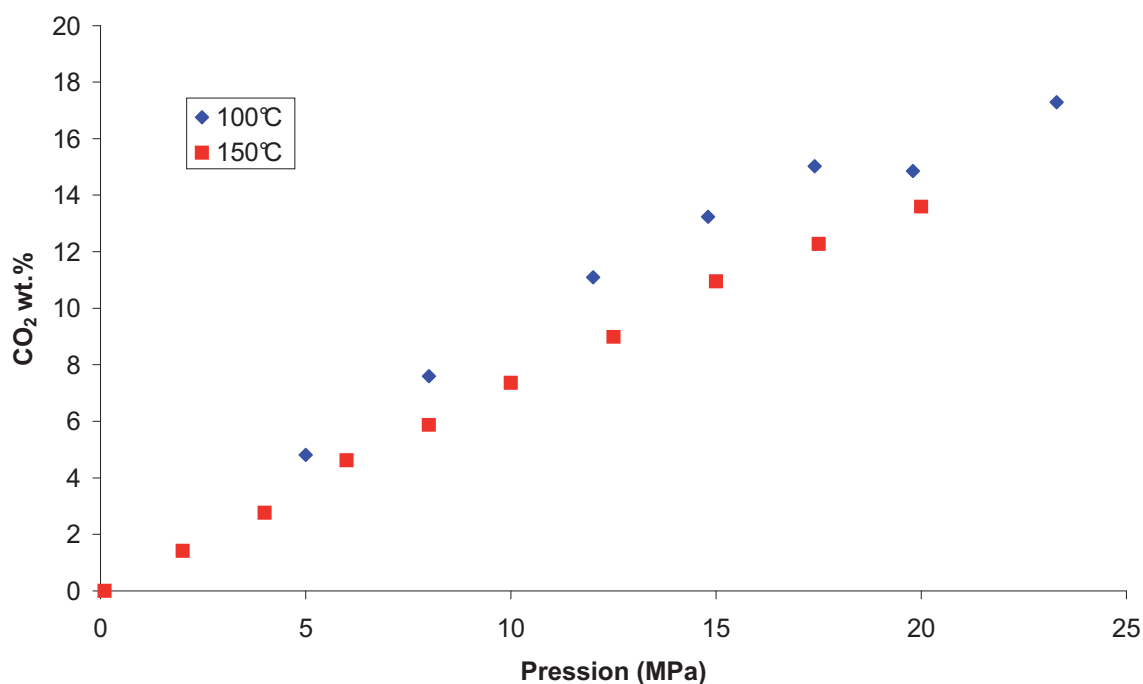


Figure II.27 : Evolution de la quantité de CO₂ incorporée dans le PEG selon la pression de CO₂.

L'évolution de la viscosité selon la pression de CO₂ suit dans l'ensemble l'évolution inverse de la quantité de CO₂ incorporée dans le PEG.

Intuitivement, à température constante, quand la pression augmente, la viscosité de la solution 'polymère + scCO₂' augmente. A cet effet vient s'ajouter la contribution du CO₂ dissous dans le polymère qui augmente quand la pression augmente. L'augmentation de la quantité de CO₂ incorporée dans le polymère contribue dans notre cas à un accroissement du volume de la solution. Dans ce cas présent, plus le gonflement est important, plus la viscosité diminue. La contribution de chacun de ces deux effets antagonistes sur la viscosité dépend de la pression.

En effet, à 100°C et pour des pressions inférieures à 15 MPa, la concentration de CO₂ dissous dans le PEG augmente avec la pression. La viscosité de la solution 'polymère + scCO₂' diminue. Dans cette gamme de pression, l'effet du CO₂ dissous est plus important que la pression et la viscosité diminue.

A partir de 15 MPa, la quantité de CO₂ est pratiquement constante, l'effet de la pression sur la viscosité est prépondérant et cette dernière augmente.

En revanche, à 150°C, le pourcentage massique de CO₂ incorporé dans le PEG augmente de façon continue, ce qui entraîne une réduction continue de la viscosité du mélange 'PEG + CO₂'.

Ainsi, le développement expérimental d'un viscosimètre à chute de bille et la mise en place d'une procédure analytique pour optimiser les valeurs de viscosités obtenues a permis de déterminer la viscosité du PEG sous pression de CO₂ pour deux températures : 100°C et 150°C. La viscosité du PBHT étant plus importante que celle du PEG, sa détermination nécessite la modification de certains éléments du viscosimètre, notamment un changement de la nature des billes (acier, plus dense) et donc une optimisation du distributeur de billes.

II.D. Conclusion sur le comportement thermodynamique des systèmes scCO₂/polymère

Les résultats expérimentaux ont montré la potentialité de la spectroscopie IR pour la détermination de la concentration de CO₂ dissous dans une matrice polymère de PEG ou de PBHT et du gonflement qui en résulte. En particulier, les données reportées pour le PEG sont en très bon accord avec celles de la littérature. La diminution du gonflement et de la quantité de CO₂ incorporée lors de l'augmentation de la température a été mise en évidence. De plus, les valeurs mesurées du gonflement et de la quantité de CO₂ sont beaucoup plus importantes pour le PEG que pour le PBHT.

Pour comprendre ce phénomène, des calculs de chimie quantique de type *ab initio* d'orbitales moléculaires ont été réalisés sur des systèmes constitués de structures modèles et d'une molécule de CO₂. Cette étude a eu pour but d'identifier au niveau moléculaire la nature et la force de l'interaction entre le CO₂ et le PEG ou le PBHT pouvant être responsables des différences de solubilité du CO₂ observées dans ces polymères. Il apparaît que le CO₂ interagit avec les groupements fonctionnels des différents polymères selon des interactions du type acide-base de Lewis où le CO₂ joue le rôle d'acide et le polymère celui de base. Ainsi, plus l'interaction entre le CO₂ et le polymère sera forte, plus la concentration de CO₂ dissous sera importante. Même si on ne peut pas totalement s'affranchir de l'influence du volume exclu et de la flexibilité de la chaîne polymère, ces propriétés, qui sont intrinsèques au polymère, semblent jouer un rôle secondaire dans la compréhension de la solubilité du CO₂ dans les polymères étudiés. Enfin, une corrélation entre le gonflement du PEG et du PBHT et la quantité de CO₂ incorporée dans ces matrices polymères a été mise en évidence pour un certain domaine de densités.

En ce qui concerne les mesures de viscosité, l'optimisation d'un viscosimètre à chute de bille original a permis l'étude de la viscosité du PEG pour des pressions allant jusqu'à 20 MPa et deux températures : 100°C et 150°C. Une réduction de viscosité de 15% à 100°C et 15 MPa a pu ainsi être mise en évidence. Cette réduction de viscosité est à relier à la concentration de CO₂ dissous dans le polymère.

L'ensemble de ces données va être appliqué à la synthèse de nanocomposites constitués de nanoparticules métalliques et de polymère dont l'état de l'art a été présenté dans le Chapitre I. Sur la base des résultats précédents, nous avons choisi d'étudier le nanocomposite constitué de PEG et de nanoparticules de cuivre métallique obtenu par décomposition d'un précurseur métallique en milieu fluide supercritique. L'influence des conditions opératoires sur les caractéristiques des nanoparticules formées (taille, répartition, nature) sera étudiée.

Les résultats obtenus seront discutés à partir d'un modèle développé à l'ICMCB et permettant de prédire l'évolution des tailles des particules formées selon différents paramètres expérimentaux comme la température, le temps de séjour ou encore la viscosité du milieu.

III. Elaboration du nanocomposite PEG/nanoparticules de cuivre

Les propriétés thermodynamiques du système PEG-scCO₂, en termes de gonflement du polymère par le scCO₂, de quantité de CO₂ incorporée dans la matrice polymère et de viscosité du PEG en présence de scCO₂, ont été étudiées dans les paragraphes précédents.

Ces données vont maintenant être appliquées à la synthèse d'un nanocomposite constitué de nanoparticules de cuivre et d'une matrice polymère de PEG en milieu scCO₂.

Après une étude des cinétiques de décomposition du précurseur métallique au sein du polymère, nous analyserons l'influence des conditions opératoires (nature du fluide supercritique, température de réaction et viscosité du milieu réactionnel) sur les caractéristiques des particules formées. Les résultats obtenus seront discutés à partir d'un modèle, récemment mis en place au laboratoire, qui permet de prédire l'évolution de la taille des particules de cuivre en fonction des paramètres opératoires.

III.A. Etude de la cinétique de décomposition du précurseur métallique au sein de la matrice polymère par spectroscopie UV-Visible

III.A.1. Montage et protocole

Les cinétiques de décomposition d'un précurseur de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre ou $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (**Figure II.28**) au sein d'une matrice polymère, le PEG, ont été étudiées dans ce travail de thèse dans trois milieux différents : PEG seul, PEG+ CO_2 et PEG+ CO_2 + H_2 .

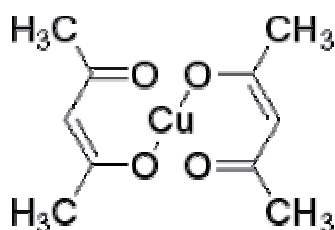


Figure II.28 : Formule développée de l'acétylacétonate de cuivre.

La détermination *in situ* des cinétiques de décomposition a été réalisée en utilisant le montage de spectroscopie présenté dans le paragraphe II.B.2. Un spectromètre avec une source UV-Visible est utilisé ici au lieu d'un faisceau IR (**Figure II.29**).

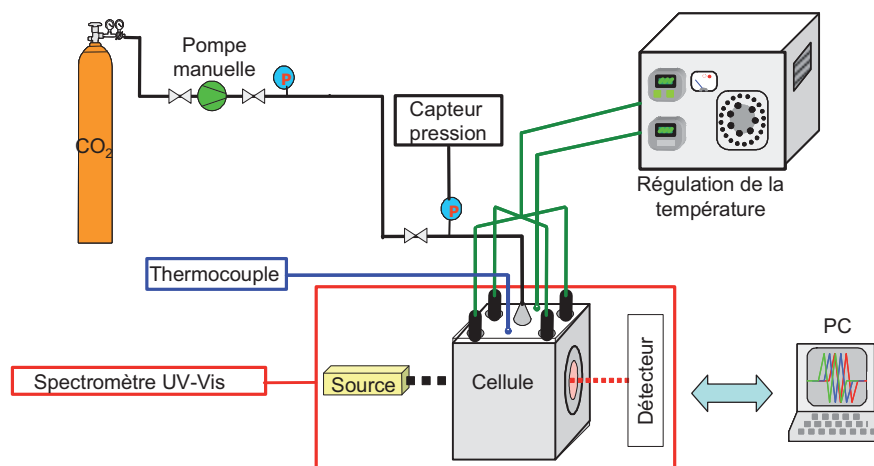


Figure II.29 : Dispositif expérimental de détermination des cinétiques de décomposition d'un précurseur métallique.

Un mélange homogène du précurseur métallique et du polymère est introduit dans la cellule haute pression. Pour cela, la solution constituée de précurseur métallique et de polymère est chauffée à 60°C sous agitation pour assurer la solubilisation complète du précurseur dans la matrice polymère. Le CO_2 ou un mélange CO_2/H_2 est éventuellement introduit dans le réacteur qui est ensuite chauffé à l'aide de cartouches chauffantes pour atteindre la

température désirée. Les spectres UV-Visible sont enregistrés depuis la température ambiante jusqu'à la disparition des bandes correspondant au précurseur de cuivre.

La **Figure II.30** présente le spectre UV-Visible du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le PEG pour des longueurs d'onde variant de 220 nm à 320 nm. Les deux bandes caractéristiques du précurseur sont respectivement attribuées aux transitions (π, π^*) du ligand ($\lambda = 298$ nm avec un épaulement vers 307 nm) et au transfert de charge entre le ligand et le centre métallique ($\lambda = 247$ nm) [98].

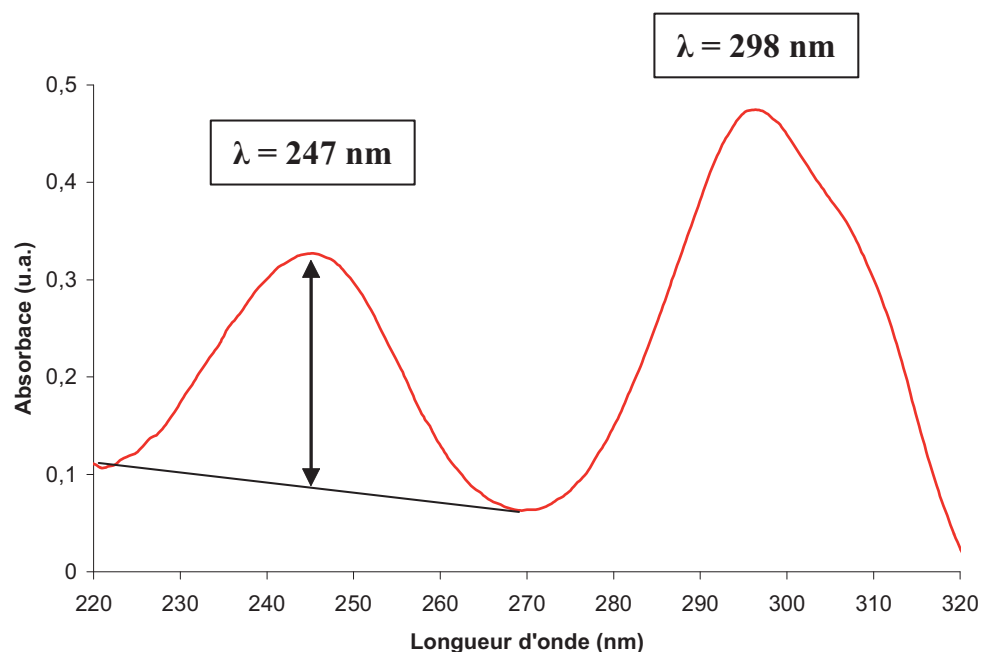


Figure II.30 : Spectre UV-Visible du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le PEG pour des longueurs d'onde allant de 220 nm à 320 nm.

Ainsi, l'absorbance de la bande centrée à 247 nm qui est caractéristique de la liaison métal-ligand va nous permettre de suivre l'évolution de la concentration en précurseur en fonction du temps. Pour déterminer cette absorbance, nous prendrons une ligne de base comme indiqué sur la **Figure II.30**.

Afin de relier l'intensité de cette bande à la concentration de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, nous avons effectué un étalonnage afin de déterminer le coefficient d'extinction molaire (ϵ) associé au maximum d'intensité du pic à 247 nm. Rappelons que d'après la loi de Beer-Lambert, on obtient l'**Equation II.10** :

$$\text{Absorbance} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Equation II.10})$$

avec l , le trajet optique égal ici à $125 \cdot 10^{-4}$ cm,

C , la concentration en précurseur métallique en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Ainsi, le spectre du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le PEG a été renouvelé pour différentes concentrations en précurseur et un abaque a été effectué pour des concentrations en $\text{Cu}(\text{acac})_2$ comprises entre 1.10^{-4} et $1.5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sur la bande d'absorption centrée à 247 nm et correspondant au transfert de charge métal-ligand (**Figure II.31**).

La variation linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration en précurseur métallique est alors mise en évidence, afin d'être dans les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert.

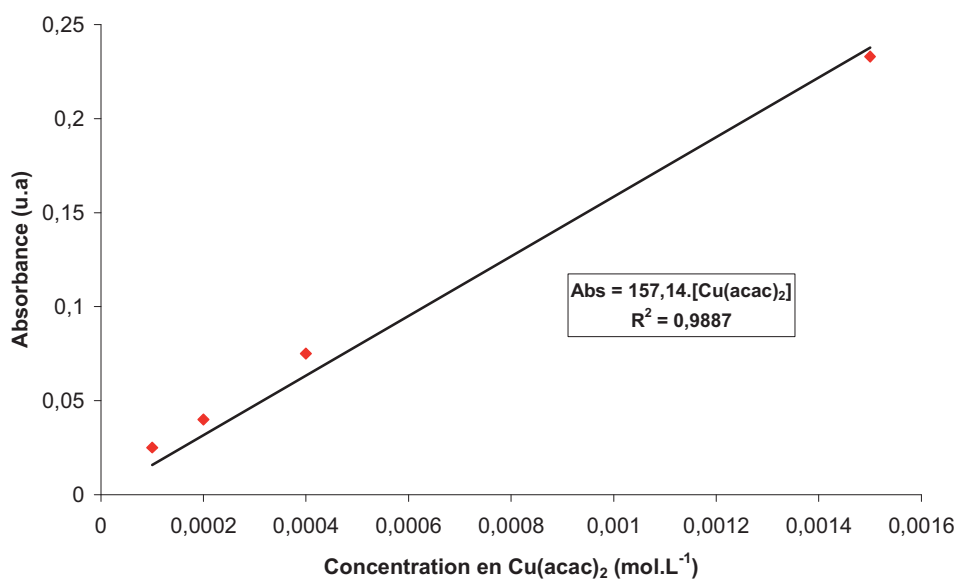


Figure II.31 : Abaque représentant l'absorbance en fonction de la concentration en $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le PEG.

A partir de la pente de la courbe, on détermine la valeur du coefficient d'extinction molaire :

$$\varepsilon = 12570 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Les influences de la nature du milieu réactionnel (décomposition sans CO_2 , en conditions scCO_2 et en conditions scCO_2/H_2) et de la température de réaction sur la cinétique de décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ont été étudiées. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.A.2. Détermination des données cinétiques de décomposition du précurseur

Pour une réaction chimique à n réactifs de la forme $\sum_{i=1}^n \nu_i \cdot R_i \longrightarrow \sum_{j=1}^m \eta_j \cdot P_j$,

la cinétique de disparition du composé i s'écrit selon l'**Equation II.11** :

$$\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[R_i]}{dt} = -k_{app} \cdot \prod_{i=1}^n [R_i]^{a_i} \quad (\text{Equation II.11})$$

avec k_{app} , la constante cinétique apparente de la réaction

a_i , l'ordre de la réaction par rapport à chaque réactif

L'expression de k_{app} est donnée par la loi d'Arrhénius par l'**Equation II.12** :

$$k_{app} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equation II.12})$$

avec k_0 , constante

R, la constante de gaz parfait égale à $8.314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

E_a , l'énergie d'activation de la réaction (en J.mol^{-1})

T, la température de la réaction (en K)

Trois systèmes ont été étudiés :

- Décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le PEG seul. La cinétique de disparition de ce précurseur est donc donnée par l'**Equation II.13** :

$$\frac{d[\text{Cu}(\text{acac})_2]}{dt} = -k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot [\text{Cu}(\text{acac})_2]^a \quad (\text{Equation II.13})$$

- Décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le PEG + CO_2 . La cinétique de disparition de ce précurseur est donc donnée par l'**Equation II.14** :

$$\frac{d[\text{Cu}(\text{acac})_2]}{dt} = -k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot [\text{Cu}(\text{acac})_2]^a \cdot [\text{CO}_2]^b \quad (\text{Equation II.14})$$

- Décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le PEG + CO_2/H_2 . La cinétique de disparition de ce précurseur est donc donnée par l'Equation II.15 :

$$\frac{d[\text{Cu}(\text{acac})_2]}{dt} = -k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot [\text{Cu}(\text{acac})_2]^a \cdot [\text{CO}_2]^b \cdot [\text{H}_2]^c \quad (\text{Equation II.15})$$

avec a, b et c, les ordres de réaction par rapport à chaque réactif

Le dihydrogène est utilisé comme agent réducteur et est introduit en large excès ($P_{\text{H}_2} = 1$ MPa) par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire ($P_{\text{H}_2} \sim 0.001$ MPa) pour réduire la totalité du précurseur présent. On peut alors considérer que l'on a un ordre 0 par rapport à H_2 . Il en est de même pour le CO_2 .

Les Equations II.13, II.14 et II.15 deviennent donc :

$$\frac{d[\text{Cu}(\text{acac})_2]}{dt} = k_{\text{app}} \cdot [\text{Cu}(\text{acac})_2]^a \quad (\text{Equation II.16})$$

Le Tableau II.6 résume les conditions opératoires des différents essais.

Tableau II.6 : Température et milieu réactionnel appliqués au système PEG/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ($[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 1.5 \cdot 10^{-3}$ M).

Essai	Milieu réactionnel	Température (°C)
1a	Sans CO_2	110
1b	Sans CO_2	120
1c	Sans CO_2	130
2a	CO_2	100
2b	CO_2	110
2c	CO_2	120
3a	CO_2/H_2	90
3b	CO_2/H_2	100
3c	CO_2/H_2	110

Les températures (de 90°C à 120°C) ont été choisies pour la détermination des cinétiques de décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le PEG puisqu'elles permettent une décomposition pas trop

rapide, condition nécessaire pour assurer un maximum de précision aux valeurs de cinétiques déterminées.

Pour chaque essai (1, 2 et 3), l'évolution du logarithme népérien de la concentration en précurseur a été tracée en fonction du temps. Le fait d'obtenir quasiment des droites conforte l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration en précurseur. La pente de ces droites permet d'accéder aux valeurs des constantes cinétiques apparentes k_{app} .

Un exemple est donné en **Figure II.32** pour des décompositions réalisées en présence de CO_2/H_2 .

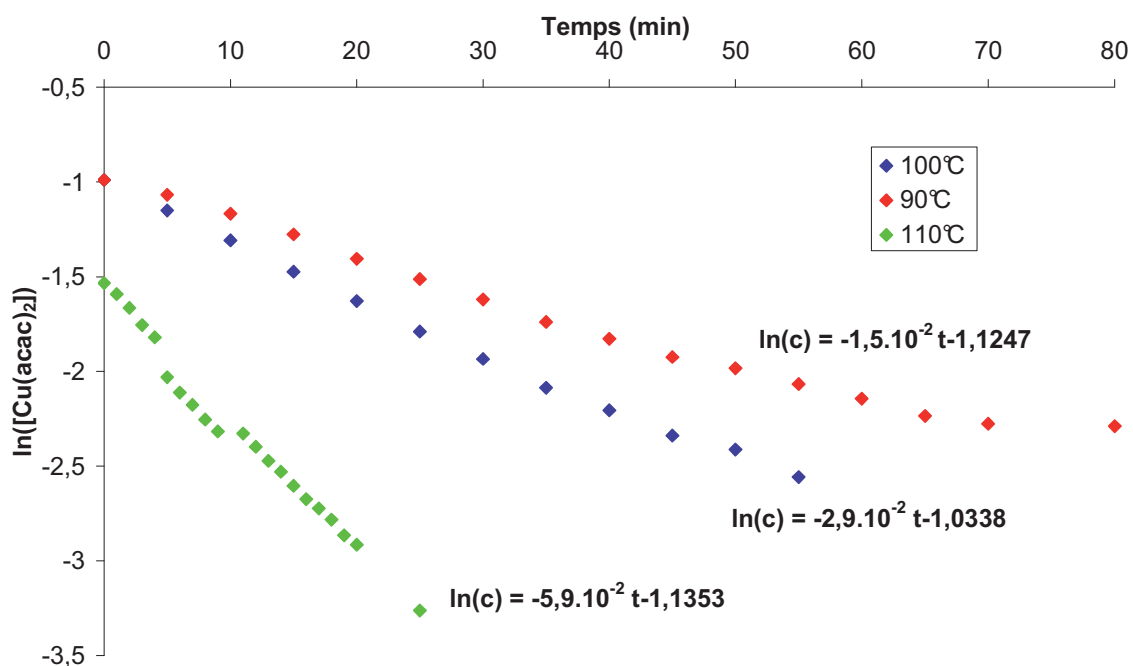


Figure II.32 : Logarithme népérien de la concentration en $Cu(acac)_2$ dans le PEG dans un milieu CO_2/H_2 en fonction du temps pour différentes températures.

Les valeurs de toutes les constantes de cinétiques apparentes sont reportées dans le **Tableau II.7**.

Tableau II.7 : Valeurs des constantes de cinétiques apparentes de la réaction de décomposition du Cu(acac)₂ selon la température et la nature du milieu réactionnel.

Essai	Milieu réactionnel	Température (°C)	k _{app} (min ⁻¹)
1a	Sans CO₂	110	2,3.10⁻²
1b	Sans CO ₂	120	3,3.10 ⁻²
1c	Sans CO ₂	130	2,6.10 ⁻¹
2a	CO ₂	100	1,7.10 ⁻²
2b	CO₂	110	3,6.10⁻²
2c	CO ₂	120	8,2.10 ⁻²
3a	CO ₂ /H ₂	90	1,5.10 ⁻²
3b	CO ₂ /H ₂	100	2,9.10 ⁻²
3c	CO₂/H₂	110	5,9.10⁻²

On remarque ainsi que pour une même température (110°C par exemple), la nature du milieu réactionnel a une forte influence sur la cinétique de décomposition. Celle-ci suit l'évolution suivante :



Enfin, en traçant le logarithme népérien de k_{app} en fonction de $\frac{1}{RT}$, on obtient la valeur de l'énergie d'activation de la réaction (en J.mol⁻¹) (**Figure II.33**).

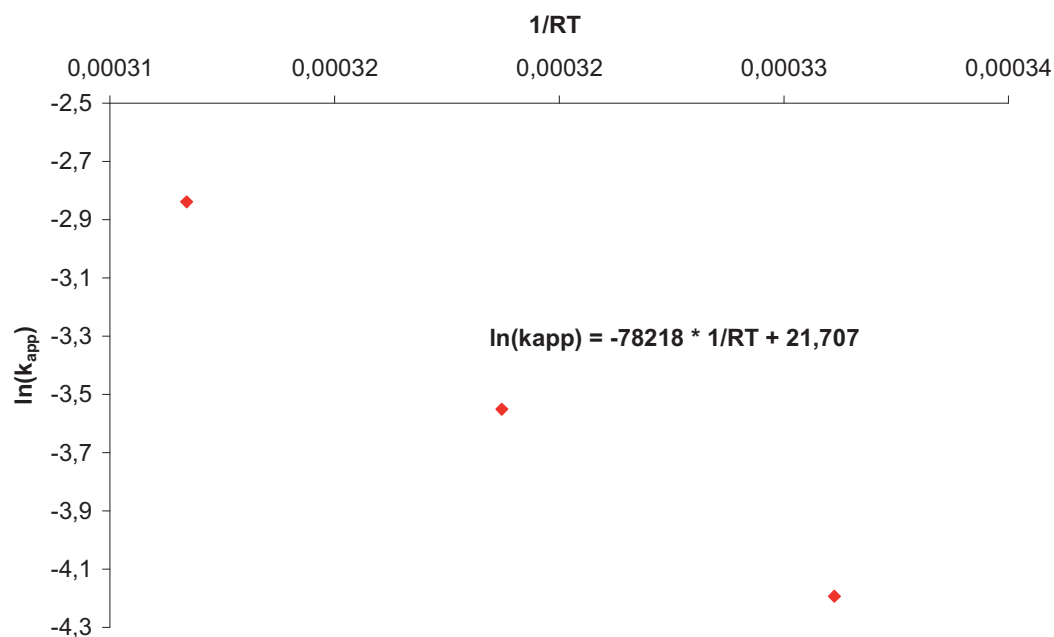


Figure II.33 : Evolution du logarithme népérien de k_{app} en fonction de 1/RT pour les décompositions réalisées dans un milieu scCO₂/H₂.

Le **Tableau II.8** regroupe les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ selon les différents milieux réactionnels.

Tableau II.8 : Energies d'activation de la réaction de décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en fonction du milieu réactionnel.

Milieu réactionnel	Energie d'activation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Sans CO_2	154
CO_2	96
CO_2 / H_2	78

Les valeurs des énergies d'activation montrent un effet 'activant' du CO_2 . Quant à l'ajout d' H_2 , il permet de diminuer l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

La comparaison de ces valeurs de cinétique avec les valeurs obtenues par Marre et al. [99] pour la décomposition du $\text{Cu}(\text{hfa})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ en milieu $\text{CO}_2/\text{alcool}/\text{H}_2$ est répertoriée dans le **Tableau II.9**. Nous sommes conscients que les réactivités de ces précurseurs sont différentes mais ils font toutefois partie de la même 'famille'.

Tableau II.9 : Comparaison des énergies d'activation et des constantes de cinétiques apparentes entre les résultats de Marre et al. [99] et de ce travail selon la nature du milieu réactionnel.

	Energie d'activation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	k_{app} (min^{-1})
PEG + CO_2/H_2 (ce travail)	78	$2,9\cdot 10^{-2}$
$\text{CO}_2/\text{MeOH}/\text{H}_2$	69	$2,2\cdot 10^{-3}$
$\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2$	80	$1,1\cdot 10^{-3}$
$\text{CO}_2/\text{iPrOH}/\text{H}_2$	104	$0,2\cdot 10^{-3}$

Les énergies d'activation sont proches en ce qui concerne les décompositions réalisées dans un milieu PEG + CO_2/H_2 et $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2$. Le PEG semble donc se comporter comme EtOH. En revanche, les constantes de cinétiques apparentes sont supérieures d'un ordre de grandeur pour les décompositions réalisées dans un milieu PEG + CO_2/H_2 .

Dans le paragraphe II.B.5, la complexation de la molécule de CO_2 avec le groupement fonctionnel éther du PEG a été mise en évidence. Il semblerait que le CO_2 agisse également

sur les groupements –OH terminaux. Cette interaction accentuerait ainsi le caractère labile de l'atome d'hydrogène constituant –OH, influençant certainement la réduction du précurseur.

Les cinétiques de décomposition du Cu(acac)₂ dans le PEG dans différents milieux supercritiques étant déterminées, il nous est maintenant possible d'étudier expérimentalement l'influence des conditions opératoires (nature et viscosité du milieu réactionnel, température de réaction) sur les caractéristiques des particules formées. Ces résultats seront ensuite intégrés dans le modèle présent au laboratoire et permettant la prédiction des tailles des particules formées selon les caractéristiques du milieu réactionnel.

III.B. Application à la nanostructuration en volume de polymères par des nanoparticules de cuivre

L'étude cinétique a montré les effets du PEG, du CO₂ et de l'hydrogène sur la réaction de décomposition du Cu(acac)₂. Nous allons maintenant regarder l'influence de ces différents milieux réactionnels sur les caractéristiques des nanoparticules synthétisées.

III.B.1. Présentation du procédé

Le montage utilisé pour la synthèse de nanocomposites est semblable à celui détaillé dans le paragraphe III.A. Cependant, afin d'observer l'éventuelle formation et évolution de la bande plasmon associée à la formation de nanoparticules de cuivre métallique, le trajet optique de la cellule saphir a été choisi égal à 7 mm.

Un mélange homogène de précurseur métallique et de PEG est introduit dans la cellule haute pression. Le dioxyde de carbone ou un mélange CO₂/H₂ ou H₂ seul est injecté dans le milieu réactionnel de façon à obtenir la pression voulue à la température désirée. Deux températures de réaction ont été étudiées : 100°C et 150°C. Le spectre UV-Visible de la solution est enregistré *in situ* lors de la réaction. Celle-ci terminée, le système est décomprimé puis refroidi. La solution est ensuite récupérée pour caractérisation (spectroscopie UV-Visible mise à part). Deux techniques ont été utilisées : la diffraction des rayons X sur poudre et la microscopie électronique en transmission (ou MET).

Les paramètres expérimentaux étudiés sont les suivants : température de réaction, viscosité et nature du milieu réactionnel. Les résultats de cette étude sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.B.2. Influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des particules obtenues

Les conditions expérimentales étudiées sont présentées dans le **Tableau II.10**. Deux températures extrêmes ont été choisies : 100°C, pour permettre une décomposition relativement lente du précurseur de cuivre et 150°C, dans le but d'assurer une décomposition rapide du Cu(acac)₂.

De plus, la viscosité et la masse volumique du système PEG-CO₂ ont été étudiées pour ces deux températures.

Tableau II.10 : Conditions expérimentales des synthèses de nanocomposites à base de PEG et de nanoparticules de cuivre pour une concentration en Cu(acac)₂ de 3.5.10⁻⁴ g/g de polymère.

Température (°C)	Milieu réactionnel	Pression (MPa)	Masse volumique (g.cm⁻³) du milieu réactionnel (polymère + gaz)
100	CO ₂	15	1.026
100	CO ₂ / H ₂	15	1.026
150	CO ₂	15	0.935
150	CO ₂ / H ₂	15	0.935
150	H ₂	3.5	0.96

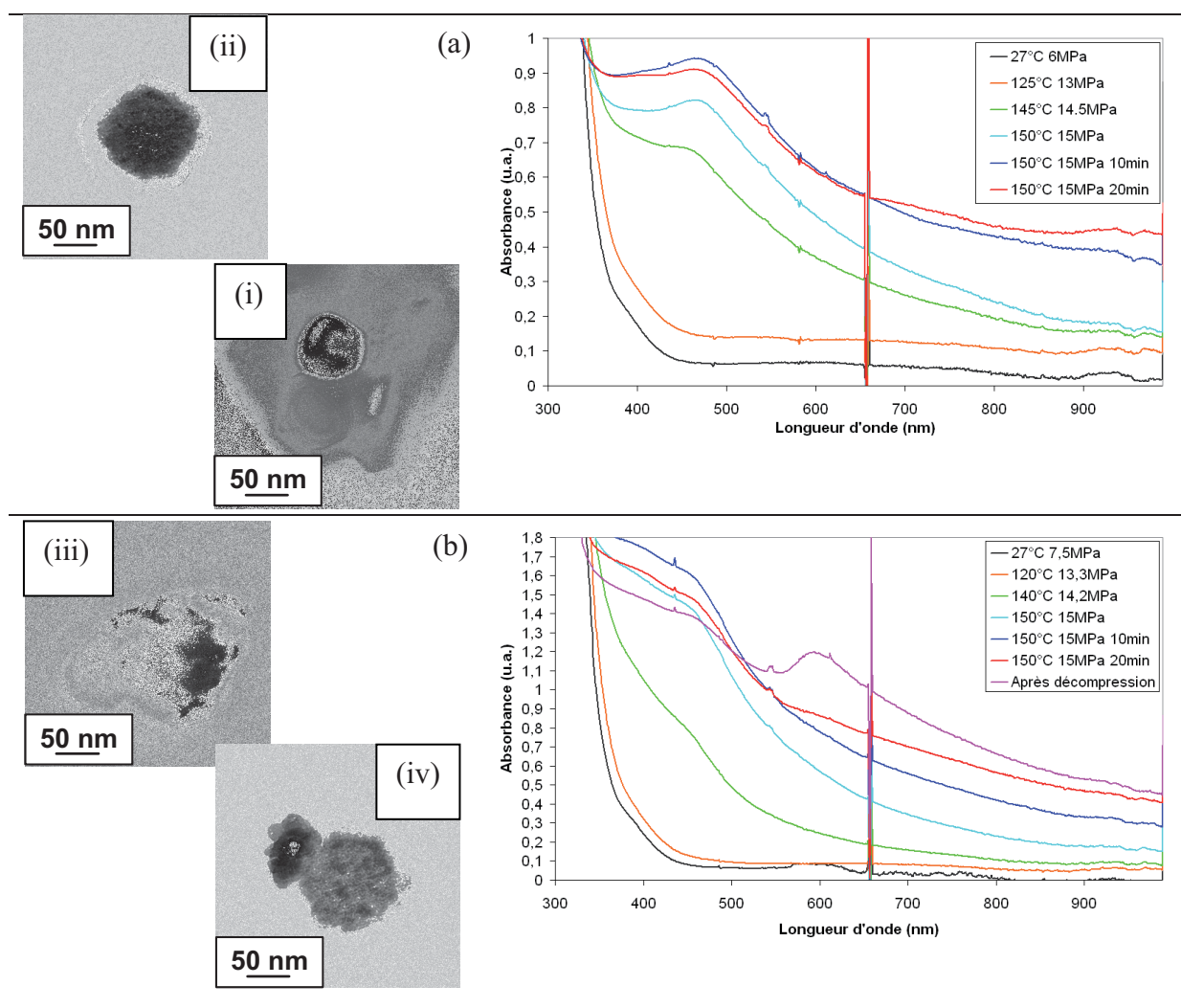
Pour l'ensemble des conditions expérimentales testées, la diffraction des rayons X ne nous a pas permis de déterminer la nature chimique et la structure des particules formées. En effet, la concentration en précurseur considérée (3.5.10⁻⁴ g/g PEG), qui permet un mélange homogène du précurseur et du polymère, correspond à un pourcentage massique de cuivre égal à 8.4.10⁻⁵ %. Cette quantité est indécélable par DRX. Ainsi, seules la spectroscopie UV-Visible et la microscopie électronique en transmission haute résolution ont été utilisées ici pour caractériser les particules formées.

III.B.2.a. Influence de la nature du milieu réactionnel

L'influence des milieux réactionnels (CO₂ et CO₂/H₂) sur les caractéristiques des particules obtenues a été caractérisée par spectroscopie UV-Visible *in situ* et par microscopie électronique en transmission haute résolution. Les observations ont été effectuées sur un

microscope à canon à effet de champ Jeol 2200 FS, travaillant à 200 kV, de résolution spatiale 0.23 nm et équipé d'un système d'analyse chimique (EDX-STEM). Pour la préparation d'échantillons, une goutte de solution est solubilisée dans 4 mL d'éthanol. Une goutte de cette solution est ensuite prélevée et déposée sur une grille en or recouverte d'une membrane de carbone. L'ensemble des observations par microscopie a été réalisé par M. Majimel (ICMCB).

Tableau II.11 : Micrographies MET et spectres UV-Visible de nanocomposites formés à partir de PEG et de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à 150°C en présence de CO_2 (a) et de CO_2/H_2 (b).



Au cours de la réaction en présence de scCO_2 , une bande large et intense centrée vers **470 nm** se forme. Son intensité maximale est atteinte au bout de 20 minutes à 150°C. Par microscopie, deux populations de particules sont obtenues : des particules bien cristallisées de 30 à 100 nm (i), présentes en **grande quantité** et des petites particules de 4-5 nm isolées ou en amas dans une gangue de polymère (ii), présentes en **faible quantité**.

Lors de la décomposition dans un milieu $scCO_2/H_2$, cette bande se retrouve vers **450 nm**. Au bout de 10 minutes à 150°C, l'intensité de cette bande diminue au profit d'une très large bande vers 600 nm comme le montre la courbe correspondant à 20 minutes à 150°C et 15 MPa (courbe rouge). Ce n'est que lors de la décompression que la forme de cette bande se dessine réellement avec un maximum situé à **595 nm**. Là encore, deux populations de particules de tailles différentes sont formées : des particules bien cristallisées de 30 à 100 nm (iii), présentes en **faible quantité** et des petites particules de 4-5 nm isolées ou en amas dans une gangue de polymère (iv), présentes en **quantité importante**.

La couleur de ces deux solutions est également totalement différente. Celle-ci est jaune/verte pour une décomposition dans un milieu $scCO_2$ et noire pour une réaction en présence de $scCO_2/H_2$.

Par comparaison avec la littérature, la bande située vers 450-470 nm pourrait correspondre à une bande de transfert de charge dans les complexes du type Cu–O–Cu [100]. Bien que la position de ces bandes soit fortement dépendante de la matrice environnante, ce résultat est confirmé par Yeshchenko [101] qui a étudié la croissance de nanoparticules de cuivre dans une matrice de silice. Ce dernier indique que les bandes situées vers **450-470 nm** sont dues à l'absorption de **Cu₂O**.

La bande à **595 nm**, présente lors de la décompression de la solution obtenue dans le milieu CO_2/H_2 , peut correspondre à la résonance plasmon du cuivre métallique. Cette bande est positionnée à 580 nm pour des nanoparticules de cuivre dispersées dans une matrice de polymère siliconé [102], vers 560-581 nm pour des nanoparticules de cuivre dans une matrice à base de silice [101] ou encore à 575 nm pour particules obtenues dans une matrice de *cis*-1,4-polybutadiène.

Il semblerait également que la majorité des particules de cuivre synthétisées précipitent dès leur formation puisque ce n'est que lors de la décompression que leur concentration devient suffisamment importante pour être détectée par spectroscopie UV-Visible.

En ce qui concerne la microscopie électronique en transmission, l'analyse de nanoparticules de 5 nm par est rendue difficile par leur faible stabilité sous le faisceau d'électrons mais également par le polymère qui les recouvre. Les observations ont été réalisées sur des amas de nanoparticules donnant des clichés d'anneaux en diffraction électronique. En comparant ces anneaux avec les anneaux obtenus par simulation à l'aide du logiciel JEMS (pour diverses natures de particules comme Cu, CuO et Cu₂O), nous avons pu trancher quant à la nature des nanoparticules observées en nous basant sur les distances et le nombre d'anneaux et sur leur intensité. Celles-ci sont constituées de **cuivre métallique**.

Les particules de taille plus importante ont quant à elles été analysées en haute résolution. La **Figure II.34** présente un agrégat constitué de particules types d'une trentaine de nanomètres (**Figure II.34.(a)**) ainsi que la micrographie haute résolution de la zone encadrée en rouge (**Figure II.34 (b)**). Les particules sont constituées de Cu_2O .

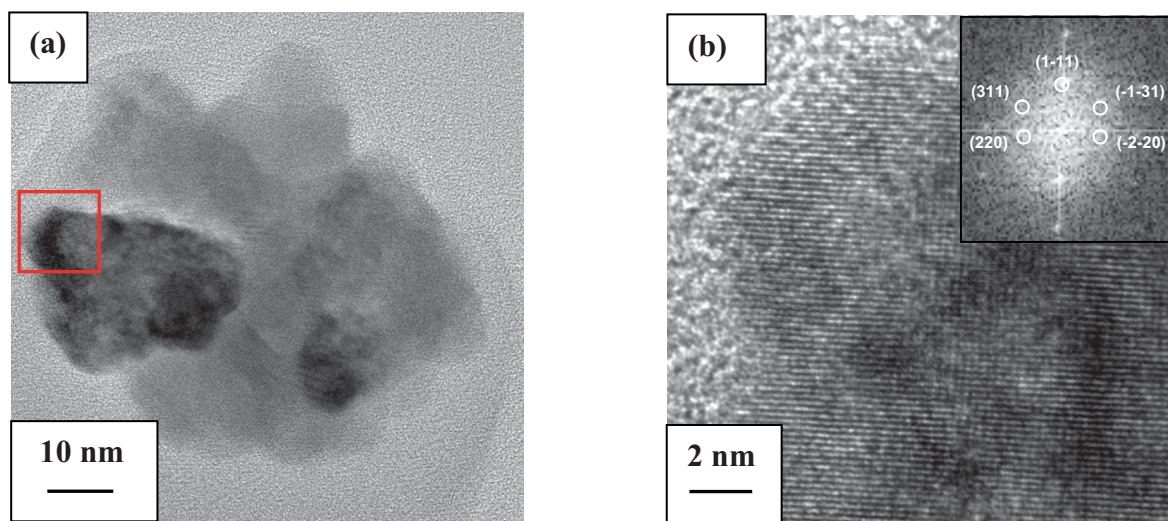


Figure II.34 : Micrographie en champ clair d'un agrégat constitué de particules d'une trentaine de nanomètres (a) et micrographie haute résolution d'une de ces particules, axe de zone [-112] (b).

Les observations en MET ont donc mis en évidence la présence de cuivre métallique et d'oxyde de cuivre pour le système obtenu en présence de scCO_2 et de scCO_2/H_2 .

Cependant, la faible quantité de particules de cuivre métallique de 5 nm de diamètre par rapport aux particules de Cu_2O obtenues en présence de scCO_2 pourrait expliquer que la bande plasmon associée au cuivre ne soit pas observée en spectroscopie UV-Visible. De la même manière, la quantité importante de particules de cuivre métallique de 5 nm de diamètre par rapport aux particules de Cu_2O obtenues en présence de scCO_2/H_2 pourrait expliquer que la bande plasmon associée au cuivre apparaisse en spectroscopie UV-Visible.

Ainsi, la décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le PEG gonflé par du scCO_2 semble conduire majoritairement à la formation de nanoparticules d'oxyde de cuivre Cu_2O (30 à 100 nm) alors qu'avec l'ajout d' H_2 , des nanoparticules de cuivre métallique de 5 nm sont obtenues en majorité.

III.B.2.b. Influence de la température

La **Figure II.35** présente les spectres UV-Visible de nanocomposites obtenus à 100°C et 150°C dans un milieu CO₂/H₂.

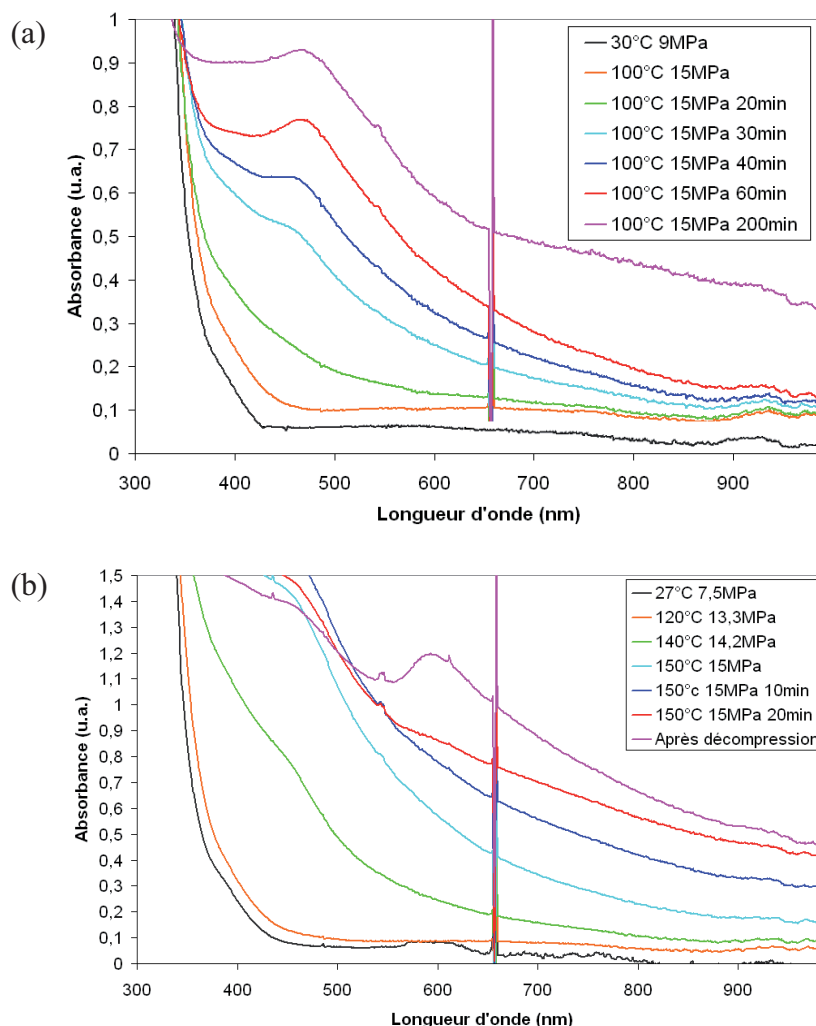


Figure II.35 : Spectres UV-Visible de nanocomposites formés à partir de PEG et de Cu(acac)₂ en présence de CO₂/H₂ à 100°C (a) et à 150°C (b).

La bande plasmon associée au cuivre n'apparaît pas à 100°C, même au bout de 200 min de réaction et même après décompression (**Figure II.35 (a)**). Un spectre semblable à celui d'une réaction réalisée en présence de scCO₂ seul à 150°C est obtenu avec la présence d'une bande large et intense centrée vers **470 nm**.

On peut donc en conclure que pour les températures étudiées, seule une température égale à 150°C assure l'obtention de particules de cuivre métallique.

III.B.2.c. Influence de la viscosité du milieu

Afin d'évaluer l'influence de la viscosité du milieu réactionnel sur les caractéristiques des particules formées, une synthèse à 150°C en présence d'H₂ seul a été réalisée et comparée à celle effectuée dans un milieu scCO₂/H₂.

En effet, d'après les mesures de viscosités réalisées dans le paragraphe II.C, la viscosité du PEG à 150°C en présence d'H₂, supposée être semblable à celle du PEG seul à 150°C, est de 3.6 mPa.s. Celle du PEG à la même température dans un milieu scCO₂/H₂, supposée être identique à celle du PEG à 150°C en présence de scCO₂, est de 2.5 mPa.s (à 15 MPa).

Ainsi, après étude des particules formées en présence d'H₂ seul par microscopie électronique en transmission haute résolution, seules des nanoparticules, en amas ou isolées et d'une taille de 5 nm sont obtenues.

Cette étude sur la décomposition du Cu(acac)₂ dans le PEG gonflé par du CO₂ en présence ou non d'H₂ met en évidence l'existence de deux mécanismes de transformation du Cu(acac)₂ :

- Un mécanisme de réduction classique par l'hydrogène qui conduit à la formation de cuivre métallique
- Un mécanisme de décomposition du Cu(acac)₂ faisant probablement intervenir le PEG comme cela a été montré dans l'étude cinétique. En effet, comme nous l'avons discuté précédemment, la transformation du Cu(acac)₂ au voisinage d'une fonction terminale -OH du PEG peut permettre d'expliquer la formation de Cu₂O.

Pour affiner le mécanisme de formation des nanoparticules de cuivre métallique, nous avons introduit les résultats expérimentaux obtenus dans un modèle que nous avons développé au laboratoire. Ce modèle permet de prédire l'évolution de la taille des particules en fonction du temps de séjour et de la viscosité.

III.B.3. Etude du mécanisme de formation des nanoparticules de cuivre au sein de la matrice polymère

Lors de la synthèse de nanoparticules métalliques en milieux fluides supercritiques, des travaux ont montré que la formation des particules était gouvernée par un mécanisme en deux étapes : croissance par coalescence puis par agrégation des particules primaires [99] (Figure II.36).

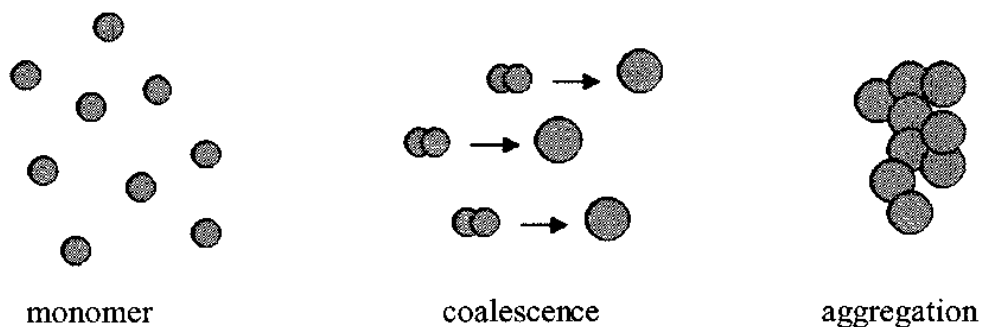


Figure II.36 : Mécanisme de croissance de particules nanostructurées en milieux fluides supercritiques.

S'appuyant sur ces observations expérimentales, un modèle, appelé ici **modèle N°1** ou **modèle monodisperse**, a été élaboré à l'ICMCB afin de prédire l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction du temps de séjour et de la température [87]. Le modèle repose sur la résolution d'un bilan de population.

Une hypothèse de monodispersité des tailles de particules permet de simplifier le modèle et ainsi de le rendre particulièrement bien adapté (temps de calcul très faible) pour la simulation et l'optimisation du procédé.

La principale difficulté de ce type de modèle réside dans la détermination du temps de coalescence. Celui-ci s'exprime généralement en fonction de la température, de la taille des particules et de la tension interfaciale. Ce dernier paramètre est particulièrement délicat à obtenir pour des matériaux à l'échelle nanométrique et dans les conditions dans lesquelles nous travaillons. Une solution consiste à déterminer les paramètres de coalescence par comparaison avec les résultats expérimentaux. Le temps de coalescence τ_{mp} peut s'écrire selon l'Equation II.17.

$$\tau_{mp} = k_0 d_p^4 \frac{T}{T_0} \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (\text{Equation II.17})$$

avec E_a l'énergie d'activation

k_0 le terme préexponentiel, les inconnues du problème.

Actuellement deux codes sont disponibles au laboratoire. Le premier est utilisé afin de déterminer les paramètres de coalescence (k_0 et E_a) propres au matériau étudié. Pour ce type de simulation, nous nous plaçons dans des conditions où la décomposition du précurseur peut être considérée comme instantanée. Ceci nous permet de nous affranchir de la difficulté d'inclure la cinétique de décomposition du précurseur. Dans ce cas, seuls les paramètres de coalescence sont déterminés en comparant la taille des particules fournie par la simulation et celle obtenue par l'expérience. La **Figure II.37** représente l'évolution du diamètre des particules primaires au cours du temps dans le cas du cuivre. Les paramètres de coalescence déterminés sont les suivants :

$$E_a = 20 \pm 5 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$k_0 = 11 \pm 5.10^{31} \text{ m}^{-4}.\text{s}$$

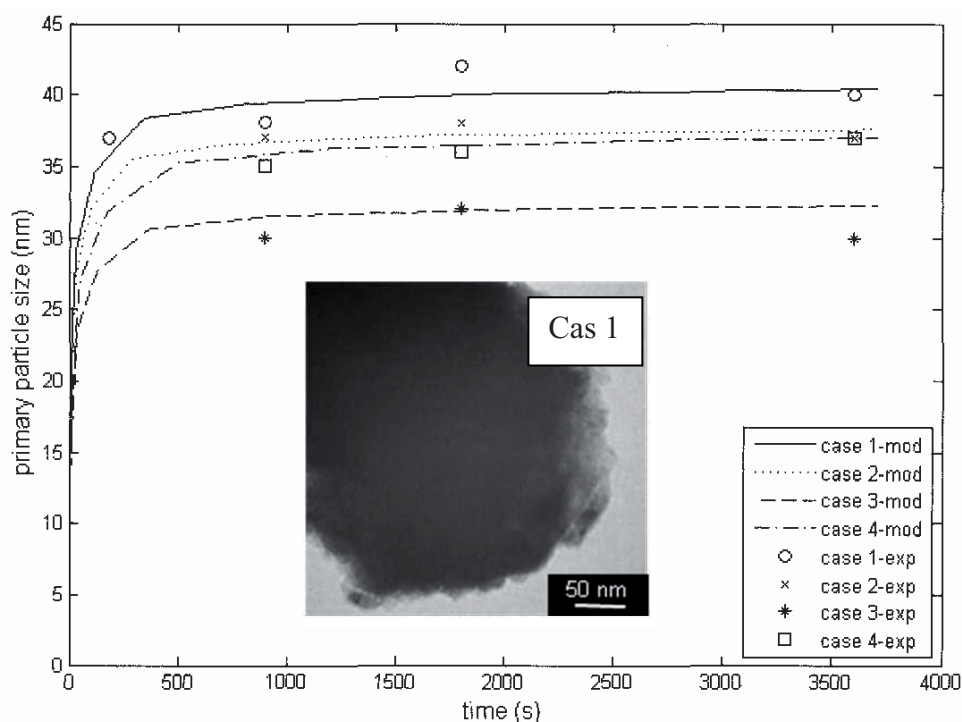


Figure II.37 : Evolution de la taille des particules primaires de cuivre en fonction du temps de résidence.

Dans le cas d'une cinétique de décomposition non instantanée, l'hypothèse de monodispersité des particules n'est plus valable. Un deuxième modèle, appelé ici **modèle N°2, ou modèle bimodal**, a alors été développé pour prendre en compte deux types de particules au cours de

la simulation : le premier type correspond aux monomères de base dont la taille n'évolue pas au cours du temps. Autrement dit, il prend en compte l'introduction de particules nouvellement formées (c'est-à-dire la formation d'atomes due à la décomposition du précurseur). A ce premier type de particules s'ajoute le mode correspondant à la croissance des particules par coalescence et coagulation.

Ce mode de calcul a été validé dans le cadre de la synthèse de nanoparticules de cuivre dans un milieu fluide supercritique (constitué de scCO_2 /isopropanol/ H_2) pour des cinétiques lentes de décomposition du précurseur [99].

Nous avons choisi d'utiliser ce modèle dans le cadre de notre étude sur la nucléation et la croissance des nanoparticules de cuivre métallique au sein de la matrice polymère de PEG. Pour cela, nous avons conservé les paramètres de coalescence (E_a et k_0) obtenus par Erriguible et al. mais avons tenu compte de la viscosité du système PEG- scCO_2 déterminée à 100°C et 150°C ainsi que des cinétiques de réaction. La viscosité du milieu PEG/ scCO_2 / H_2 est supposée identique à celle du milieu PEG/ scCO_2 dans les mêmes conditions de pression et de température.

Les résultats de cette étude sont présentés en **Figure II.38** pour le milieu réactionnel constitué de CO_2 / H_2 et deux températures de réaction (100°C et 150°C).

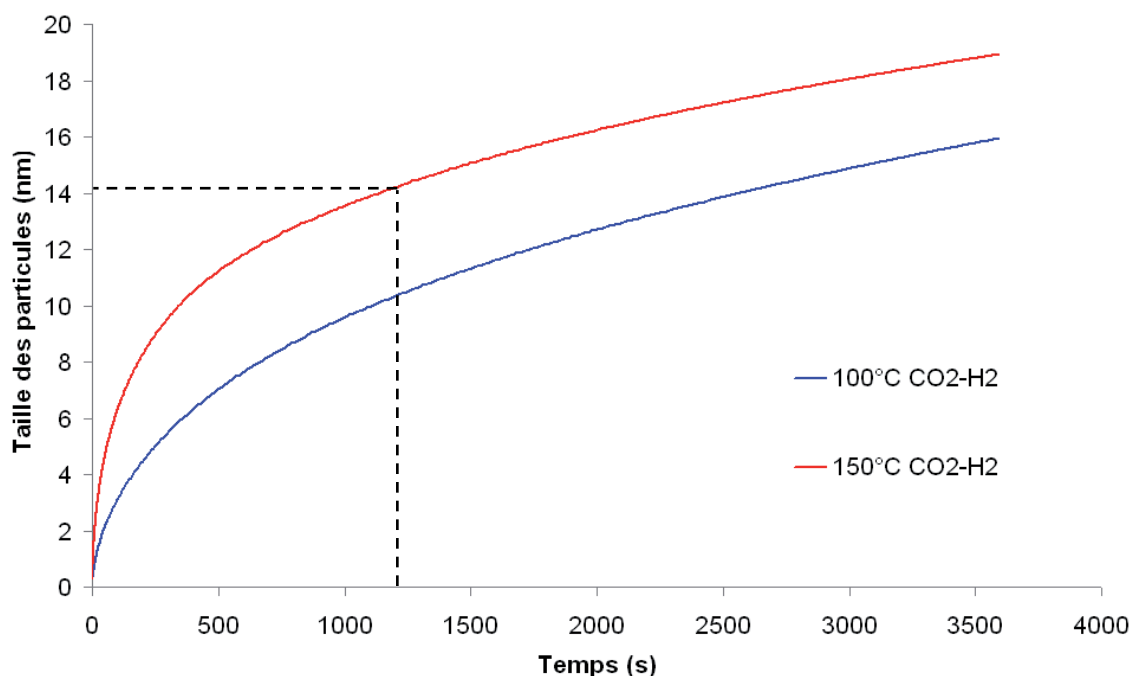


Figure II.38 : Courbes présentant l'évolution de la taille des particules obtenues par le modèle en fonction du temps de séjour à 100°C et 150°C .

Le modèle, dont les résultats sont présentés en **Figure II.38**, ne permet pas de simuler les résultats expérimentaux. En effet, pour un temps de séjour de 20 minutes, à 150°C et dans un milieu scCO_2/H_2 , des particules de 14 nm environ sont obtenues alors qu'expérimentalement, elles ne font que 5 nm.

La germination/croissance des nanoparticules de cuivre semble ainsi être influencée par l'environnement imposé par la matrice polymère. En particulier, le PEG peut jouer le rôle de tensioactif et ainsi bloquer la croissance des particules, ce qui est cohérent avec l'obtention de nanoparticules avec une taille qui reste centrée autour de 5 nm. Ainsi, l'effet d'un tensioactif modifie les paramètres de coalescence de notre modèle. Comme le montre la **Figure II.39**, nous avons redéterminé de nouveaux paramètres de coalescence permettant une nouvelle évolution de ce modèle et l'obtention d'une taille de particules de l'ordre de 5 nm après 20 min de réaction. Ces nouveaux paramètres de coalescence doivent être, de façon évidente, validés avec d'autres points expérimentaux.

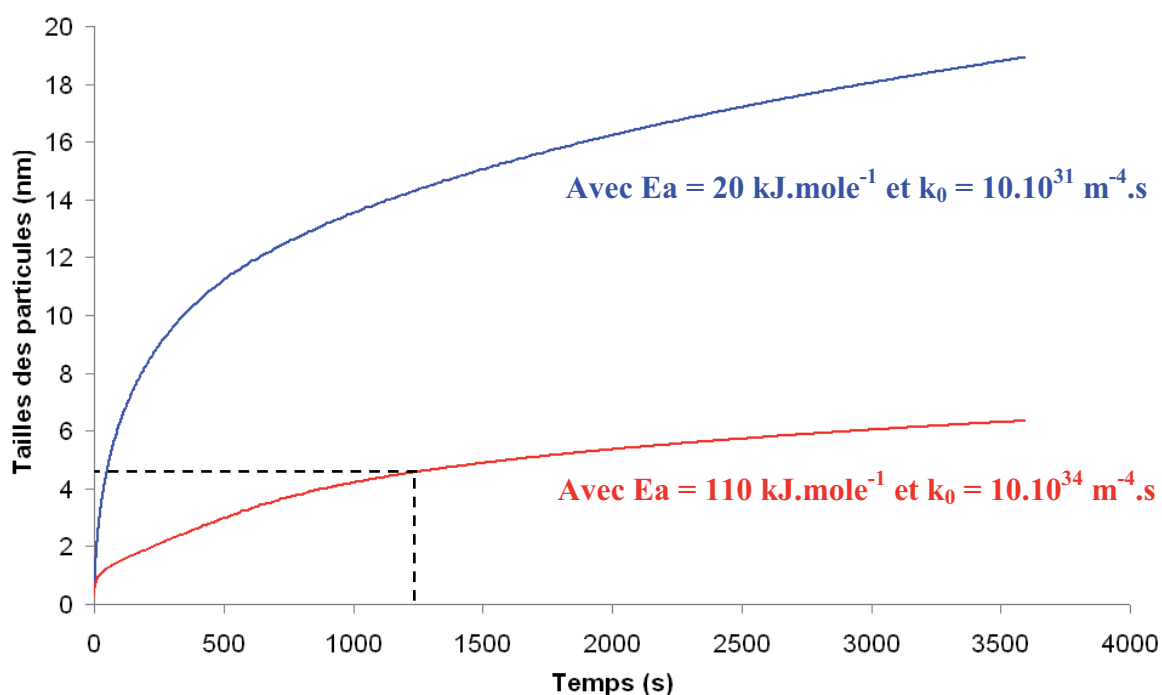


Figure II.39 : Courbes présentant la taille des particules obtenues par le modèle avant et après modification des paramètres de coalescence E_a et k_0 pour des particules obtenues au bout de 20 minutes à 150°C dans un milieu scCO_2/H_2 .

III.C. Conclusion de l'étude concernant le nanocomposite PEG/nanoparticules de cuivre

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés à la nanostructuration d'une matrice polymère de PEG par des nanoparticules de cuivre. Pour cela, les cinétiques de décomposition du précurseur métallique, le $\text{Cu}(\text{acac})_2$, au sein même du polymère, le PEG, ont été déterminées pour différents systèmes : PEG, scCO_2/PEG et $\text{scCO}_2/\text{H}_2/\text{PEG}$. Cette étude cinétique a mis en avant deux résultats importants : i) des cinétiques de réaction relativement rapides et ii) le rôle clé du PEG dans la décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Nous avons ensuite étudié l'influence des conditions expérimentales sur les caractéristiques des nanoparticules formées. La spectroscopie UV-Visible et la microscopie électronique en transmission ont permis d'établir que des nanoparticules de cuivre métallique d'une taille de 5 nm sont préférentiellement formées à 150°C dans un milieu scCO_2/H_2 alors que des nanoparticules de Cu_2O (30-100 nm) sont formées préférentiellement en milieu scCO_2 . L'introduction des données sur la formation de nanoparticules de cuivre métallique de 5 nm dans le modèle développé à l'ICMCB semble montrer que le PEG influe fortement sur les paramètres de coalescence des particules. Nous avons mis en évidence l'existence de deux mécanismes de transformation du $\text{Cu}(\text{acac})_2$: i) mécanisme de réduction classique par l'hydrogène qui conduit à la formation de cuivre métallique et ii) mécanisme de transformation du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ conduisant à la formation de Cu_2O , mécanisme non identifié à ce jour.

IV. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons étudié la nanostructuration de matrices polymères par des nanoparticules métalliques en milieu CO₂ supercritique. L'étude bibliographique sur l'élaboration de nanocomposites 'nanoparticules métalliques/matrice polymère' en milieux fluides supercritiques a montré que peu de travaux ont été réalisés dans ce domaine alors qu'il est communément accepté que le scCO₂ peut gonfler les matrices polymères. Dans ce contexte, nous avons réalisé, au cours de cette thèse, une étude fondamentale de chacune des étapes clés rencontrées dans l'élaboration de nanocomposites 'nanoparticules métalliques/matrice polymère' :

- L'étude du comportement thermodynamique de systèmes scCO₂/polymère par spectroscopie infrarouge pour l'étude du gonflement des polymères par le scCO₂ et la détermination de la quantité de CO₂ incorporée dans la matrice polymère. Deux polymères ont été choisis : i) le PEG comme polymère de référence, déjà étudié dans la littérature et ii) le PBHT en vue d'une application propergol.

Ainsi, une diminution du gonflement et de la quantité de CO₂ incorporée dans les polymères lors de l'augmentation de température a été mise en évidence. Nous avons également montré l'apparition d'un plateau en ce qui concerne le gonflement et la quantité de CO₂ incorporée au-delà d'une certaine pression à température constante. Par exemple, dans le cas du PBHT, un plateau est atteint pour la quantité de CO₂ incorporée (14 wt.%) pour des pressions supérieures à 10 MPa. La même pression seuil a été obtenue pour le PEG avec un plateau à 25 wt.% de CO₂ incorporé.

Ainsi, les valeurs mesurées du gonflement et de la quantité de CO₂ incorporée sont beaucoup plus importantes dans le cas du PEG que du PBHT. Pour expliquer ces résultats, nous avons couplé aux résultats expérimentaux des modélisations *ab initio* pour évaluer la nature et les énergies d'interaction entre le CO₂ et les groupements fonctionnels du polymère. Il apparaît que ces phénomènes de gonflement sont étroitement liés aux interactions à l'échelle moléculaire. Cependant, des études complémentaires sont encore nécessaires pour déterminer une loi phénoménologique en étendant l'étude à d'autres systèmes polymères.

- La viscosité de polymères sous pression de CO₂ a été déterminée. Pour ce faire, nous avons contribué au développement d'un viscosimètre à chute de bille et de la procédure analytique permettant le dépouillement des données. Ce développement a,

dans un premier temps, été réalisé pour le PEG où des mesures ont permis de déterminer la viscosité du système scCO₂/PEG à 100°C et 150°C pour des pressions allant jusqu'à 20 MPa. Une réduction de la viscosité de l'ordre de 15% à 100°C et 15 MPa par rapport au PEG a par exemple été mise en évidence. Dans cette partie, les perspectives concernent la mesure de la viscosité du PBHT qui nécessite de nouveaux développements du viscosimètre à chute de bille.

- La dernière étape a concerné l'étude de la nanostructuration d'une matrice polymère, le PEG, par des nanoparticules de cuivre. Nous avons travaillé sur le PEG pour deux raisons : i) les mesures de viscosité ont été réalisées sur le PEG et ii) les difficultés de caractériser par MET les nanoparticules de cuivre dans la matrice de PBHT. Pour étudier la formation des nanoparticules de cuivre dans la matrice de PEG, nous avons tout d'abord déterminé les cinétiques de décomposition du précurseur de cuivre (Cu(acac)₂) dans le PEG seul et dans les systèmes PEG/scCO₂ et PEG/scCO₂/H₂. Deux résultats nouveaux et importants ont été obtenus : i) des cinétiques de réaction relativement rapides et ii) le rôle clé joué par le PEG dans la transformation du précurseur de cuivre. Ensuite, nous avons montré que des nanoparticules de cuivre de 5 nm sont préférentiellement formées à 150°C dans un milieu scCO₂/H₂ alors que des nanoparticules de Cu₂O (30-100 nm) sont formées préférentiellement avec uniquement du CO₂ à la même température. A partir d'un modèle de germination/croissance de nanoparticules en milieux fluides supercritiques développé à l'ICMB, nous avons montré que le PEG peut jouer le rôle de tensioactif et ainsi bloquer la croissance des nanoparticules. Des études complémentaires doivent être menées sur le système PBHT/nanoparticules de cuivre.

Pour conclure, cette étude a permis, outre le fait de répondre au premier objectif de cette thèse, d'apporter de nouveaux résultats scientifiques pour la communauté mais également de permettre au groupe Fluides Supercritiques d'ouvrir un nouveau champ d'investigation dans le développement de la thématique 'matériaux nanostructurés avancés'.

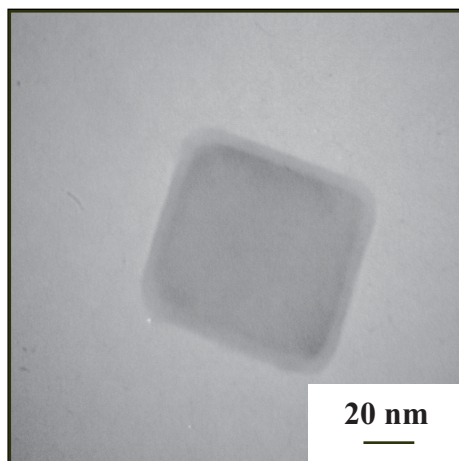
Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude de la synthèse de nanoparticules d'aluminium. La combinaison des résultats des chapitres II et III doit permettre de se prononcer sur la stratégie pour incorporer des nanoparticules d'aluminium dans les propergols. Pour cela seront développés, dans une première partie, l'état de l'art sur la

synthèse de nanoparticules d'aluminium ainsi que les méthodes mises au point pour assurer leur stabilisation.

La seconde partie du chapitre III sera consacrée à l'étude de la synthèse de ces nanoparticules mise en place au laboratoire avec la présentation du procédé développé, de l'évaluation de l'influence des paramètres opératoires sur les caractéristiques des particules formées et enfin l'analyse du comportement en température de ces particules.

CHAPITRE III

UNE NOUVELLE VOIE D'ELABORATION DES NANOPARTICULES D'ALUMINIUM : LA SYNTHÈSE EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES



I.	INTRODUCTION.....	111
II.	ETAT DE L'ART SUR LA SYNTHÈSE ET LA STABILISATION DE NANOPARTICULES D'ALUMINIUM.....	112
II.A.	Synthèse par voie physique.....	112
II.A.1.	Principales méthodes de synthèse de nanoparticules d'aluminium par voie physique.....	112
II.A.2.	Electro-explosion de fil.....	115
II.B.	Synthèse par voie chimique.....	119
II.B.1.	Décomposition thermique à partir d'alkyls d'aluminium (R_3Al , R_2AlH)...	121
II.B.2.	Décomposition thermique à partir d'alanes.....	125
II.C.	Fonctionnalisation des nanoparticules d'aluminium.....	129
II.C.1.	Enrobage par une coque inorganique.....	130
II.C.2.	Enrobage organique.....	132
III.	SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES D'ALUMINIUM.....	136
III.A.	Montage et protocole expérimentaux.....	136
III.A.1.	Dispositif de synthèse des particules d'aluminium.....	136
III.A.2.	Sélection et préparation des réactifs.....	137
III.B.	Elaboration de nanoparticules d'aluminium.....	140
III.B.1.	Présentation des techniques de caractérisation.....	142
III.B.2.	Influence de la température	145
III.B.3.	Influence du temps de séjour.....	148
III.B.4.	Influence de l'utilisation d'un catalyseur sur la formation des nanoparticules d'aluminium.....	151
III.B.5.	Conclusion.....	155
IV.	ETUDE DU COMPORTEMENT EN TEMPERATURE DES NANOPARTICULES D'ALUMINIUM.....	156
V.	CONCLUSION.....	161

I. Introduction

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, une des voies d'amélioration des performances des propergols, élément clé de la propulsion d'Ariane V, passe par l'utilisation de nanoparticules d'aluminium en tant qu'agent réducteur.

Ainsi, dans une première partie sera développé l'état de l'art sur les techniques permettant l'obtention de nanoparticules d'aluminium et également leur stabilisation. En ce qui concerne leur synthèse, deux grandes voies existent : la synthèse par voie physique qui consiste à transformer physiquement par apport d'énergie de l'aluminium (sous forme de fil par exemple) et la synthèse par voie chimique qui repose sur la décomposition d'un précurseur d'aluminium par réaction chimique.

Une fois obtenues, il est nécessaire de stabiliser les nanoparticules d'aluminium. Du fait de leur taille, elles ont en effet tendance à s'agglomérer. Par leur nature, elles sont également très réactives vis-à-vis de l'oxygène, de l'humidité et du CO₂ atmosphérique. Pour terminer ce paragraphe, l'accent sera mis sur les méthodes assurant un enrobage des nanoparticules d'aluminium par une coque inorganique et par des composants organiques (molécules organiques et polymères).

La seconde partie de ce chapitre a pour but d'étudier les potentialités des fluides supercritiques pour la synthèse de particules d'aluminium de taille nanométrique. Le développement d'un nouveau dispositif expérimental permettant l'obtention de nanoparticules d'aluminium sera développé. L'étude portera ensuite sur l'analyse de l'influence des paramètres expérimentaux sur la décomposition d'un précurseur d'aluminium et sur les caractéristiques des poudres synthétisées. Enfin, sera présenté le comportement en température des poudres d'aluminium obtenues.

II. Etat de l'art sur la synthèse et la stabilisation de nanoparticules d'aluminium

Deux grandes voies de synthèse de particules d'aluminium se dégagent de l'étude bibliographique :

- la synthèse par voie physique qui consiste à transformer physiquement par apport d'énergie de l'aluminium (sous forme de fil par exemple)
- la synthèse par voie chimique qui repose sur la décomposition d'un précurseur d'aluminium par réaction chimique

Ces deux voies de synthèse vont être développées dans les paragraphes suivants.

II.A. Synthèse par voie physique

II.A.1. Principales méthodes de synthèse de nanoparticules d'aluminium par voie physique

Différentes méthodes de synthèse de nanoparticules d'aluminium par voie physique ont été développées (**Tableau III.1**) :

- La **condensation dans un gaz inerte** consiste à évaporer un fil d'aluminium sous vide poussé
- Le **cryomelting** permet d'obtenir des poudres nanostructurées par condensation d'un gaz métallique dans un milieu cryogénique
- La **génération de nanoparticules par un faisceau d'électrons** consiste à irradier des particules cibles par un faisceau d'électrons généré au sein d'un microscope par exemple
- La **pulvérisation d'une cible** est réalisée par application d'une haute tension continue (2-5kV) entre une cathode (sur laquelle le matériau cible est fixé) et une anode (sur laquelle le substrat est fixé). Il est alors possible d'éjecter de la cible des atomes du matériau à pulvériser sous l'action d'une décharge luminescente (ou plasma) entretenue par ionisation d'un milieu gazeux

- L'utilisation d'une **torche à plasma** permet de former des poudres métalliques au sein d'un plasma (généralement de l'argon) à des températures très élevées (15000°C)
- L'**ablation laser** où une cible d'un matériau donné est irradiée par un faisceau laser focalisé
- L'**électro-explosion de fil** est la méthode la plus couramment utilisée. Pour cette raison, elle sera détaillée dans le paragraphe suivant. Le principal avantage de cette méthode par rapport aux autres techniques d'évaporation repose sur l'énergie électrique appliquée au fil. Celle-ci est directement et totalement convertie en chaleur [103].

L'ensemble de ces techniques, à part l'électro-explosion de fil, est décrit plus en détail dans l'**Annexe 3**.

Tableau III.1 : Comparaison des différentes méthodes de synthèses de nanoparticules d'aluminium par voie physique.

	Nature des poudres obtenues	Taille, contrôle de la distribution en taille	Moyens pour éviter la combustion spontanée et l'agrégation	Taux de productivité, coût, consommation d'énergie, prix précurseur	Références
EVAPORATION	Métal, oxyde	20 - 100 nm	Passivation des nanoparticules par introductions successives d'O ₂	Méthode simple mais rendement faible	[104, 105]
CRYOMELTING	Nombreux métaux	100 nm en moyenne	Récolte dans un solvant (hexane) puis passivation	150 mg / min	[106]
FAISCEAU D'ELECTRONS	Nombreux métaux	2 - 50 nm	-	Observation directe des nanoparticules synthétisées	[107]
TORCHE PLASMA	Nombreux métaux, oxydes	5 - 150 nm, forte distribution en taille	-	Mécanisme de croissance peu clair, impact des conditions opératoires sur la taille et la forme des particules peu étudié	[108]
ABLATION LASER	Nombreux métaux, oxydes, alliages, intermétalliques	10 - plusieurs centaines de nm, forte distribution en taille (grand gradient de température et de concentration)	Récupération des particules sur un support en silicone ou grille MET pour caractérisation	Coût important dû au système laser	[109]
PULVERISATION ELECTRO-EXPLOSION DE FIL	Nombreux métaux, oxydes, nitrures, alliages	-	-	Méthode complexe et onéreuse, adaptée à la formation de films et non de nanoparticules	[110]
	Tout métal sous la forme de fil	Dizaines de nm à µm, polydispersité élevée	Passivation à l'air sec pour Alex®	Productivité élevée (100 g/h), consommation 3 kWh / kg	[111, 112, 103, 113, 114, 115, 116, 117]

II.A.2. Electro-explosion de fil

Lors de l'électro-explosion d'un fil, les particules sont produites par évaporation d'un conducteur métallique fin soumis à un courant important sous atmosphère inerte. Le montage de base permettant l'explosion de fils est donné en **Figure III.1**.

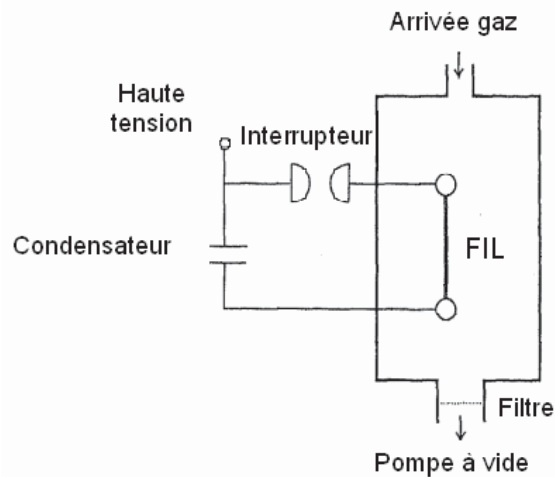


Figure III.1 : Circuit électrique pour l'explosion de fil [117].

Trois étapes interviennent dans cette technique [116, 103] :

- Le condensateur est chargé et le fil est incorporé automatiquement entre les deux contacts électriques.
- L'interrupteur est fermé et le condensateur se décharge. Le pulse de courant est conduit dans le fil situé dans un gaz (inerte ou actif) produisant un échauffement par effet Joule et entraînant l'explosion du fil.
- Le plasma s'expande dans le milieu par l'énorme différence de température et de pression entre le plasma et le gaz ambiant. Le plasma est refroidi lors des collisions avec les molécules de gaz environnantes entraînant la condensation rapide de la vapeur en aérosol de particules.

Le processus est répété après la première explosion. Différents paramètres peuvent être modifiés pour optimiser la taille et la distribution en taille des particules obtenues. Pour obtenir une explosion électrique rapide, l'énergie E introduite dans le fil doit être de l'ordre de grandeur de l'énergie de sublimation du matériau à exploser E_s [103]. Dans ces conditions, le chauffage intervient uniformément et de façon simultanée le long du fil. La taille des particules diminue quand le rapport E/E_s augmente [113].

Ainsi, quand ce rapport est proche de 1, cette méthode présente l'avantage de convertir directement l'énergie électrique en chaleur. En modifiant légèrement ce rapport, il est possible de faire varier la taille des particules de quelques dizaines de nanomètres au micron [103].

Il existe une valeur critique de l'énergie appliquée E_{cr} en dessous de laquelle l'explosion ne peut pas avoir lieu. Pour des énergies croissantes et comprises entre E_{cr} et E_s , le matériau passe d'une phase liquide à une phase gazeuse. Quand $E/E_s > 1-2$, les particules sont ionisées. Une augmentation de ce rapport entraîne une augmentation de la vitesse des ions et de l'expansion du plasma permettant une diminution de la taille des particules [103].

Une faible pression du gaz ambiant permet une grande expansion de volume et donc une faible concentration de particules lors de l'étape de croissance entraînant la formation de particules de taille nanométrique [116, 118]. Enfin, les dimensions du fil ont également une influence sur la taille des particules [112]. Le **Tableau III.2** résume les différents paramètres de ce procédé.

Tableau III.2 : Paramètres intervenant dans le procédé d'électro-explosion de fil.

Circuit	
Capacité	2 - 3 μ F
Tension	10 - 30 kV
Densité de courant	$10^4 - 10^8$ A/cm ²
Fil	
Nature	Diverse
Diamètre	0,2 - 0,5 mm
Longueur	~ 100 mm
Vitesse d'introduction	100 mm/s
Température	~ 10000 K
Vitesse d'expansion	~ 1000 m/s
Gaz	
Nature	Diverse
Pression	~ 0,1 MPa
Energie appliquée	
E/E_s	~ 1 - 2

Le procédé est applicable à tout métal pouvant se présenter sous forme de fil ductile et spécialement aux matériaux hautement réactifs qui ne sont pas facilement obtenus par d'autres méthodes.

Il est également possible de produire toutes sortes de matériaux en contrôlant l'atmosphère de la chambre :

- Métaux : Cu [111, 118, 115, 117], Ag [111], Fe [111, 117], Al [111, 112, 103, 113, 114, 115, 116, 117], W [103], Mo [117], Pb [117], Ti [103, 115]
- Oxydes : Al_2O_3 [119, 117], TiO_2 [119, 117], ZrO_2 [117], SnO_2 [117], NiO [117], PbO [117]
- Nitrures : AlN [112], TiN [117], ZnN [117], Ta_2N [117]

Le rendement de cette technique est de l'ordre de quelques centaines de grammes de poudre par heure. En ce qui concerne l'aluminium, le gaz inerte couramment utilisé est l'argon. La taille moyenne des nanoparticules obtenues par les divers auteurs est de l'ordre de 40-50 nm et peut aller jusqu'à une centaine de nanomètres.

Par ce procédé, le mécanisme de formation des particules est un phénomène encore non élucidé qui dépend de nombreux paramètres comme l'énergie introduite dans le fil, la densité de courant ou encore la pression du gaz ambiant. Ces facteurs interagissent entre eux d'une manière complexe et il est donc difficile de quantifier chacun de leur effet sur les caractéristiques des particules obtenues.

Ce procédé est utilisé industriellement pour la synthèse de nanoparticules d'aluminium commerciales (Alex, Aluminum Explosive TM), poudre servant de référence dans l'ensemble des publications concernant la production de nanoparticules d'aluminium [103, 114]. Ces poudres sont passivées à l'air sec et ont les caractéristiques suivantes (**Figure III.2**) :

- Taille moyenne des particules primaires: 100 nm, sphériques
- Epaisseur de la couche d'oxyde : 3 nm
- Pourcentage massique d'aluminium actif : 90 %
- Etat d'agrégation important
- Taille des agrégats : 2-5 μm

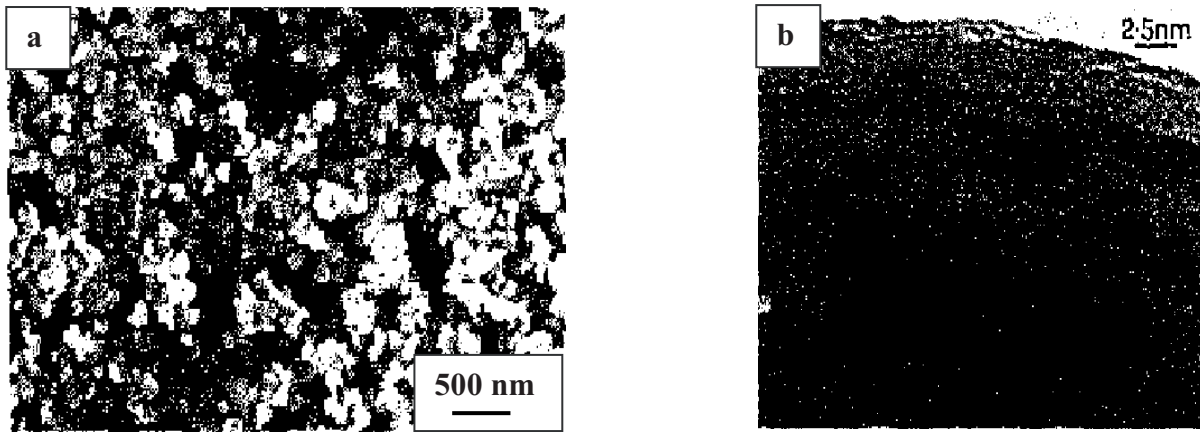


Figure III. 2 : Micrographie MEB des nanopoudres Alex® (a) et coupe transversale d'une particule (b).

Le coût estimé de cette synthèse est de quelques centaines de dollars par kilogramme de poudre pour une consommation d'énergie de l'ordre de 3 à 5 kWh / kg.

Les méthodes de synthèse de particules par voie physique permettent d'obtenir une large gamme de matériaux (métaux, nitrures, oxydes...) par simple variation de la nature du gaz environnant. Les matériaux obtenus sont caractérisés par une forte dispersion en taille, les effets de chacun des paramètres opératoires sur leurs caractéristiques étant généralement difficiles à mettre en évidence. Les poudres obtenues sont généralement fortement agrégées ce qui peut être un problème lorsque l'on souhaite les redisperser dans une matrice polymère par exemple. Enfin, ces techniques nécessitent, dans la plupart des cas, la mise en place d'un dispositif expérimental compliqué et onéreux (pulvérisation magnétron, ablation laser...).

Une alternative aux voies physiques est la synthèse de nanoparticules d'aluminium par voie chimique, c'est-à-dire par décomposition de précurseurs organométalliques. Ce domaine a encore été peu exploré par rapport aux voies physiques en ce qui concerne la synthèse de nanoparticules d'aluminium. Le paragraphe suivant dresse un état de l'art de la synthèse de nanoparticules d'aluminium par voie chimique.

II.B. Synthèse par voie chimique

La synthèse par voie chimique consiste à utiliser un précurseur qui n'est pas sous forme solide (contrairement au paragraphe précédent) et à lui faire subir des transformations chimiques. La réaction de décomposition d'un précurseur d'aluminium peut avoir lieu en phase liquide (méthode citée dans quelques publications) ou en phase gazeuse c'est-à-dire par CVD (Chemical Vapor Deposition, méthode citée dans de nombreuses publications). Elle pourrait également avoir lieu en milieux fluides supercritiques (**Figure III.3**).

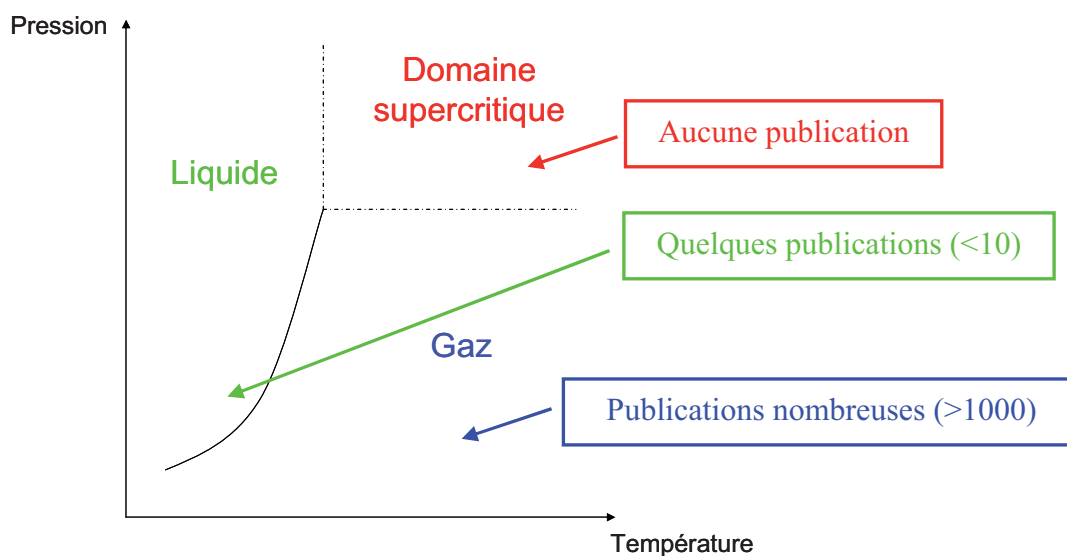


Figure III. 3 : Répartition des publications concernant la synthèse de nanoparticules d'aluminium par voie chimique.

La CVD est principalement dédiée à la préparation de films et est donc couramment utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Bon marché, l'aluminium est alors utilisé pour la métallisation de circuits intégrés car il présente une conductivité importante et une bonne résistance à la corrosion [120]. Par rapport aux techniques d'évaporation ou de pulvérisation, la couverture du substrat est améliorée (il n'y a plus de formation de micro-craquelures et de discontinuités dans le film formé [121]), les températures de déposition sont plus faibles et les dommages causés au film par des radiations ou des décharges sont absentes [120].

Contrairement aux procédés de CVD, les synthèses en phase liquide sont essentiellement dédiées à l'obtention d'aluminium sous forme de particules et non de film. Elles sont généralement réalisées en verrerie sous atmosphère inerte. Quant à la décomposition de précurseur d'aluminium en milieux fluides supercritiques, elle n'a encore jamais été réalisée.

Différents précurseurs à base d'aluminium peuvent être utilisés dans le procédé par voie chimique.

Ils se divisent en deux groupes :

- les précurseurs à base d'alkyls d'aluminium du type AlR_3 , R étant un groupement alkyle
- Les complexes à base d'alane du type $AlH_3.NRR'R''$ avec R, R' et R'' correspondants à différents groupements alkyles

Les précurseurs couramment utilisés sont résumés dans le **Tableau III.3**.

Tableau III.3 : Abréviations et compositions des précurseurs à base d'aluminium utilisés dans les techniques par voie chimique.

Abbréviations	Nom	Formule
Trialkyls Al :		
TMA	Triméthylaluminium	$Al(CH_3)_3$
TiBA	Triisobutylaluminium	$[(CH_3)_2CHCH_2]_3Al$
TEA	Triéthylaluminium	$Al(C_2H_5)_3$
DMAH	Hydruure de diméthylaluminium	$AlH(CH_3)_2$
DIBAH	Hydruure de diisobutylaluminium	$[(CH_3)_2CHCH_2]_2AlH$
Alanes :		
TMAA	Triméthylamine alane	$AlH_3.N(CH_3)_3$
TEAA	Triéthylamine alane	$AlH_3.N(C_2H_5)_3$
DMEAA	Diméthyléthylamine alane	$AlH_3.N(CH_3)_2(C_2H_5)$
TMEDAA	N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine alane (TMEDA)	$AlH_3.(CH_3)_2N(CH_2)_2NMe_2$

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanoparticules d'aluminium en milieux fluides supercritiques, milieux intermédiaires entre les phases liquides et gazeuses. Pour cette raison, nous avons choisi de développer dans le paragraphe suivant les mécanismes qui ont été mis en évidence pour la décomposition des précurseurs d'aluminium en phase liquide ou gazeuse. En effet, les mêmes mécanismes peuvent être attendus en milieux fluides supercritiques, l'apport de la chimie en milieux fluides supercritiques se faisant sur une meilleure solubilité du précurseur par rapport à la CVD, sur les cinétiques de réactions et sur les propriétés thermodynamiques du milieu (sursaturations très importantes).

Dans ce paragraphe, la décomposition thermique est réalisée par simple chauffage d'un substrat (pour la CVD) ou d'une solution de précurseur (pour une réaction en phase liquide).

II.B.1. Décomposition thermique à partir d'alkyls d'aluminium (R_3Al , R_2AlH ...)

II.B.1.a. Triméthylaluminium

Le triméthylaluminium (ou TMA) est un réactif régulièrement utilisé dans la synthèse de films d'aluminium sur des substrats divers. Sa pression de vapeur est de 10^{-3} MPa à 20°C et il se dépose par CVD classique à partir de 350°C [122]. Le triméthylaluminium est présent sous forme de monomère à haute température et faible pression et sous forme de dimère à faible température et forte pression [123].

L'établissement d'un mécanisme de décomposition a été étudié selon différentes méthodes : analyse des gaz émis [124], par XPS couplée à la spectroscopie de pertes d'énergie électronique (EELS) [125], par spectroscopie de masse [126] ou encore par calculs thermodynamiques [123].

Gow [125] a proposé le mécanisme de décomposition présenté en **Figure III.4**. Le TMA s'adsorbe en dimère à faible température (< 30°C). Celui-ci se dissocie en monomère entre 30°C et 130°C. Quand la température augmente, un des groupements méthyle réagit avec un atome d'hydrogène d'un groupement méthyle voisin, libérant ainsi une molécule de méthane. Ceci laisse un groupement $-CH_2$ sur Al ce qui est observé par EELS. Le dernier groupement méthyle réagit avec le groupement $-CH_2$ pour donner du méthane qui se désorbe et un groupement $-CH$ (entre 380°C et 480°C). En augmentant la température, le fragment $-CH$ se décompose pour donner de l'hydrogène qui se désorbe et du carbone qui est incorporé dans le film en croissance.

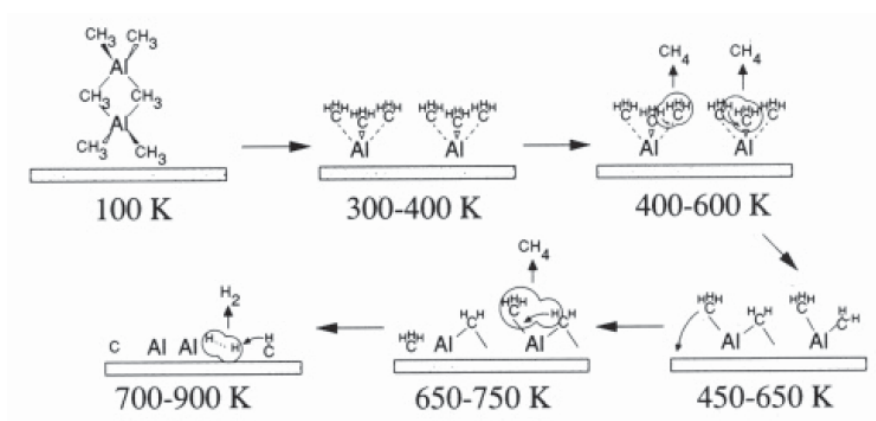
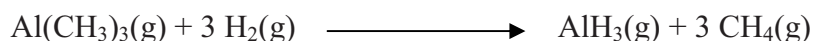


Figure III.4 : Mécanisme de décomposition du triméthylaluminium.

Des calculs thermodynamiques basés sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs ont confirmé ce résultat. Ils permettent de déterminer la nature et les quantités relatives des produits issus de la décomposition du TMA. Il est important de noter que ces calculs ne

tiennent pas compte des limitations cinétiques qui peuvent modifier les rendements des produits obtenus par CVD. Ces données donnent cependant une idée des résultats pouvant être obtenus de façon expérimentale.

La conclusion importante est que la déposition d'aluminium à partir de TMA est toujours accompagnée de fortes concentrations de carbone et/ou de carbure d'aluminium. Pour s'affranchir au maximum de ces impuretés, la transformation en phase homogène de TMA avec H₂ est proposée. Elle forme AlH₃ qui ne peut pas fournir de carbone :



Ces résultats indiquent que le triméthylaluminium n'est pas approprié pour la synthèse de films d'aluminium avec des faibles taux de carbone.

L'utilisation des précurseurs du type triéthylaluminium, Et₃Al, entraîne des taux de croissance faibles du fait de la très faible pression de vapeur de ces réactifs (2,5.10⁻⁶ MPa à 20°C). De plus, leur faible stabilité thermique entraîne une épaisseur et une uniformité de composition peu intéressantes [127].

II.B.1.b. *Triisobutylaluminium*

Le triisobutylaluminium (ou TIBA) (**Figure III.5**), comme le TMA, est un liquide visqueux, légèrement jaune, s'enflammant spontanément à l'air. Il est généralement proposé dilué dans divers solvants du type alcanes (hexane, toluène...).

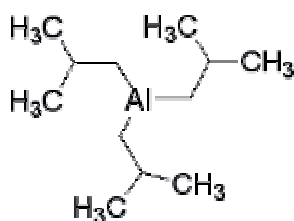


Figure III.5 : Représentation d'une molécule de TIBA.

Le premier succès de croissance d'aluminium métallique a été obtenu par CVD à partir du triisobutylaluminium [120, 121]. Le dispositif expérimental de CVD à partir de TIBA est très similaire à celui utilisé avec les autres précurseurs à base d'aluminium. Les vapeurs de TIBA sont générées par chauffage d'une solution de précurseur et entraînées dans un réacteur à parois froides par un gaz inerte ultra pur (du type argon) [128]. Une précaution particulière doit être prise pour le chauffage du TIBA puisqu'il est connu pour se décomposer très

facilement en hydrure de diisobutylaluminium [129]. La pression de vapeur de ce dernier composé est extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-7} MPa) et n'est donc pas souhaitée pour un procédé CVD.

La température a une grande influence sur la morphologie des films obtenus : c'est à 400°C que les films les plus homogènes sont formés. Un compromis doit donc être trouvé entre le taux de déposition et le taux de carbone incorporé dans le film qui augmentent avec la température.

La nature du substrat joue sur le mécanisme de formation du film [130] :

- sur une surface sans oxygène (du type silicium), les molécules de TIBA se décomposent en libérant des atomes d'aluminium qui peuvent migrer et nucléer pour créer de nouveaux sites pour l'adsorption et la décomposition du TIBA.
- sur un substrat de type silice où de l'oxygène est présent, la nucléation de l'aluminium est inhibée puisque celui-ci réagit avec la surface du substrat pour former une couche d'oxyde d'aluminium. Cette couche bloque les sites d'adsorption et empêche de futures dépositions [131]. Cette barrière à la nucléation sur des surfaces oxydées rend donc possible la CVD ciblée sur des zones sélectionnées [132].

Le procédé de décomposition de TIBA est encore peu compris. Bent [133] a indiqué que le TIBA peut être pyrolysé à 250°C pour déposer des films d'aluminium. Les produits gazeux formés (isobutylène et H_2) ont permis d'établir quelques mécanismes résumés en **Figure III.6** [133]. La réaction dominante entre 180°C et 300°C est l'élimination d'un atome d'hydrogène en position β pour donner du diisobutylaluminium (cas A). Les réactions suivantes qui entraînent la déposition d'un film d'aluminium sans carbone sont peu claires. A des températures supérieures à 300°C , le carbone est incorporé dans le film par une réaction d'élimination du méthyle en position β (cas B). La chimie organométallique du TIBA sur des surfaces en aluminium est très similaire à la chimie en phase gazeuse des alkyls d'aluminium.

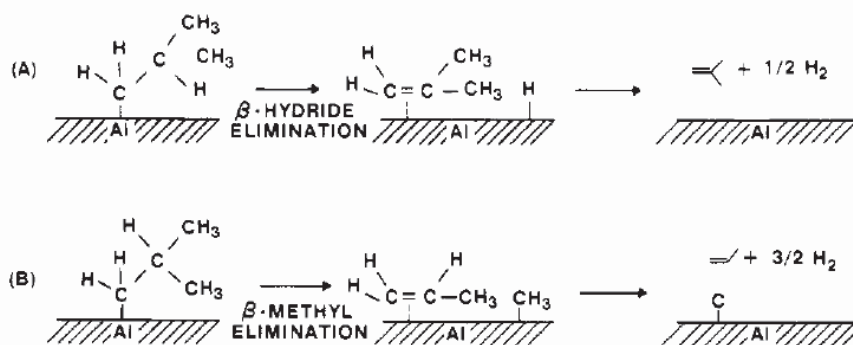


Figure III.6 : Mécanisme de décomposition du TIBA.

Afin de réduire la proportion de carbone incorporée dans le film d'aluminium, des précurseurs possédant des liaisons Al-H peuvent être utilisés [134, 135, 136, 129]. L'hydruure de diméthylaluminium et l'hydruure de diisobutylaluminium en sont les principaux exemples.

II.B.1.c. Hydruure de Diméthylaluminium

L'hydruure de diméthylaluminium (ou DMAH) est utilisé en raison de sa faible température de déposition et de sa pression de vapeur élevée ($2.5 \cdot 10^{-4}$ MPa à 20°C, soit deux fois plus importante que TIBA). Le film déposé peut ainsi croître à des taux de déposition importants.

D'un point de vue microscopique, aucune étude expérimentale détaillée n'a été réalisée pour comprendre le mécanisme de déposition d'aluminium à partir du DMAH. L'utilisation de méthodes basées sur la chimie quantique est également rendue difficile à cause du nombre important de systèmes intervenant dans les réactions de surface (molécules adsorbées, surface du substrat...). Cependant, les développements, ces dix dernières années, de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (ou méthode de la DFT) ont changé cette situation. Il est maintenant plus aisé de traiter les interactions et les réactions entre les molécules et la surface d'un substrat. Ceci donne lieu à de nombreuses propositions de modèles de réactions [137, 138]. Ces modèles diffèrent totalement suivant le type de substrat utilisé (Si, Al...).

D'un point de vue expérimental [139, 140, 141], le procédé consiste à introduire dans la chambre de déposition des vapeurs de précurseur (provenant d'une solution de précurseur chauffé à 50°C à pression réduite) en présence d'un gaz vecteur (généralement H₂). Les conditions de déposition sont définies par la température du substrat (de 180 à 315°C), la pression au sein de la chambre ($6 \cdot 10^{-5}$ MPa à 10^{-6} MPa) et le débit du gaz vecteur (100 à 500 cm³.min⁻¹). Le taux de déposition augmente avec la température jusqu'à ce qu'une valeur limite soit atteinte (vers 250°C) et à partir de laquelle la cinétique est limitée par le transport de matière à la surface du substrat. Le taux de déposition maximum obtenu est de 1160 nm.min⁻¹ à 350°C pour un débit de gaz vecteur minimum. La quantité d'H₂ introduite dans la chambre a également une influence puisque l'hydrogène intervient directement dans le mécanisme de décomposition du DMAH.

Enfin, selon les substrats, la croissance du film n'est pas la même. Le paramètre prépondérant est la chimisorption du DMAH à la surface du substrat. Par exemple, le DMAH, électrophile, s'adsorbera facilement à la surface des métaux qui ont généralement une grande densité électronique.

Pour obtenir un précurseur optimal, il est possible de s'affranchir du principal inconvénient du DMAH, sa forte viscosité qui cause des difficultés pour le bullage du DMAH par H₂, en le mélangeant au TMA (viscosité plus faible et plus forte pression de vapeur) [142]. La vapeur de précurseur formée contient un nouveau composé moléculaire situé entre un monomère DMAH et un monomère TMA dont la structure est révélée par spectroscopie de masse. Les niveaux de contamination obtenus (en terme de pourcentages de carbone et d'oxygène) correspondent à ceux obtenus avec le DMAH comme précurseur seul.

II.B.1.d. Hydrure de Diisobutylaluminium

Une alternative intéressante réside dans l'utilisation de l'hydrure de diisobutylaluminium (ou DIBAH) qui possède une relativement faible température de disproportionation (140°C). L'ajout d'un catalyseur diminue cette température et augmente de façon significative la sélectivité de la déposition métallique. Durant la réaction de thermolyse, le catalyseur (généralement l'isopropoxyde de titane) agit comme un donneur d'électron. Il stabilise la disproportionation du précurseur au stade de l'hydrure d'aluminium. En fin de réaction, le catalyseur est réduit en métal et se co-dépose avec l'aluminium [143].

Dans l'ensemble, les précurseurs d'aluminium à base d'alkyls d'aluminium entraînent la contamination du film formé par du carbone et/ou du carbure d'aluminium en raison des liaisons Al-C. Ce sont généralement des liquides visqueux et fortement réactifs ce qui rend difficile leur utilisation. Un second type de précurseur, les complexes à base d'alane AlH₃, permettent de s'affranchir totalement des liaisons aluminium-carbone pouvant être responsables de l'incorporation de carbone dans les films synthétisés. Leur utilisation est présentée dans le paragraphe II.B.2.

II.B.2. Décomposition thermique à partir d'alanes

Les complexes à base d'alane (AlH₃) et d'amine tertiaire (du type AlH₃.NRR'R'') ont été utilisés pour la déposition de l'aluminium depuis une vingtaine d'années [144, 129, 145, 136, 134, 135]. Ils présentent l'avantage de ne pas contenir d'atome de carbone directement lié à l'atome d'aluminium. De plus, l'amine tertiaire est stable thermiquement dans des conditions classiques de CVD et n'est donc pas source de contamination potentielle. Ces composés réduisent également l'incorporation d'oxygène dans les couches en croissance puisqu'ils forment des espèces non volatiles lors de réactions avec des traces d'eau ou

d'oxygène ce qui n'est pas le cas des trialkylaluminium qui entraînent l'apparition de composés volatils du type $(R_2AlOR)_n$. Ils offrent en général une déposition à faible température à cause de la faible liaison donneur/accepteur entre Al et N.

II.B.1a. Triméthylamine alane

Le triméthylamine alane (ou TMAA) est un solide blanc d'une pression de vapeur de l'ordre de 10^{-4} MPa à température ambiante. Des dépositions de films d'aluminium très purs ont été réalisées sur des substrats à base de silice dès 150°C pour des pressions de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-7}$ MPa à $2 \cdot 10^{-5}$ MPa [129, 134, 136].

La rugosité des films peut être améliorée par pré-traitement du substrat avant déposition à l'aide de $TiCl_4$. Des films homogènes d'aluminium sont obtenus dès 90°C probablement grâce à l'activation de la déposition par $TiCl_4$ (celui-ci favoriserait la formation d'une monocouche de TiO_2 à partir des liaisons hydroxyde de surface) [129]. Seul l'aluminium est présent en spectroscopie Auger après décapage des composés organiques résiduels et de la couche d'oxyde superficielle [129, 136].

Ce précurseur a également été utilisé pour la synthèse de nanoparticules d'aluminium proprement dites. La décomposition du TMAA catalysée par l'isopropoxyde de titane a été réalisée en boîte à gant et à température ambiante [146, 147]. Réaliser la décomposition en solution directement après synthèse du précurseur [146] permet en théorie d'obtenir des nanoparticules vierges de tout oxyde (des caractérisations pouvant corroborer cette hypothèse n'ont cependant pas été réalisées). Augmenter la concentration de catalyseur permet de diminuer la taille des particules ce qui indique que le catalyseur a un effet sur la nucléation des nanoparticules (de 130 nm pour un rapport massique de Ti par rapport à Al égal à 0.25 % à 100 nm pour un rapport de 2.2 % à 110°C). Le catalyseur affecte également la cinétique de formation des nanoparticules puisque celle-ci est considérablement ralentie sans catalyseur [147].

Enfin, la synthèse du TMAA et de tout autre précurseur à base d'alane est fastidieuse et d'un rendement faible. Ils sont également caractérisés par une faible stabilité thermique. Ainsi, TMAA se décompose à température ambiante pour former de la triméthylamine, AlH_3 solide, H_2 et Al. Il réagit violemment avec l'eau et se décompose lentement à l'air.

II.B.1.b. Triéthylamine alane

Il est possible d'obtenir de nouveaux précurseurs en faisant varier la nature des groupements R, R' et R'' du système $\text{AlH}_3.\text{NRR}'\text{R}''$. Le triéthylamine alane $\text{AlH}_3.\text{NEt}_3$ (ou TEAA) est un liquide d'une pression de vapeur de l'ordre de 6.10^{-5} MPa à température ambiante. Sa plus faible pression de vapeur par rapport au TMAA entraîne des taux de déposition plus faibles mais la morphologie des films obtenus est similaire avec des pressions et des températures identiques [135]. Tout comme avec le TMAA, les produits issus de la décomposition du TEAA (H_2 et l'amine) se désorbent du film d'aluminium en croissance à faible température.

La synthèse de nanoparticules d'aluminium a été réalisée à partir du TEAA [148]. Celui-ci est obtenu dans l'heptane purifié par modification de la procédure décrite pour synthétiser le diméthyléthylalane [149]. En contrôlant la concentration initiale de catalyseur (isopropoxyde de titane), il est possible de limiter les sites de nucléation et donc d'obtenir des tailles de particules contrôlées de l'ordre de 50 à 500 nm. Dès l'ajout de catalyseur, un fort dégagement gazeux et un précipité brun apparaissent. Au bout de 10 min, les parois du ballon se recouvrent d'un miroir métallique. Un précipité noir se forme alors. Au bout d'1h, lorsque la production de gaz stoppe, la poudre est récupérée par décantations successives. La microscopie électronique à balayage révèle des particules très agrégées (**Figure III.7**). Une telle agrégation a déjà été reportée dans la littérature [150, 151].

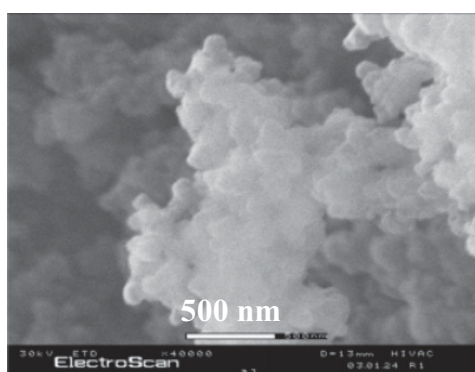


Figure III.7 : Micrographie par microscopie électronique à balayage de particules d'aluminium obtenues par décomposition de triéthylamine alane.

II.B.4.c. Diméthyléthylamine alane et autres

Le diméthyléthylamine alane ($\text{AlH}_3.\text{NMe}_2\text{Et}$) (ou DMEAA) est caractérisé par une forte pression de vapeur (2.10^{-4} MPa à température ambiante) ce qui en fait un bon

candidat pour la déposition en phase vapeur de l'aluminium [152]. Sa durée de vie, comme la majorité des composés $\text{AlH}_3 \cdot \text{NRR}'\text{R}''$, est cependant limitée : il a tendance à se dissocier même à température ambiante pour donner du diméthyléthylamine, AlH_3 et un précipité d'aluminium [149].

Un accroissement du caractère électron/donneur de l'amine peut augmenter la stabilité du complexe alane-amine. Dans ce but, le tétraméthyléthylènediamine alane (1 : 1 par RMN ^1H) a été synthétisé. Il est obtenu par le remplacement du ligand de diméthyléthylamine alane (DMEAA) par N,N,N',N'-tetraméthylethylènediamine (TMEDA).

Ce solide blanc, non pyrophorique, possède une forte pression de vapeur ($2 \cdot 10^{-4}$ MPa à 100°C). Contrairement aux autres complexes $\text{AlH}_3 \cdot \text{NRR}'\text{R}''$, il ne montre pas de tendance à la décomposition au bout d'une période de 24 h à 130°C .

Sa déposition a été réalisée sur un substrat en TiN/Si pour des températures variant entre 140°C et 250°C et une pression de 133 Pa. Le taux de déposition maximum est de $140 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ à 210°C pour une énergie d'activation de $58.6 \pm 7 \text{ kJ/mol}$ ce qui est plus important que pour le DMEAA (41.9 kJ/mol). Cette différence est probablement due à la stabilité thermique élevée du TMEDAA grâce aux plus fortes liaisons Al-N.

Dans l'ensemble, les précurseurs d'aluminium à base d'alanes sont des solides, très peu stables et difficiles à synthétiser. De plus, le rendement de ces synthèses est faible. Afin d'activer la décomposition du précurseur d'aluminium, il est possible de faire varier la source d'énergie apportée. Le détail de l'ensemble de ces techniques est présenté en **Annexe 4**.

Ainsi, des films à base d'aluminium métallique ont été obtenus par **CVD assistée par laser** (laser excimer ArF, $\lambda = 193 \text{ nm}$ [153], XeCl, $\lambda = 308 \text{ nm}$ [154], KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$ [155, 154], laser Argon ion [145, 156, 157], Copper bromide vapor laser, $\lambda = 510$ et 578 nm [170])

L'utilisation d'un plasma permet d'activer une nucléation uniforme des particules d'aluminium à partir de diméthylamine alane [159] et entraîne la formation de films possédant une surface régulière par rapport aux procédés de CVD conventionnelle.

Enfin, il est possible de réaliser la décomposition d'un précurseur d'aluminium par **action d'un faisceau d'électrons** généré au sein d'un microscope électronique en transmission haute résolution (METHR) [160].

Une fois les nanoparticules d'aluminium synthétisées, il est nécessaire d'envisager leur fonctionnalisation pour les passiver et éviter leur agrégation.

II.C. Fonctionnalisation des nanoparticules d'aluminium

Directement après synthèse, il est nécessaire de stabiliser les nanoparticules d'aluminium afin d'éviter leur agrégation et la formation d'une couche d'alumine. Cette couche d'oxyde a généralement une épaisseur comprise entre 2 et 5 nm et le pourcentage d'oxyde augmente avec la réduction de la taille des particules. Ainsi, pour une nanoparticule d'aluminium de 30 nm de diamètre, la moitié de sa masse est occupée par l'oxyde d'aluminium. La **Figure III.8** reporte la composition obtenue par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X de particules d'aluminium enrobées d'une couche d'alumine Al_2O_3 , Al^{3+} étant caractéristique de la présence d'alumine [161].

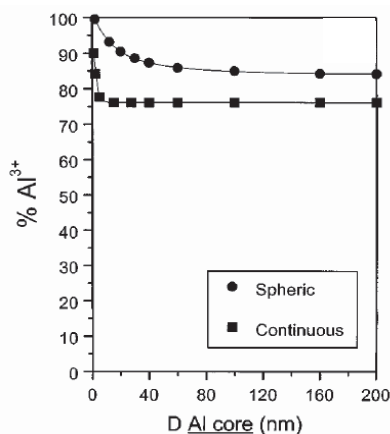


Figure III.8 : Pourcentage d' Al^{3+} pour une couche d' Al_2O_3 de 4 nm en fonction de la taille du noyau en aluminium métallique de la particule pour des particules sphériques isolées (•) et pour un film d'aluminium (■).

Cet oxyde ne contribue pas aux propriétés énergétiques de l'aluminium métallique et est généralement considéré comme un 'poids mort' dont la réduction ou même l'élimination améliorerait de façon évidente les propriétés du matériau énergétique.

Une approche consiste à enrober l'aluminium avec d'autres métaux. Contrairement à l'alumine, ces enrobages peuvent contribuer à la réactivité de l'aluminium à haute température. Une fonctionnalisation par différents agents organiques et polymères a également été reportée dans la littérature. Ces différentes techniques vont être développées dans les paragraphes suivants.

II.C.1. Enrobage par une coque inorganique

Suite à la formation de nanoparticules d'aluminium par décomposition d'un complexe à base d'alane dans l'heptane (voie liquide), catalysée par l'isopropoxyde de titane, Foley [148] a proposé d'utiliser le caractère fortement réducteur de l'aluminium pour décomposer à la surface des nanoparticules formées des précurseurs métalliques du type acétylacétonate de palladium ($\text{Pd}(\text{acac})_2$), acétylacétonate d'argent ($\text{Ag}(\text{acac})$), diméthylsulfure de chlorure d'or (AuCl.SMe_2) et acétylacétonate de nickel ($\text{Ni}(\text{acac})_2$).

La microscopie électronique à balayage révèle des particules d'une taille d'environ 150 nm et fortement agrégées (**Figure III.9**).

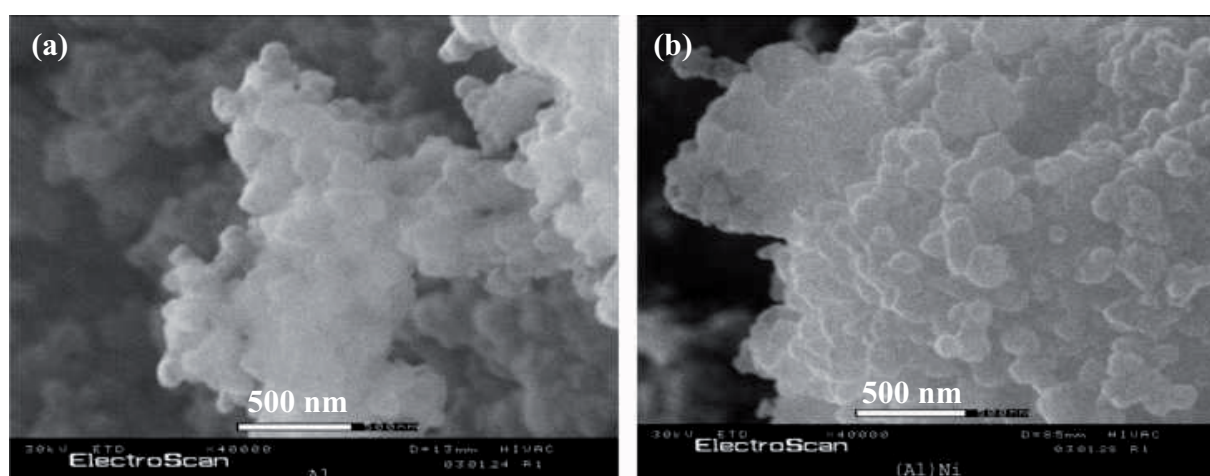


Figure III.9 : Micrographies MEB de particules d'aluminium (a) et enrobées de nickel (b).

Des analyses thermogravimétriques sous air ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur la composition et la réactivité des particules enrobées par rapport aux particules non enrobées. Les résultats sont donnés en **Figure III.10**.

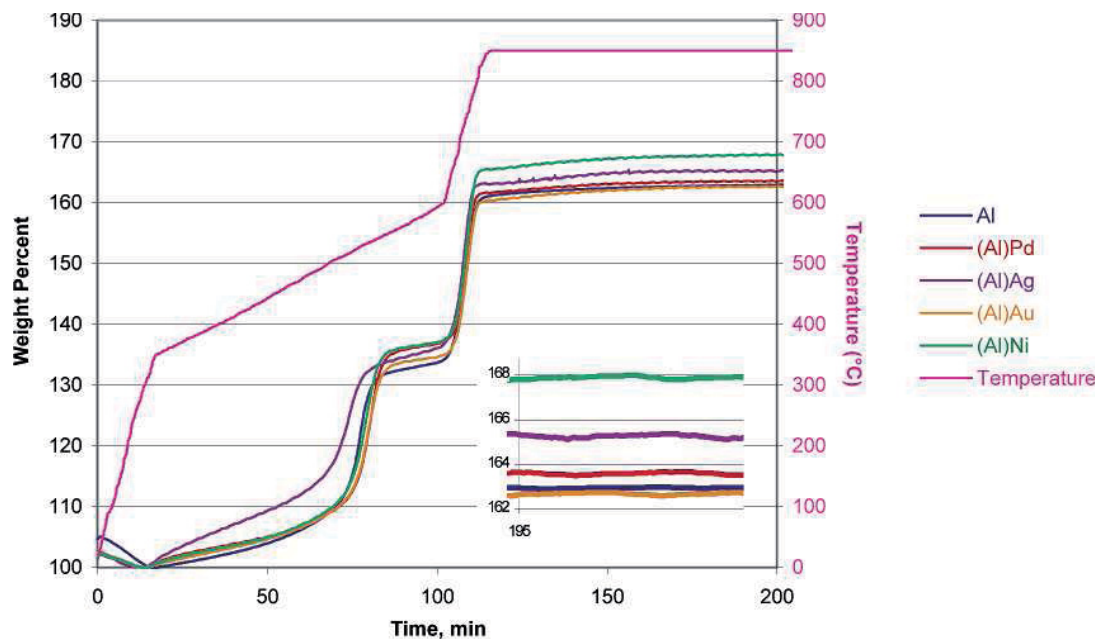


Figure III.10 : Analyses thermogravimétriques de particules d'aluminium enrobées sous air.

Dans un premier temps, les échantillons perdent jusqu'à 5% de leur poids par évaporation des espèces adsorbées comme l'eau ou les composés organiques. A partir de 350°C, les échantillons gagnent en masse jusqu'à atteindre un palier vers 550°C. Ceci correspond à la formation d'une **couche d'oxyde** (première oxydation) qui produit une barrière cinétique à un gain de masse supplémentaire. A partir de 700°C, le taux d'oxydation augmente fortement (seconde oxydation). Quelques différences sont à noter entre les différents enrobages. Le composite Al/Ag a le gain de masse le plus important lors de l'étape de première oxydation et se comporte ensuite comme les autres composés. Les composites Al/Ni et Al/Pd ont tous deux une première oxydation comparable aux nanoparticules d'aluminium seules et Al/Ni présente le gain total en masse le plus important.

Une analyse de la composition des particules a été réalisée à partir des données d'ATG et d'ICP. La réduction de la quantité d'oxyde entraîne des taux importants d'aluminium actif (aluminium métallique), indiquant que l'enrobage par les différents métaux utilisés contribue à la passivation de l'aluminium. Pour des enrobages à base de Pd, Au et Ag, la quantité d'oxyde d'aluminium est réduite de 4% par rapport à l'échantillon non enrobé. Cette réduction est de l'ordre de 7% pour un enrobage à base de nickel alors que la quantité de nickel déposée à la surface de l'aluminium est faible par rapport aux autres dépôts. Cette observation n'a pas d'explication à l'heure actuelle.

Un autre type d'enrobage de particules d'aluminium à base de carbone a été proposé par Ermoline [162] par la formation d'un microarc électrique dans un milieu constitué de gaz naturel.

II.C.2. Enrobage organique

II.C.2.a. Fonctionnalisation des nanoparticules d'aluminium par des molécules organiques

Les enrobages de particules d'aluminium de type organique peuvent être formés d'acides carboxyliques. Jouet [146] propose ainsi d'utiliser des acides carboxyliques fluorés afin d'inhiber l'oxydation des nanoparticules formées mais également de permettre leur dispersion dans des solvants ou des matrices polymères. Ceux-ci sont déjà utilisés pour stabiliser par exemple la formation de nanoparticules d'argent [163].

Une solution d'acide carboxylique ($C_{13}F_{27}COOH$, $C_8F_{19}COOH$ ou $C_{10}F_{21}COOH$) dans le diéthyléther est ajoutée lors de la réaction de décomposition du triméthylamine alane catalysée par l'isopropoxyde de titane. Cependant, les composites présentent des faibles taux d'aluminium actif (15% pour l'enrobage à partir de $C_{13}F_{27}COOH$).

Plus récemment, une amélioration de ces résultats a été réalisée avec l'utilisation d'un précurseur, le méthylpyrrolidine alane, $H_3Al.NMePyr$, et d'un catalyseur, le tétrachlorure de titane $TiCl_4$. L'acide perfluorotétradécanoïque $C_{13}F_{27}COOH$ est utilisé comme agent enrobant. Des particules de 20 à 200 nm de diamètre ont été obtenues avec un pourcentage d'aluminium actif plus important et égal à 33%.

La fonctionnalisation de la surface de particules d'aluminium peut également être réalisée avec des aldéhydes [164] ou de l'acide formique [165].

Kwon [166, 167] a proposé de passiver les nanoparticules d'aluminium formées par électro-explosion de fil par de l'acide stéarique, de l'acide oléique ou de la nitrocellulose en solution dans l'éthanol ou le kérosène. Mais dans l'ensemble, l'enrobage par ces agents organiques ne se révèle pas réellement efficace. En effet, la couche organique formée est perméable à l'oxygène et entraîne la formation d'une couche d'oxyde.

II.C.3.b. Incorporation dans une matrice polymère

Une méthode complète et efficace de synthèse de nanoparticules d'aluminium et de leur stabilisation a été proposée par Pivkina [4]. Les nanoparticules métalliques stabilisées dans une matrice polymère sont obtenues par co-condensation sous vide de vapeurs métalliques et d'un précurseur de monomère qui est ensuite polymérisé.

Dans la zone d'évaporation du précurseur, le paracyclophane est pyrolysé à 650°C entraînant la formation de biradicaux de paraxylylène (monomère). Ces molécules se déposent sans polymériser sur un substrat froid. Les atomes d'aluminium évaporés à partir d'une source se condensent sur ce substrat avec le monomère. Celui-ci est ensuite polymérisé par chauffage à température ambiante pour former un nanocomposite à base de nanoparticules d'aluminium et de poly(*para*-xylylène).

Plus la quantité d'aluminium incorporé diminue, plus la taille des nanoparticules formées est grande et plus la proportion de particules d'alumine (corundum) (50 nm) est importante (**Figure III.11**). Dans le cas idéal où 12% massique d'aluminium est incorporé (cas a), les nanoparticules formées ont une taille moyenne de 10 nm et aucune trace d'oxyde n'est présente.

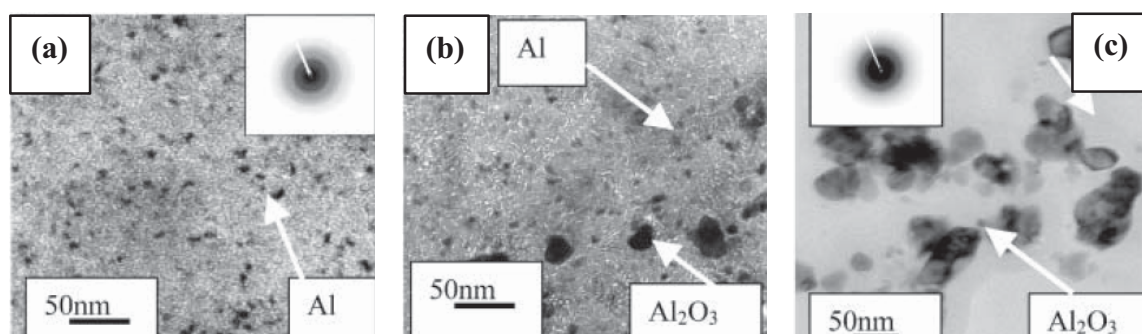


Figure III.11 : Images MET de nanocomposites avec différents pourcentages massiques d'aluminium : (a) 12%, (b) 10% et (c) 8%.

La structure du nanocomposite définit son comportement en oxydation. En effet, dans le nanocomposite de type (a), où aucune trace d'oxyde n'est présente, la distance entre les particules est suffisamment faible (50 nm) pour que des échanges d'électrons entre les nanoparticules aient lieu. Un champ électrique se forme alors et empêche la migration des ions O^{2-} vers les particules métalliques. Pour l'échantillon (c), la distance entre les particules est trop importante et l'oxydation a lieu.

Guo [168] vient de proposer une méthode pour la synthèse de nanocomposites à base de nanoparticules d'aluminium et de poly(butadiène hydroxytéléchélique) ou PBHT. Ce polymère, par sa faible température de transition vitreuse, sa faible viscosité et son fort taux de combustion, est couramment utilisé comme liant dans les propergols. Des atomes d'aluminium, formés par induction laser, sont refroidis par leurs collisions avec le gaz environnant (Ar). Les nanoparticules métalliques produites sont alors dirigées vers un substrat recouvert de PBHT. La structure du nanocomposite est du type cœur/écorce avec des nanoparticules de tailles comprises entre 30 et 100 nm (**Figure III.12**). L'analyse par spectroscopie infrarouge confirme la présence de polymère en surface des nanoparticules.

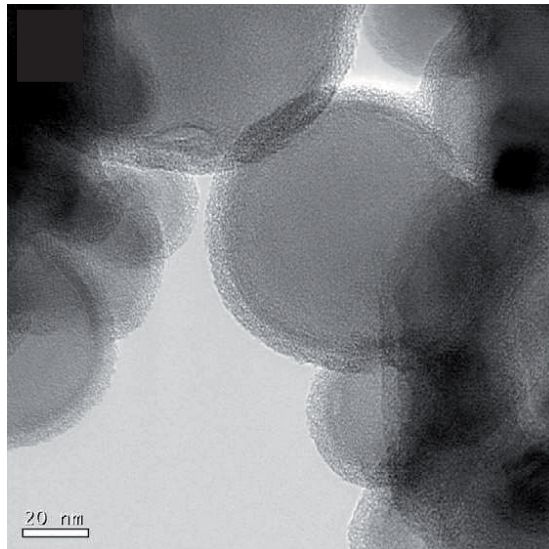


Figure III.12 : Images MET de nanoparticules d'aluminium enrobées de PBHT.

Au lieu d'enrober les clusters de particules par un polymère, Dubois [169] a proposé de réaliser une polymérisation à partir de la surface des particules d'aluminium et d'obtenir ainsi un enrobage uniforme. Les particules métalliques utilisées ici sont commerciales et d'un diamètre de 43 nm ou 120 nm et avec une couche d'oxyde de 2.5 nm. Des enrobages de PE et de PP, tous deux des thermoplastiques, sont obtenus par polymérisation du type Ziegler-Natta. Dans un premier temps, le catalyseur de la polymérisation, $TiCl_4$, est greffé à la surface des particules métalliques grâce aux groupements $-OH$ de surface. Une fois l'amorceur de la polymérisation (triéthylaluminium) et le monomère (gazeux) introduits, la polymérisation débute.

Un autre type d'enrobage a été réalisé avec des polyuréthanes. Ces polymères entrent en effet dans la composition de nombreux propergols. Cette méthode utilise encore les groupements hydroxyyles situés en surface des nanoparticules d'aluminium.

Malgré un enrobage non homogène, l'enrobage à base de PE permet de réduire la dégradation des particules dans des conditions de vieillissement accéléré ($60^\circ C$ et 100% d'humidité). Cette équipe a également synthétisé des nanocomposites à base de nanoparticules d'aluminium et de polymère énergétique à base d'ions azoture N_3^- et étudié leur comportement mécanique [170].

Comme nous venons de le voir dans l'étude bibliographique, deux grandes voies de synthèse des nanoparticules d'aluminium existent :

- La **voie physique** qui consiste à transformer physiquement par apport d'énergie de l'aluminium (sous forme de fil par exemple). Parmi la voie physique, l'électro-

explosion de fil est la méthode la plus couramment utilisée. Le principal avantage de cette méthode par rapport aux autres techniques d'évaporation repose sur sa simplicité de mise en œuvre et sur sa consommation énergétique optimisée. En effet, l'énergie appliquée au fil est directement et totalement convertie en chaleur.

- La **voie chimique** qui repose sur la décomposition d'un précurseur d'aluminium par réaction chimique. Cette technique est essentiellement utilisée pour la CVD de l'aluminium. Pour l'optimisation de cette technique, les mécanismes de décomposition de nombreux précurseurs ont été étudiés. Les précurseurs à base d'alkyls d'aluminium s'avèrent être responsables de l'incorporation de carbone et/ou de carbure d'aluminium dans les films en formation. Les précurseurs à base d'alane AlH_3 sont des solides, peu stables. Leur synthèse est de plus délicate à réaliser et de faible rendement.

Quelques publications relatent l'utilisation des précurseurs d'aluminium lors de synthèses par voie liquide. Aucun résultat n'a été publié à ce jour sur la synthèse de nanoparticules d'aluminium par décomposition de précurseurs métalliques en milieux fluides supercritiques.

Une fois synthétisées, les particules d'aluminium doivent être protégées par un enrobage adapté. Celui-ci peut être de nature inorganique ou organique. L'enrobage inorganique utilise le caractère fortement réducteur de l'aluminium pour décomposer un précurseur métallique (Ni, Ag, Pd, Au) à la surface des particules mais ne permet pas de réduire l'agrégation des particules et l'optimisation du pourcentage d'aluminium métallique.

L'enrobage organique peut être réalisé à l'aide d'acides carboxyliques fluorés ou des acides oléique et stéarique par exemple. Cependant, cette technique ne permet pas de s'affranchir de l'oxydation des particules et d'obtenir un pourcentage d'aluminium métallique satisfaisant. Il est également possible d'incorporer les particules d'aluminium après synthèse dans une matrice polymère.

Les mécanismes de décomposition des précurseurs métalliques précédemment exposés peuvent être attendus en milieux fluides supercritiques, l'apport de la chimie en milieux fluides supercritiques se faisant sur une meilleure solubilité du précurseur par rapport à la CVD, sur les cinétiques de réactions et sur les propriétés thermodynamiques du milieu (sursaturations très importantes). C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant d'étudier la synthèse de particules d'aluminium en milieux fluides supercritiques et de montrer les apports des fluides supercritiques dans la synthèse de particules d'aluminium. Ce point va être développé dans le paragraphe suivant.

III. Synthèse des nanoparticules d'aluminium

L'objet de ce travail est d'étudier l'incorporation de nanoparticules d'aluminium au sein d'une matrice polymère du type PBHT pour des applications propergol. L'étude bibliographique a montré, qu'à ce jour, la synthèse de nanoparticules d'aluminium n'a pas encore été reportée en milieux fluides supercritiques. Dans ces conditions, la première étape de l'incorporation de nanoparticules d'aluminium dans une matrice de PBHT repose sur la détermination des conditions de synthèse des nanoparticules d'aluminium.

III.A. Montage et protocole expérimentaux

Dans ce paragraphe vont être détaillés les montage et protocole expérimentaux permettant la synthèse de nanoparticules d'aluminium ainsi que la présentation des différents réactifs utilisés.

III.A.1. Dispositif de synthèse des particules d'aluminium

Un montage expérimental propre à la synthèse de nanoparticules d'aluminium a été développé au cours de ce travail de thèse (**Figure III.13**). L'aluminium ayant une très forte affinité avec l'oxygène, la synthèse de nanoparticules d'aluminium métallique exige des manipulations sous atmosphère inerte.

Pour prendre en compte ces nécessités, au réacteur fermé de 25 cm³ (1) dans lequel se déroule la réaction sont connectées deux vannes : la première, vanne à Boisseau (2) permet d'injecter les réactifs à l'aide d'une longue aiguille au sein du réacteur. Fermée, elle supporte une pression de 35 MPa. Les réactifs sont injectés dans la vanne à Boisseau par l'intermédiaire d'un septum (2a). La seconde vanne, vanne (6), permet de connecter le réacteur au système de contrôle de l'atmosphère pour éviter les impuretés (eau, oxygène...), les systèmes utilisés étant extrêmement réactifs à l'air. Une pompe à vide est utilisée pour éliminer toutes les impuretés présentes dans le montage. Le vide est réalisé par l'intermédiaire d'un piège à solvant (8) plongé dans de l'azote liquide (9). Son rôle est de protéger la pompe en condensant les impuretés. A cette mise sous vide est couplée l'introduction de gaz inerte pur (Argon, 99,99) dans le montage. Une rampe double (7) permet de connecter le montage expérimental soit à la mise sous vide, soit à la bouteille d'argon.

Des cycles vide/argon à une température de 200°C sont réalisés avant chaque expérience. La pression dans le réacteur est contrôlée par un capteur de pression (3) et la température dans le réacteur par un thermocouple de type K (4). Un disque de rupture taré à 40 MPa assure le rôle de soupape de sécurité (5). Enfin, le réacteur est porté à température de réaction à l'aide d'un enroulement chauffant.

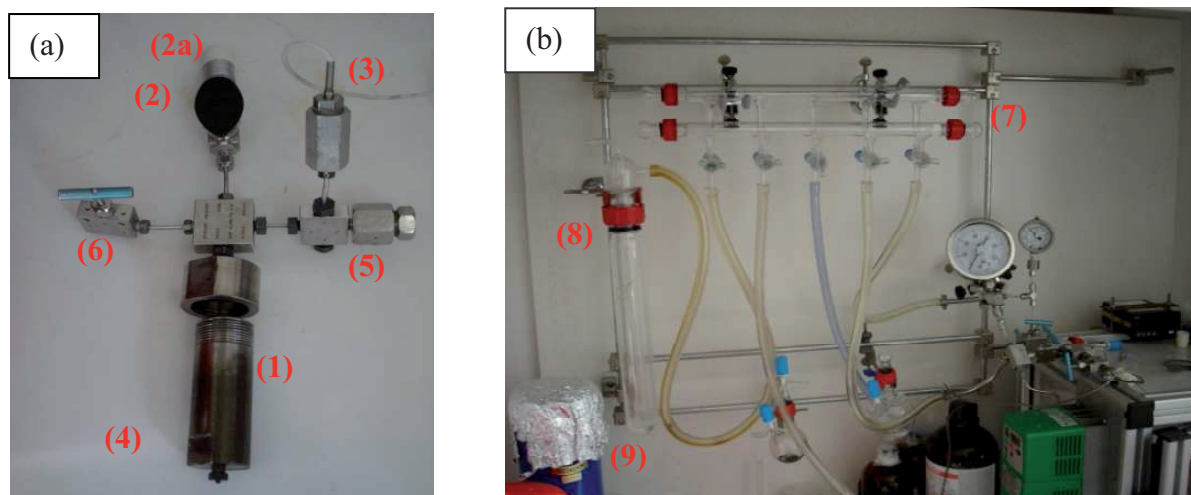


Figure III.13 : Photographie du réacteur (a) et du dispositif de contrôle de l'atmosphère (b) du montage expérimental permettant la synthèse de nanoparticules d'aluminium :
(1) Réacteur, (2) Vanne à Boisseau, (2a) Septum, (3) Capteur de pression, (4) Thermocouple, (5) Disque de rupture, (6) Vanne, (7) Rampe, (8) Piège à solvant et (9) Azote liquide.

Ce montage et ce protocole de nettoyage ont été testés par l'introduction d'une solution de triméthylaluminium dans l'hexane dans le réacteur. Celle-ci a été retrouvée intacte après plusieurs heures à température et pression ambiantes. Ceci a permis de valider et de retenir ce montage et ce protocole de nettoyage qui ont été utilisés dans l'ensemble des synthèses de nanoparticules d'aluminium.

III.A.2 Sélection et préparation des réactifs

Lors de la synthèse de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques, la première étape concerne le choix du couple précurseur métallique/solvant.

III.A.2.a. Choix des précurseurs organométalliques

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, trois types de précurseurs organométalliques existent pour la synthèse de nanoparticules d'aluminium :

- Les trialkylaluminiums, du type AlR_3 .

Des essais préliminaires ont été réalisés sur le triméthylaluminium (TMA) et le triéthylaluminium (TEA). Ils se sont avérés favoriser la formation de carbure d'aluminium et d'oxyde d'aluminium comme décrit dans la littérature.

- Les complexes à base d'alanes, du type $AlH_3 \cdot NRR'R''$.

Relativement instables et obtenus par des voies de synthèse fastidieuse, ils n'ont pas été retenus dans le cadre de cette étude.

- Les hydrures de dialkylaluminium, du type $AlHR_2$.

Présentant moins de liaisons Al-C que les trialkylaluminiums (ce qui peut limiter la formation de carbure d'aluminium), **l'hydrure de diisobutylaluminium** a été utilisé dans ce travail de thèse. Il est commercialisé par Alfa Aesar® sous la forme d'une solution dans l'hexane à 1M.

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, un catalyseur peut être utilisé afin de réduire la température de décomposition du précurseur métallique. Etant largement utilisé dans la synthèse de nanoparticules d'aluminium, **l'isopropoxyde de titane ($Ti(OiPr)_4$, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)** a été choisi pour cette étude.

III.A.2.b. Choix du milieu réactionnel

L'hydrure de diisobutylaluminium étant en solution dans l'**hexane**, c'est ce solvant qui a été choisi comme milieu supercritique. Ses coordonnées critiques sont reportées sur le diagramme de phase suivant (**Figure III.14**).

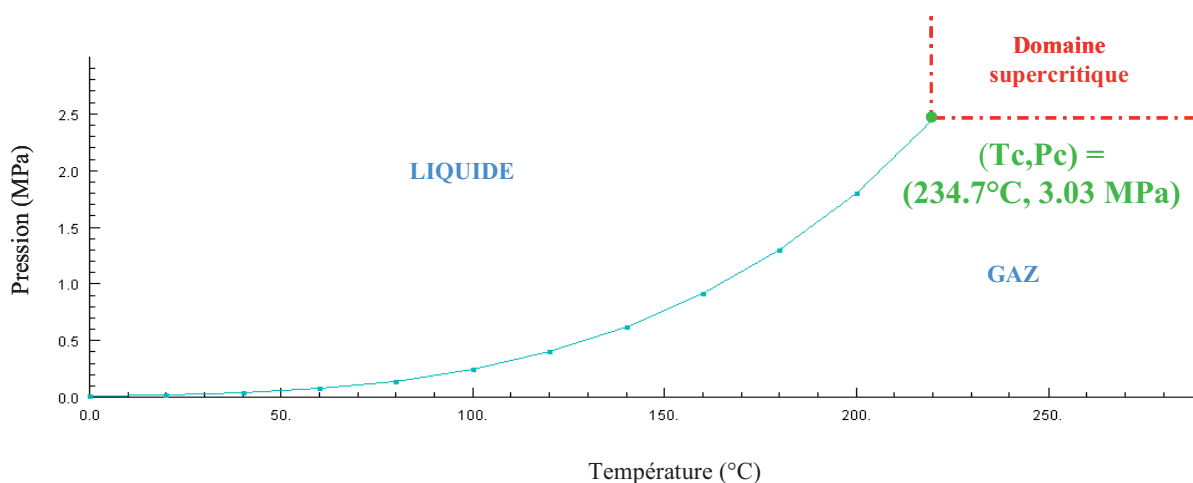


Figure III.14 : Diagramme pression / température de l'hexane.

La synthèse en réacteur fermé consiste à introduire dans le réacteur un volume réactionnel calculé en fonction des conditions de température et de pression voulant être atteintes. Le **Tableau III.4** reporte les quantités de solution (volume de solution de précurseur + volume d'hexane ajouté) à introduire dans le réacteur en fonction des conditions souhaitées.

Tableau III.4 : Volumes réactionnels introduits dans le réacteur en fonction des conditions de température et de pression.

Pression (MPa)	Température (°C)	Masse volumique du mélange (g.cm ⁻³) *	Volume réactionnel (mL)
5	150	0.54	31
5	200	0.47	27
5	250	0.36	21
5	300	0.17	9.6

*Pour les calculs (réalisés à partir de la base de données du NIST), l'hexane étant en excès, le milieu réactionnel est supposé se comporter comme de l'hexane pur en terme de masse volumique.

Pour des raisons de sécurité, il a été décidé de limiter la quantité de précurseur introduite dans le réacteur. En effet, nous ne voulions pas introduire dans le réacteur une quantité trop importante de solution de précurseur et donc produire une quantité trop importante de nanopoudres d'aluminium. Pour cela, un pourcentage volumique de précurseur fixe et égal à 48% du mélange réactionnel est injecté dans le réacteur. L'ajout d'hexane complète ce volume. En raison des impuretés présentes dans l'hexane commercial, il n'a pas pu être utilisé tel quel. Deux techniques de purification de l'hexane ont été testées. La première consiste à distiller l'hexane sur hydrure de calcium sous azote et dans une colonne à distiller.

L'utilisation de cet hexane conduit à la formation d'alumine (poudre blanche) après chauffage à 180°C. Ce type de purification n'a donc pas été retenu. La seconde technique se décompose en deux distillations successives :

- La première distillation est une cryodistillation sous vide sur **hydrure de calcium CaH₂**,
- Le liquide récupéré ensuite est cryodistillé sur **DiPhénylÉthylène-Lithium DPE-Li** sous vide.

C'est seulement l'introduction d'hexane doublement cryodistillé, sur CaH₂ puis sur DPE-Li, dans le milieu réactionnel qui a permis d'obtenir la décomposition du DIBAH en aluminium métallique. Par conséquent, ce protocole de purification de l'hexane a été retenu pour la suite de cette étude.

En résumé, la mise au point du protocole pour la synthèse de nanoparticules d'aluminium s'est décomposée en trois étapes :

- Mise en place d'un réacteur supercritique permettant d'introduire les réactifs et d'opérer sous atmosphère inerte,
- Développement d'un protocole et d'un dispositif expérimentaux afin de contrôler l'atmosphère du réacteur (pompe à vide, cycles vide / argon),
- Optimisation de la préparation du milieu réactionnel (procédure de purification de l'hexane).

Ce n'est qu'après la mise au point de ces trois étapes qu'a pu être étudiée la décomposition du précurseur organométallique, l'hydrure de diisobutylaluminium, en aluminium métallique.

III.B. Elaboration de nanoparticules d'aluminium

Nous avons testé l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des nanoparticules d'aluminium obtenues : température, pression, temps de séjour, ajout d'un catalyseur et concentration en catalyseur. L'ensemble des expériences réalisées est répertorié dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5 : Récapitulatif des conditions expérimentales pour la synthèse de nanoparticules d'aluminium en hexane supercritique.

Essais	Température (°C)	Pression (MPa)	Temps de séjour (h)	Catalyseur
1	180	5	2	-
2	250	5	2	-
3	250	5	1	-
4	250	5	4	-
5	300	5	2	-
1'	180	8	2	Ti(OiPr) ₄
2'	250	8	2	Ti(OiPr) ₄
3'	250	8	1	Ti(OiPr) ₄
4'	250	8	4	Ti(OiPr) ₄
5'	300	8	2	Ti(OiPr) ₄

La Figure III.15 reporte les différentes synthèses sur le diagramme Pression - Température de l'hexane.

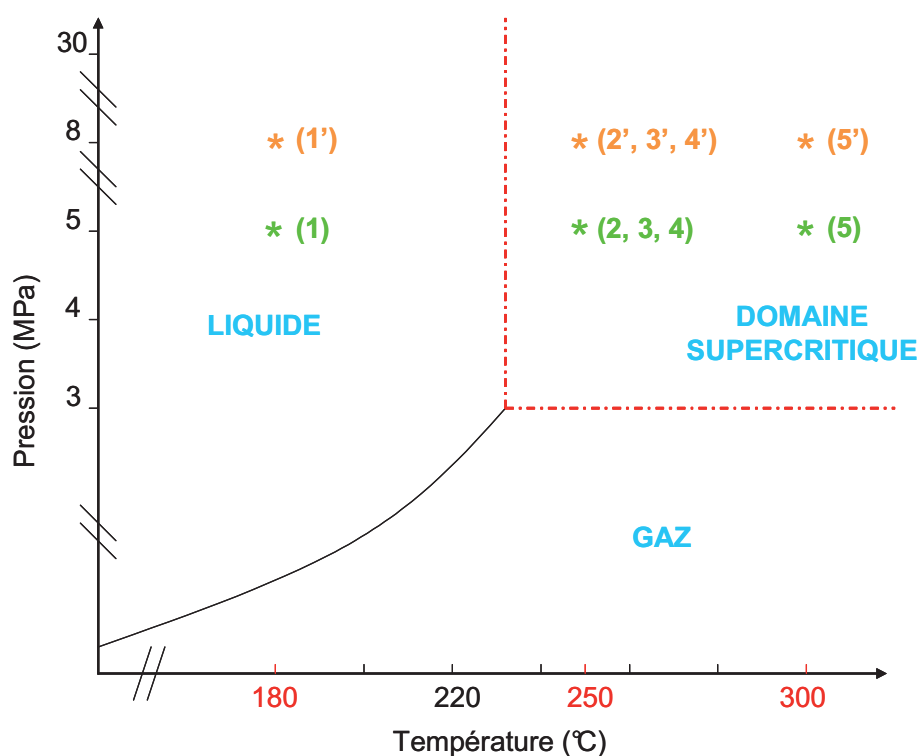


Figure III.15 : Dispositions des différentes expérimentations dans le diagramme (P, T) de l'hexane avec les synthèses en absence de Ti(OiPr)₄ (vert) et en présence de Ti(OiPr)₄ (orange).

Pour chaque essai, trois techniques de caractérisation ont été utilisées de façon systématique : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS), la microscopie électronique en transmission (MET) et l'analyse thermogravimétrique. En ce qui concerne la diffraction des rayons X, la poudre à analyser est déposée en boîte à gant sur un support en PVC localisé dans une cellule hygroscopique. Par contre, le chargement des échantillons ne peut pas être réalisé sous atmosphère inerte pour les analyses MET, XPS et thermogravimétriques. Il a donc été décidé de passiver les poudres par ouverture du réacteur à froid avant leur caractérisation.

III.B.1. Présentation des techniques de caractérisations

III.B.1.a. *Diffraction des Rayons X (DRX)*

La diffraction des rayons X nous permet de confirmer la présence d'aluminium métallique. La **Figure III.16** présente un diffractogramme type d'une poudre d'aluminium obtenue à 180°C et 5MPa pour un temps de séjour égal à 2h.

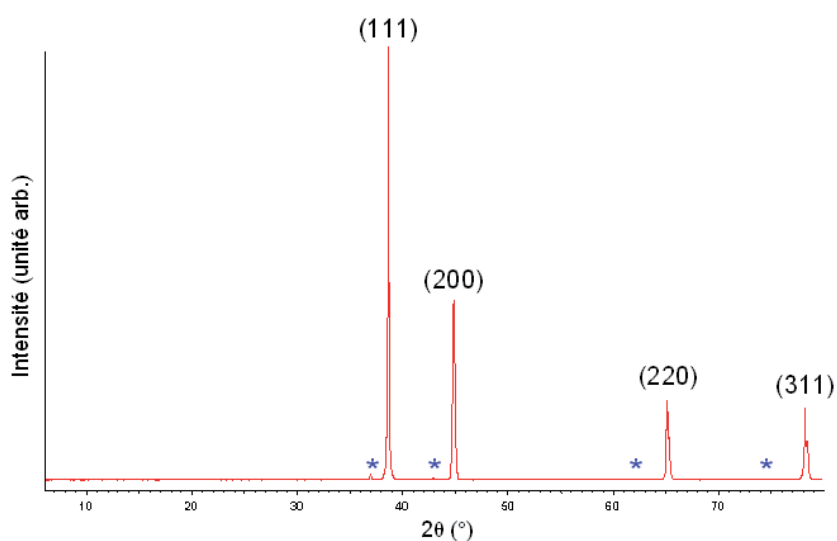


Figure III.16 : Diffractogramme d'une poudre d'aluminium obtenue à 180°C et 5MPa pour un temps de séjour de 2h.

Le diffractogramme présente les quatre raies de diffraction principales de l'aluminium métalliques situées à 38.4° (1 1 1), 44.8° (2 0 0), 65.1° (2 2 0) et 78.2° (3 1 1). Chaque petite raie précédant les raies de diffraction de l'aluminium (à 36.8° , 42.8° , 62.1° et 74.5°) et symbolisée par un astérisque bleu est due à la raie La du tungstène ($\lambda = 1.4764 \text{ \AA}$) qui se dépose sur l'anticathode de cuivre. Un filament de tungstène chauffé permet en effet la production des électrons.

On observe également ‘l’apparition du doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$ ’ de l’anticathode de cuivre dès la réflexion (220) qui se manifeste par un dédoublement des raies.

De façon évidente, la DRX ne permet pas d’identifier l’alumine et le carbure d’aluminium, phases amorphes dans les conditions de synthèse.

III.B.1.b. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X permet d’obtenir des compositions en profondeur (sur quelques centaines de nanomètres) semi quantitatives et qualitatives via le positionnement des spectres en énergie, informant directement sur la nature de la liaison chimique de l’atome émetteur. L’analyse semi quantitative permet d’effectuer une comparaison relative entre les différents échantillons. Pour ce faire, nous avons relevé les pourcentages atomiques en aluminium pour une profondeur de décapage de 200 nm. Le décapage par Ar^+ a été réalisé à une pression de $2.2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Les analyses par XPS ont été réalisées par C. Labrugère (ICMCB). Trois éléments chimiques ont été étudiés :

- l’oxygène, lié essentiellement à la présence d’oxyde d’aluminium, est détecté à partir du spectre O1s dont l’énergie de liaison est située vers 532 eV.
- le carbone est détecté à partir du spectre C1s. Le carbone lié à la présence de composés organiques présentera une composante centrée vers 285 eV alors que le carbone dû à la formation de carbure d’aluminium Al_3C_4 aura une composante située vers 282 eV comme le montre la **Figure III.17**. Ce spectre accompagnera le profil de composition en profondeur afin de différencier le carbone provenant du carbure d’aluminium et le carbone provenant des dérivés organiques sachant que le profil de concentration ne présente que le carbone global.

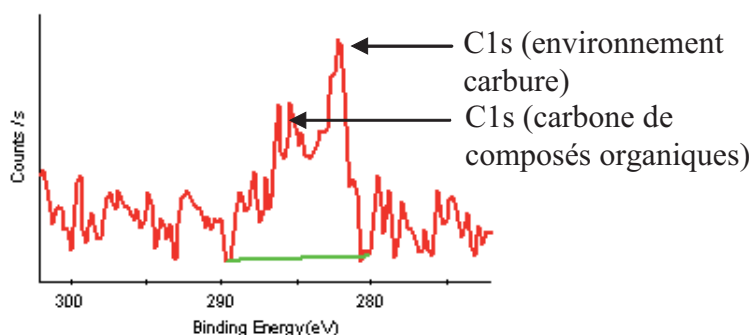


Figure III.17 : Positionnement du spectre C1s selon la présence de carbone (composés organiques) ou de carbure d’aluminium.

- l'aluminium est caractérisé par la présence d'aluminium métallique (73 eV) et d'oxyde d'aluminium (75 eV) (**Figure III.18**).

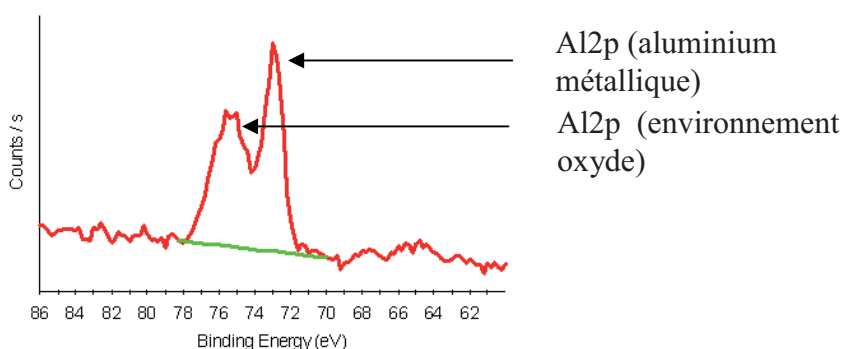


Figure III.18 : Positionnement du spectre Al2p selon la présence d'aluminium métallique ou d'oxyde d'aluminium.

III.B.1.c. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission nous a permis d'accéder à la morphologie et à la nature chimique des particules obtenues. Pour cela une goutte de solution de particules d'aluminium dans l'éthanol est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

III.B.1.d. Analyses Thermogravimétriques (ATG)

Des analyses thermogravimétriques ont également été réalisées par O. Babot (Institut des Sciences Moléculaires, Bordeaux) sur nos échantillons afin d'étudier leur comportement en température. L'ensemble des analyses a été effectué avec une montée en température de 5°C/min de 20°C à 1000°C sous air avec un flux d'air de 60 mL/min. Deux courbes sont alors obtenues : celle donnant l'évolution de la masse de l'échantillon (ATG en %, 100% étant la masse initiale de l'échantillon) et celle résultant de l'analyse thermodifférentielle et donnant les chaleurs de réaction (ATD en $\mu\text{V}/\text{min}$).

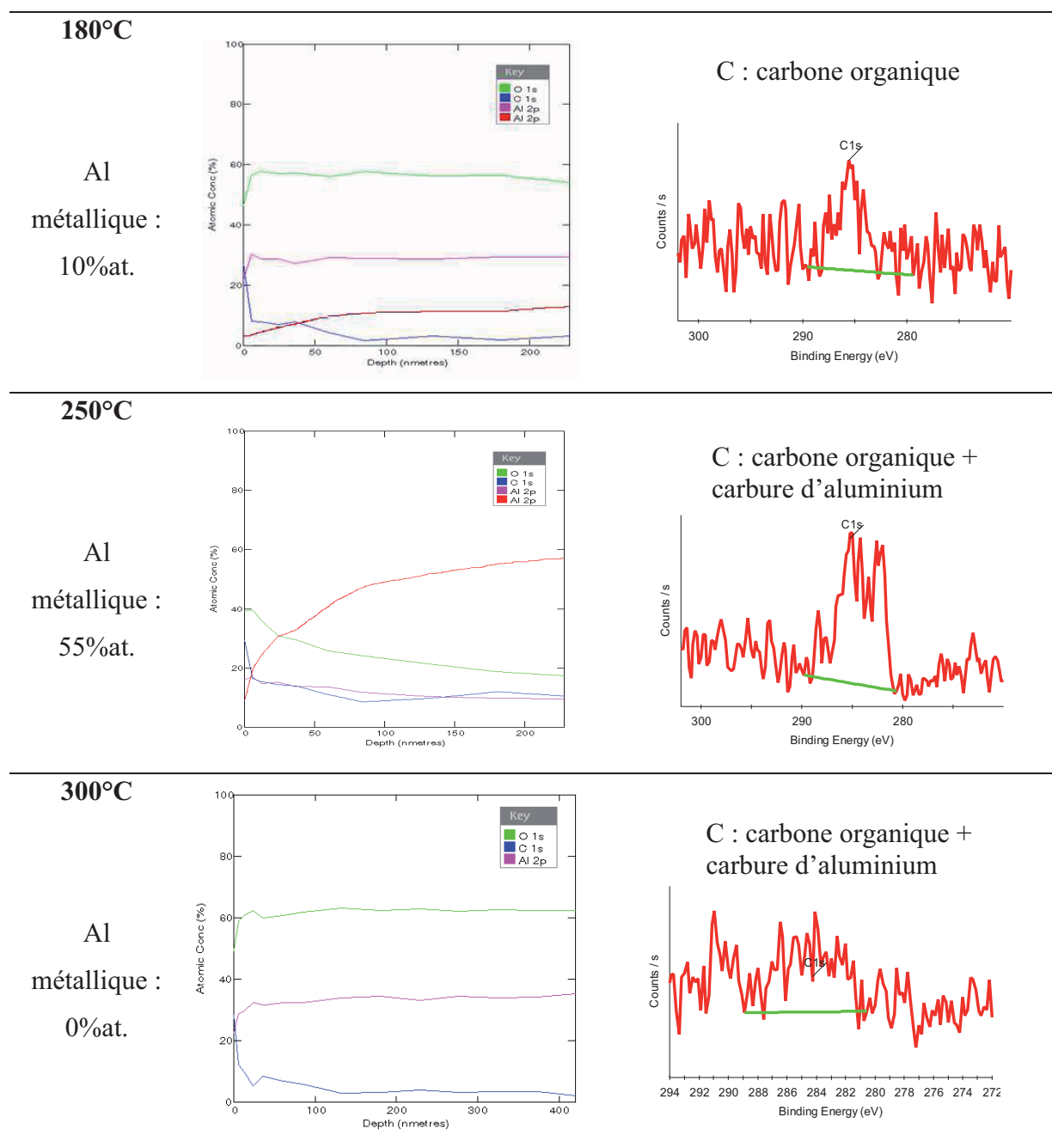
Dans la suite de ce chapitre va être détaillée l'influence de la température, du temps de séjour et de la présence du catalyseur $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ sur les caractéristiques (morphologie, composition, taille ...) des particules d'aluminium.

III.B.2. Influence de la température

Afin d'évaluer l'influence de la température sur les caractéristiques des nanoparticules d'aluminium obtenues, nous nous sommes placés à une pression constante et égale à 5 MPa et avons fait varier la température de 180°C à 300°C. Au-delà de 240°C, le milieu réactionnel est en conditions supercritiques. En dessous de cette température, il est à l'état liquide.

Le **Tableau III.6** présente l'évolution des profils de concentration en profondeur obtenus par XPS sur des particules d'aluminium synthétisées à une pression de 5 MPa pendant 2 h pour 3 températures : 180°C, 250°C et 300°C.

Tableau III.6 : Profils de concentration en profondeur sur particules d'aluminium obtenues à 5 MPa, 2h pour des températures allant de 180°C à 300°C.



Ces analyses XPS donnent les profils de concentration atomique en profondeur pour quatre éléments chimiques : C (en bleu foncé), O (en vert) et Al. En ce qui concerne l'aluminium, il est nécessaire de différencier l'aluminium métallique (rouge) de l'aluminium dit 'oxydé' (rose) et correspondant à la présence d'alumine Al_2O_3 dans l'échantillon.

A 180°C, l'oxyde d'aluminium est présent en majorité. L'aluminium métallique n'est obtenu qu'en faible proportion. La forte proportion d'oxyde d'aluminium obtenue par rapport à l'aluminium métallique peut s'expliquer par le fait qu'au bout de 2h à 180°C, tout le précurseur métallique ne s'est pas décomposé. Il est encore présent lors de l'ouverture du

réacteur à l'air libre et se décompose alors spontanément en oxyde d'aluminium au contact de l'air. Le carbone est lui présent sous forme de composés organiques.

En revanche, au bout de 2h à 250°C, l'aluminium métallique est présent dans des proportions beaucoup plus importantes (55%at. au lieu de 10%at. à 180°C). Au fur et à mesure du décapage, la forme oxydée de l'aluminium disparaît au profit de l'aluminium métallique. La concentration en oxygène diminue de la même manière. Par contre, le carbone est présent de façon non négligeable sous forme de carbone organique mais également de carbone lié à l'aluminium (carbure d'aluminium). Ce dernier se forme à partir des deux groupements butyles du précurseur métallique qui, en se décomposant, provoquent l'incorporation de carbone et donc la formation de carbure d'aluminium au sein des particules d'aluminium. D'après l'étude bibliographique, l'obtention de carbure d'aluminium semble être favorisée par l'augmentation de la température.

Enfin, à 300°C, l'oxyde d'aluminium est de nouveau présent en majorité. Ceci semble indiquer que les températures élevées favorisent également la formation d'alumine. L'aspect visuel de la poudre permet de confirmer cette hypothèse : elle est en effet beaucoup plus blanche (couleur caractéristique de l'alumine) que la poudre obtenue au bout de 2h à 250°C et 5 MPa qui est de couleur grise foncée (couleur caractéristique de l'aluminium métallique).

En ce qui concerne le carbone, celui-ci est présent sous forme de composés organiques et de carbure d'aluminium.

La microscopie électronique en transmission nous a permis de déterminer les caractéristiques des particules obtenues. Les résultats des synthèses en absence de catalyseur sont rassemblés dans la **Figure III.19** seulement pour les synthèses réalisées à 250°C. La décomposition à 180°C n'est en effet pas complète.

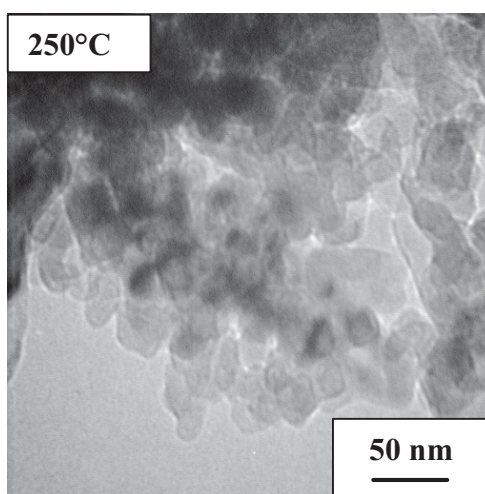


Figure III.19 : Images MET de particules d'aluminium obtenues à 5 MPa au bout de 2h à 250°C.

A 250°C, des nanoparticules d'une trentaine de nanomètres sont obtenues. De plus, la poudre est fortement incrustée sur les parois du réacteur, rendant difficile sa récupération.

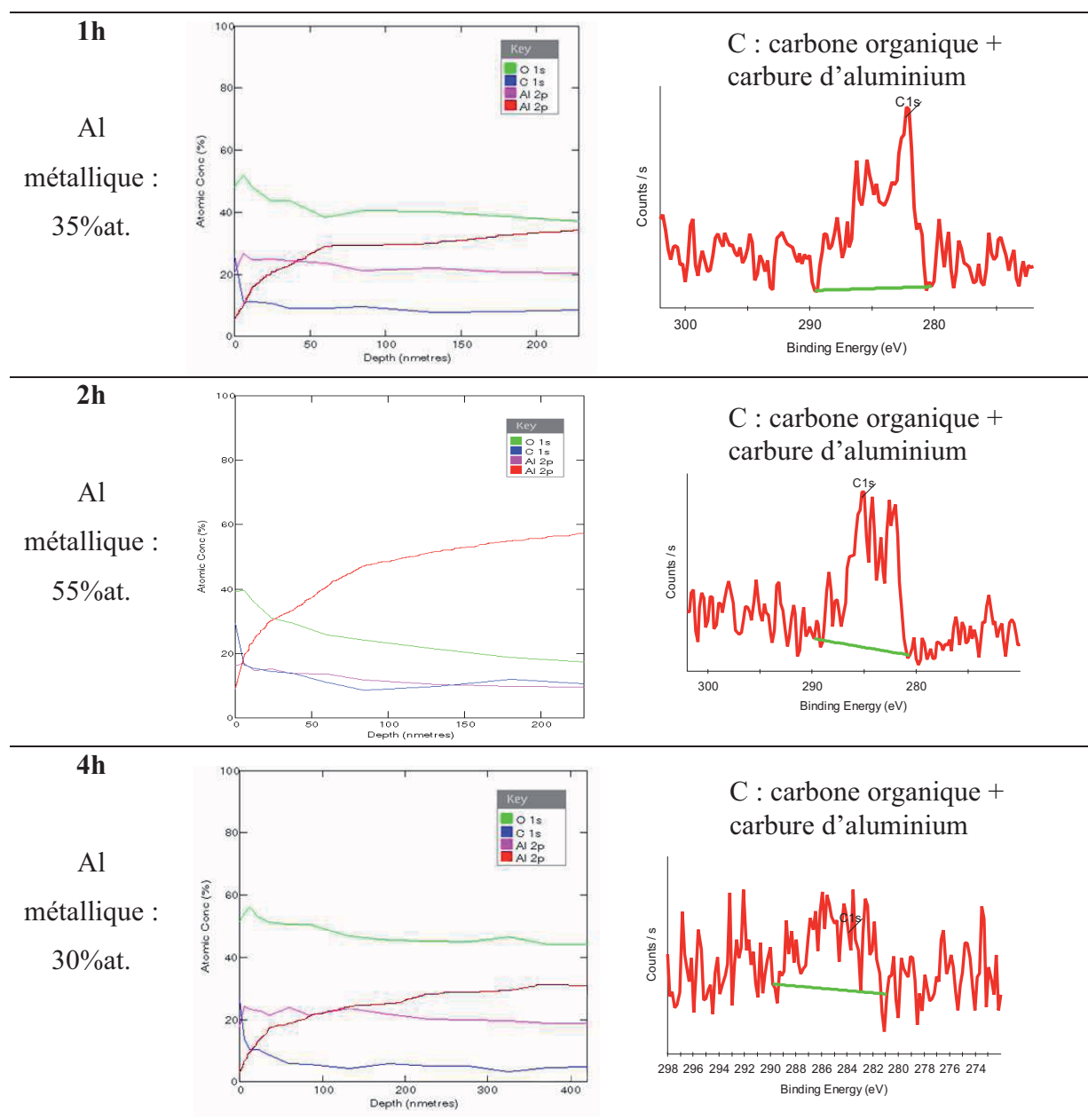
L'ensemble des résultats exposés dans ce paragraphe met en évidence l'influence de la température et, en particulier, l'intérêt de travailler en conditions supercritiques. En effet, les cinétiques de réaction sont plus rapides et les sursaturations plus importantes ce qui favorise la formation de particules de taille nanométrique (et notamment des tailles plus petites que celles reportées pour les particules Alex®, de l'ordre de 100 nm).

Nous avons ensuite étudié l'influence du temps de séjour à 250°C et 5 MPa.

III.B.3. Influence du temps de séjour

L'influence du temps de séjour a été étudiée pour des synthèses de particules d'aluminium réalisées à 250°C et 5 MPa pour 1h, 2h et 4h. Des temps de séjour inférieurs à 1h ne permettent pas la décomposition du précurseur métallique. Les résultats obtenus par XPS sont reportés dans le **Tableau III.7**.

Tableau III.7 : Profils de concentration en profondeur sur particules d'aluminium obtenues à 250°C, 5 MPa pour des temps de séjour d'1h, 2h et 4h de réaction.



Une proportion d'aluminium métallique supérieure à 30 %at. est obtenue au bout d'une heure de réaction. Ce pourcentage passe à 60 %at. au bout de 2h pour chuter de nouveau à 35 %at. après 4h de réaction où l'oxyde d'aluminium devient largement majoritaire. Ces résultats semblent indiquer qu'au bout d'une heure de réaction, le précurseur n'est pas totalement décomposé, expliquant ainsi le relativement faible pourcentage d'aluminium métallique obtenu. La présence d'aluminium métallique sera validée par MET Haute Résolution dans le paragraphe ci-dessous. Les résultats de la synthèse réalisée en 4h semblent indiquer une oxydation de l'aluminium au sein du réacteur. De plus, la poudre n'est plus incrustée dans les parois du réacteur comme lors des synthèses d'1h et 2h à 250°C. Enfin, le temps de séjour de

2h semble être optimal pour assurer la décomposition totale du précurseur et limiter la transformation de l'aluminium métallique en oxyde d'aluminium. Dans tous les cas, le carbone est présent sous forme de composés organiques mais également de carbure d'aluminium. Il semblerait donc que les temps de séjour élevés favorisent la formation d'alumine au même titre que les températures élevées (égales à 300°C) comme nous l'avons vu dans le paragraphe III.B.2.

Des observations en MET ont été réalisées sur des nanoparticules d'aluminium obtenues sans catalyseur pour un temps de séjour d'une heure. Les micrographies obtenues pour ces nanoparticules sont reportées dans le **Figure III.20**.

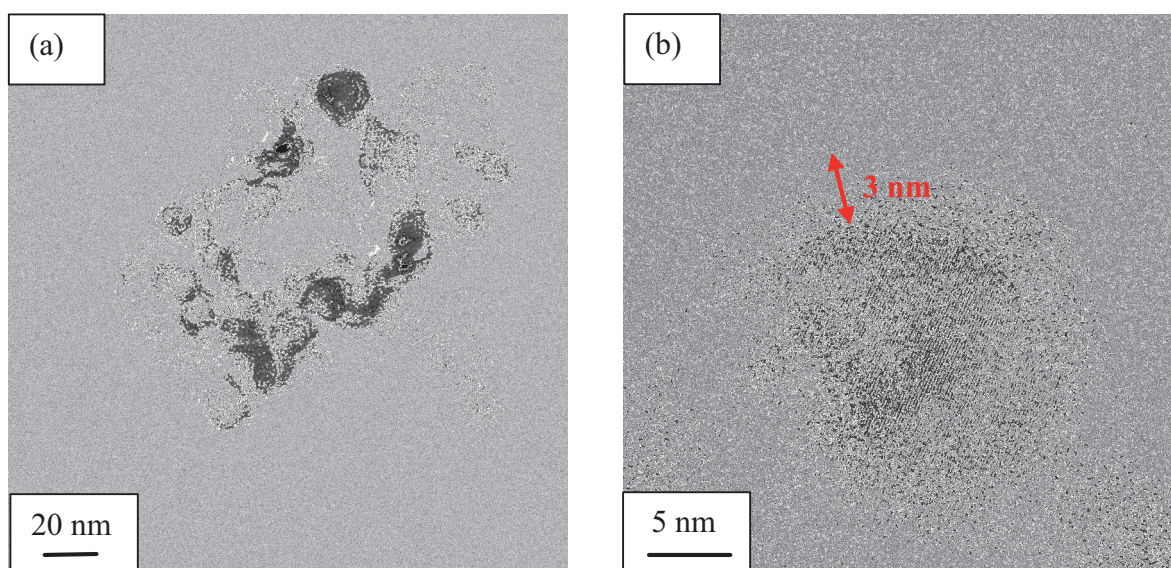


Figure III.20 : (a) Micrographie en champ clair de nanoparticules d'aluminium obtenues sans catalyseur, à 250°C, 5 MPa, 1h et (b) micrographie haute résolution d'une de ces particules.

L'indexation du cliché de diffraction issu de l'image (b) et présenté en **Figure III.21** met en évidence la présence d'aluminium métallique en axe de zone $[-113]$.

Nous avons pu également mettre en évidence une couche d'oxyde d'environ 3 nm sur l'ensemble des nanoparticules observées (**Figure III.20 (b)**).

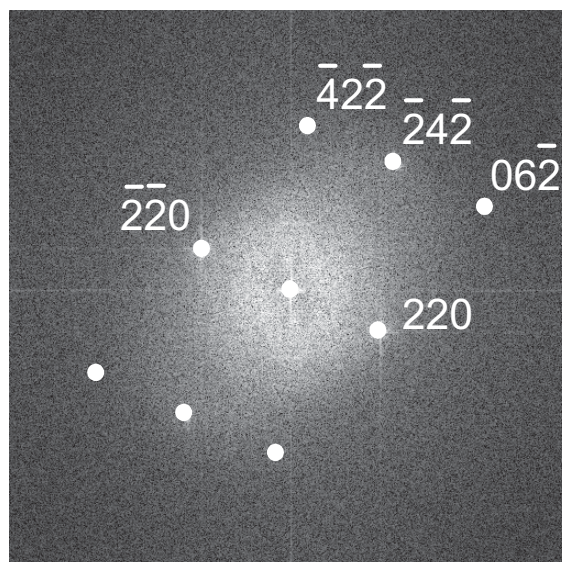


Figure III.21 : Cliché de diffraction d'une nanoparticule d'aluminium en axe de zone [-113].

Suite à l'analyse bibliographique, il nous a paru judicieux de tester l'effet d'un catalyseur couramment utilisé dans la décomposition de précurseurs d'aluminium : l'isopropoxyde de titane noté $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ dont la formule développée est donnée en **Figure III.22**.

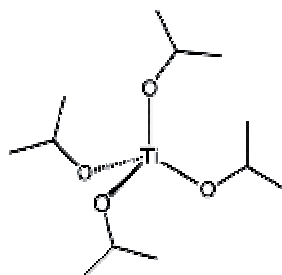


Figure III.22 : Formule développée de l'isopropoxyde de titane.

Les liaisons Al-C de l'hydruure de diisobutylaluminium (acide de Lewis) sont affaiblies par l'interaction du précurseur d'aluminium avec l'isopropoxyde de titane formant un complexe. La décomposition du précurseur et la formation d'aluminium en sont ainsi favorisées.

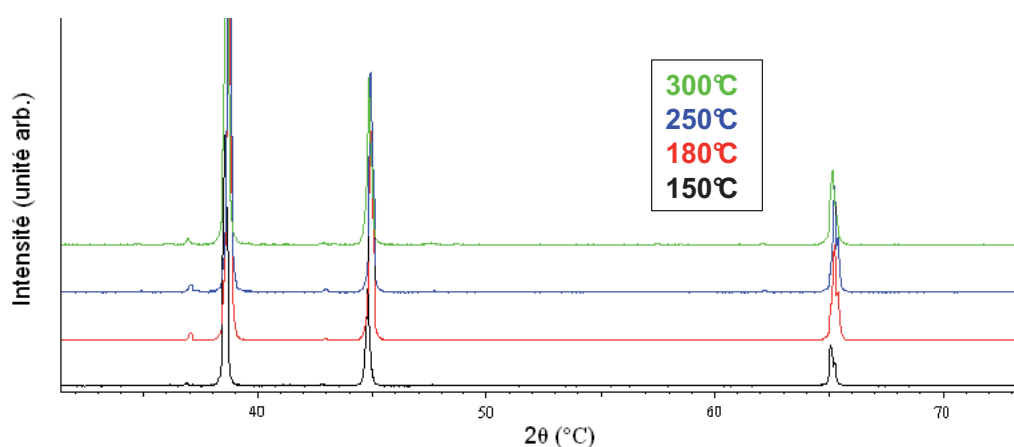
III.B.4. Influence de l'utilisation d'un catalyseur sur la formation des nanoparticules d'aluminium

Une concentration massique en catalyseur de 2% par rapport au précurseur métallique a été utilisée dans l'ensemble des expériences (**Tableau III.8**).

Tableau III.8 : Récapitulatif des essais réalisés pour tester l'influence de l'ajout d'un catalyseur.

Température (°C)	Pression (MPa)	Temps de séjour (h)	Catalyseur
180	8	2	Ti(OiPr) ₄
250	8	2	Ti(OiPr) ₄
250	8	1	Ti(OiPr) ₄
250	8	4	Ti(OiPr) ₄
300	8	2	Ti(OiPr) ₄

Pour un même volume réactionnel introduit dans le réacteur, la pression est de l'ordre de 8 MPa en présence de catalyseur, contre 5 MPa sans catalyseur. Ceci est certainement dû à la production de gaz supplémentaire lors de l'ajout du catalyseur. La **Figure III.23** présente les diffractogrammes obtenus pour des décompositions réalisées à 150°C, 180°C, 250°C et 300° en présence de catalyseur. Les raies de diffraction correspondant à l'aluminium métallique sont obtenues dès 150°C en présence de catalyseur. Une réduction de la température de décomposition du DIBAH de 30°C n'est pas négligeable si la synthèse de nanoparticules d'aluminium au sein même d'une matrice polymère est envisagée.



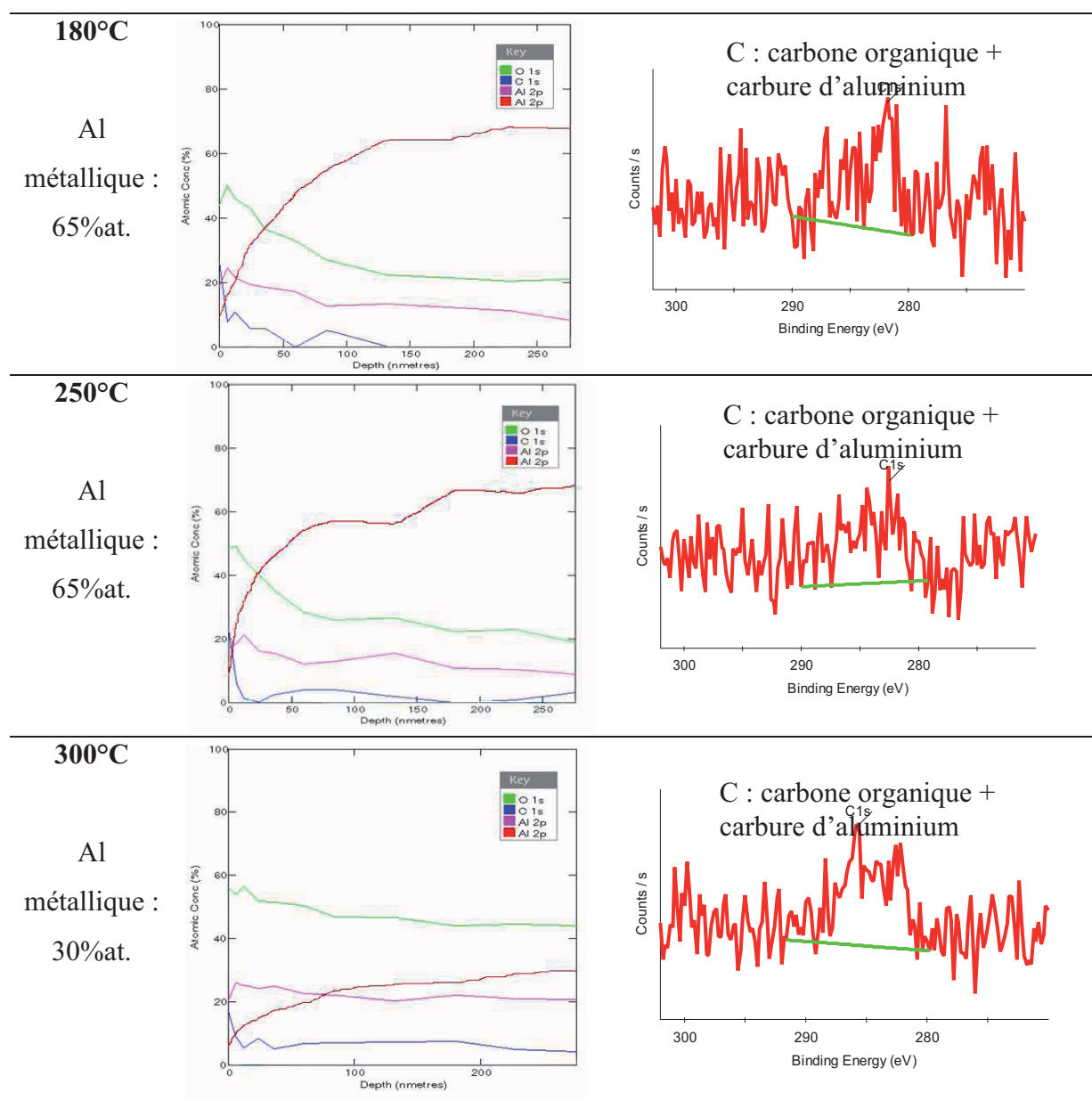
T (°C)	P (MPa)	Temps de séjour (h)	Taille cristallites à partir de la raie (111)
150	8	2	25 nm
180	8	2	26 nm
250	8	2	27 nm
300	8	2	22 nm

Figure III.23 : Diffractogrammes des rayons X de poudres d'aluminium obtenues à 8MPa pour différentes températures et pour un temps de séjour de 2h et tailles de cristallites correspondantes déterminées à partir de la formule de Scherrer pour la raie (1 1 1) de l'aluminium.

De plus, la poudre est récupérée au fond du réacteur contrairement aux synthèses réalisées en absence de catalyseur où une poudre incrustée sur les parois du réacteur est obtenue.

Afin d'évaluer la composition en profondeur des particules d'aluminium obtenues en présence d'isopropoxyde de titane, des analyses par XPS ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Le **Tableau III.9** résume les résultats obtenus pour trois températures : 180°C, 250°C et 300°C.

Tableau III.9 : Profils de concentration en profondeur sur particules d'aluminium synthétisées à 8 MPa pendant 2h pour des températures de 180°C, 250°C et 300°C.



Pour ces trois températures, l'aluminium métallique est obtenu en proportions beaucoup plus importantes par rapport aux échantillons formés sans catalyseur. A partir d'un décapage de 15 nm en profondeur, l'aluminium métallique est majoritaire par rapport à l'aluminium dit

‘oxydé’ pour une synthèse à 180°C. Cette profondeur est de quelques nanomètres seulement pour l’échantillon obtenu à 250°C. Une proportion plus importante d’aluminium métallique est obtenue à 180°C en présence de catalyseur (environ 65 %at.) par rapport aux essais réalisées à la même température en absence d’isopropoxyde de titane où l’aluminium métallique est obtenu à environ 10 %at. pour une même profondeur de décapage (200 nm, **Tableau III.6**). En présence de catalyseur, la décomposition du précurseur est totale. L’oxyde d’aluminium formé n’est donc dû qu’à la passivation des particules d’aluminium formées et non à la réaction du précurseur résiduel lors de sa mise à l’air libre (comme lors de synthèses sans catalyseur).

En conditions supercritiques, le pourcentage atomique d’aluminium au bout de 200 nm de décapage est de 65 %at. en présence de catalyseur et de 55 %at. en absence d’isopropoxyde de titane (**Tableau III.6**). Cette différence peut s’expliquer par le fait que des particules de taille plus importante sont synthétisées en présence de catalyseur ce qui favorise un pourcentage atomique en aluminium métallique plus important.

A 300°C, la proportion d’aluminium métallique est de l’ordre de 30% en présence de catalyseur alors que le métal est pratiquement inexistant lors des essais sans catalyseur (synthèse d’oxyde d’aluminium privilégiée, **Tableau III.6**).

Dans l’ensemble, la proportion de carbone (présence de carbure d’aluminium et de carbone composant des dérivés organiques) est minimisée lors de l’utilisation de l’isopropoxyde de titane.

Le **Figure III.24** présente les images MET de particules d’aluminium synthétisées à deux températures : 180°C et 250°C.

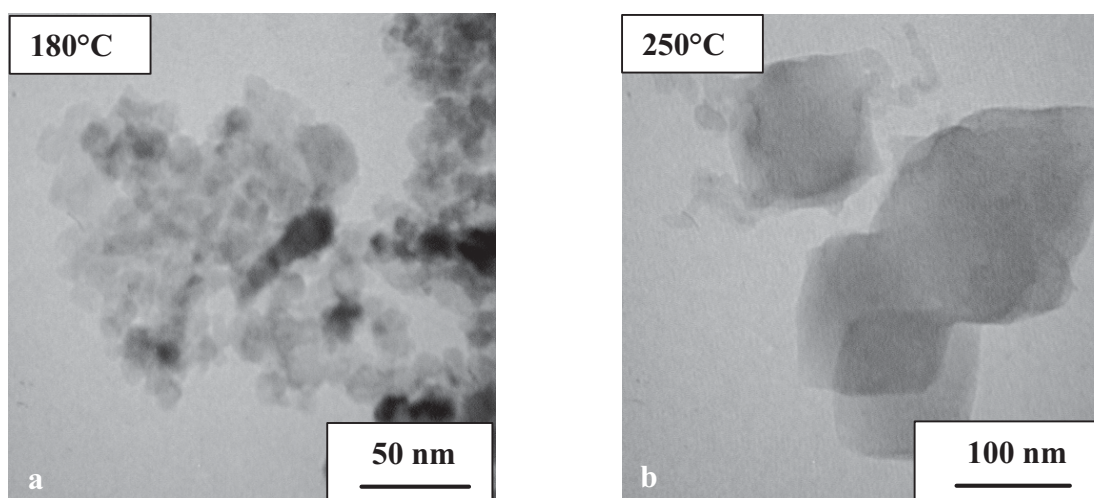


Figure III.24 : Images MET de particules d’aluminium obtenues à 8 MPa au bout de 2h pour des températures de 180°C (a) et 250°C (b).

A 180°C, les poudres sont composées d'agrégats de quelques centaines de nanomètres formés par des nanoparticules de 10 à 20 nm de diamètre (a). En conditions supercritiques, une nouvelle morphologie apparaît : la formation de cubes d'arête d'environ 60 nm. Cette morphologie tout à fait particulière n'a encore jamais été reportée à ce jour dans la littérature. Ce résultat est confirmé par des essais réalisés à 250°C, 8 MPa et 1h (**Figure III.25**).

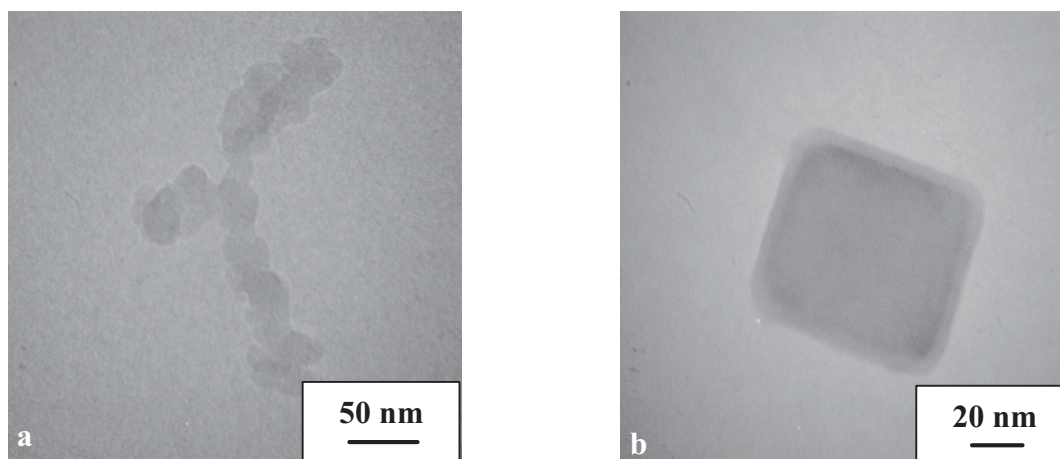


Figure III.25 : Images MET de particules d'aluminium synthétisées à 250°C, 8 MPa pendant 1h.

La **Figure III.25 (b)** montre que les cubes sont enrobés d'une couche de passivation amorphe d'oxyde d'aluminium. Ils côtoient les agrégats classiques de quelques dizaines de nanomètres (**Figure III.25 (a)**).

Ce résultat ouvre la porte pour la synthèse de nanoparticules d'aluminium faiblement agrégées. Des études complémentaires sur le rapport catalyseur/DIBAH et sur la nature du catalyseur doivent être réalisées pour obtenir de façon sélective les cubes précédemment évoqués.

III.B.5. Conclusion

Les synthèses réalisées sans catalyseur ont permis de déterminer une température et un temps de séjour optimal en ce qui concerne le pourcentage d'aluminium métallique obtenu (55% at.) et la taille des particules formées (30 nm) : 250°C et 2h. Les poudres s'avèrent être incrustées sur les parois du réacteur, rendant difficile leur récupération, indiquant, à priori, une décomposition hétérogène du DIBAH sur les parois du réacteur.

En présence de catalyseur, un temps de séjour égal à 1h pour une synthèse réalisée à 250°C est optimal et les poudres sont récupérées facilement au fond du réacteur. Cette

décomposition en phase homogène catalysée par l'isopropoxyde de titane conduit à la formation de cubes d'arête de 60 nm. Les résultats obtenus avec catalyseur en milieux fluides supercritiques sont différents de ceux procurés par la voie liquide en conduisant à la formation d'une nouvelle morphologie.

IV. Etude du comportement en température des nanoparticules d'aluminium

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur nos échantillons afin de comparer le comportement en température de nos poudres avec la littérature. Deux températures ont été étudiées : 180°C (domaine liquide) et 250°C (conditions supercritiques) avec ajout ou non de catalyseur. L'ensemble des analyses a été effectué avec une montée en température de 5°C/min de 20°C à 1000°C sous air avec un flux d'air de 60 mL/min. Deux courbes sont alors obtenues : celle donnant l'évolution de la masse de l'échantillon (ATG en %, 100% étant la masse initiale de l'échantillon) et celle résultant de l'analyse thermodifférentielle et donnant les chaleurs de réaction (ATD en $\mu\text{V}/\text{min}$). Les cas étudiés sont rassemblés dans le tableau suivant (**Tableau III.10**).

Tableau III.10 : Récapitulatif des échantillons analysés par thermogravimétrie.

Ech	T (°C)	P (MPa)	Catalyseur	Temps de séjour (h)	Caractéristiques des poudres + % Al *
1	250	8	O	1	Cubes (60 nm) (% Al : 65%)
2	250	5	N	1	Particules (30 nm) peu agrégées (% Al : 35%)
3	250	8	O	2	Cubes (60 nm) (% Al : 65%)
4	250	5	N	2	Particules (30 nm) relativement agrégées (% Al : 55%)
5	180	5	N	2	% Al : 10%
6	180	8	O	2	Particules (10-20 nm) peu agrégées (% Al : 65%)

* Valeur déterminée par XPS pour une profondeur de décapage de 200 nm.

La **Figure III.26** présente la courbe ATD des particules Alex© (**Figure III.26(a)**) et de particules d'aluminium d'une taille moyenne de 20 μm (**Figure III.26(b)**) [171] dans les

mêmes conditions sauf pour le débit d'air qui est de 5 mL/min. Il s'avère que cette différence dans le débit n'est pas significative et autorise la comparaison entre les différentes courbes.

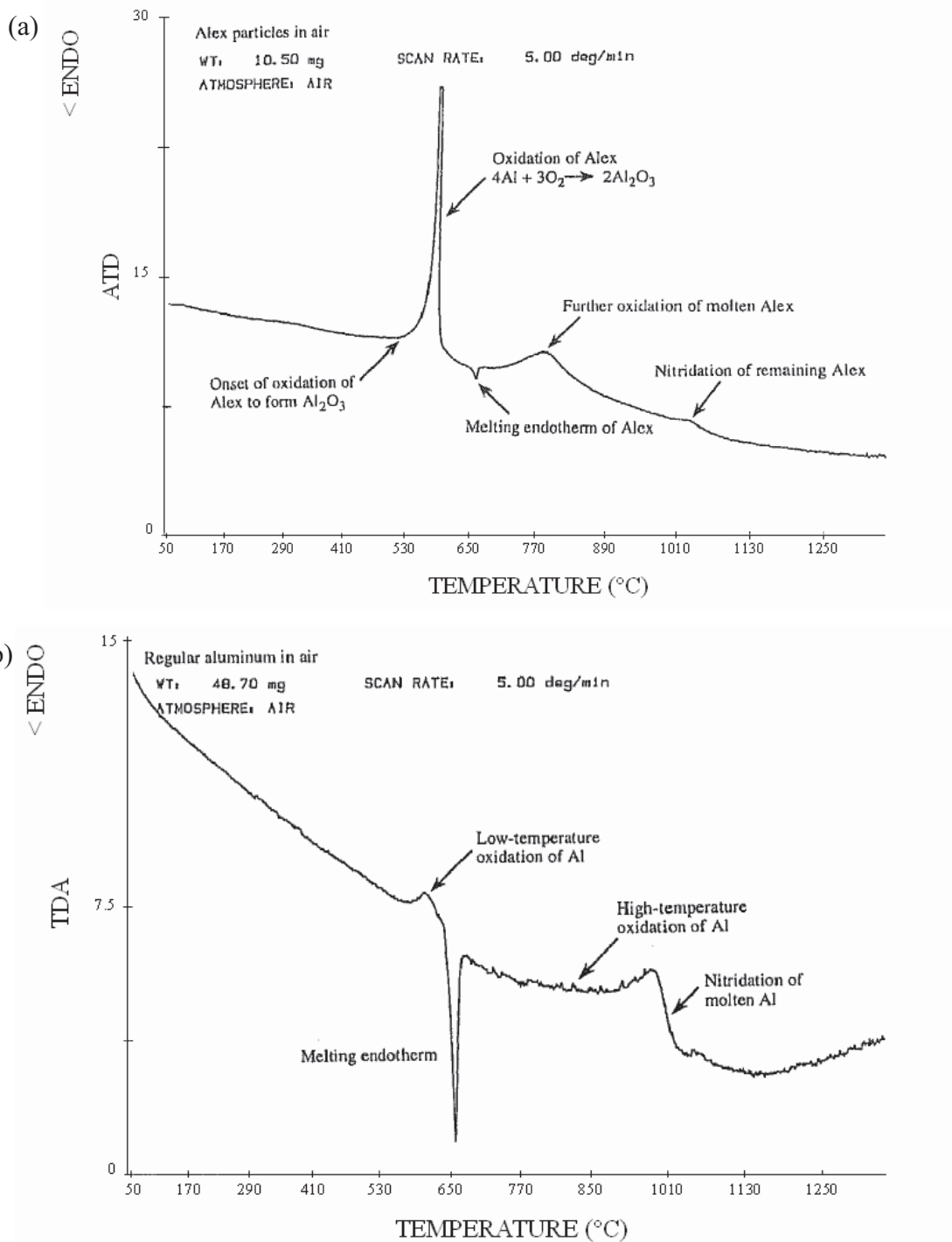


Figure III.26 : Courbes ATD des nanoparticules d'aluminium Alex® (a) et des microparticules d'aluminium de 20 µm de diamètre (b).

Ces courbes se divisent en trois grandes phases [171] :

- **Phase de première oxydation**, exothermique, localisée entre 530°C et 600°C pour les particules Alex® et entre 580°C et 630°C pour les particules de taille micrométrique. Elle correspond à la réaction : $4 \text{ Al} + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$
- **Phase de fusion** des particules n'ayant pas encore été oxydées. Le pic correspondant à la fusion, endothermique, est faible en intensité pour les particules Alex® par rapport au pic correspondant à la première oxydation. Ceci indique que la majorité des particules ont été oxydées ce qui est caractéristique d'une forte réactivité des poudres vis-à-vis de l'oxydation. En revanche, le pic correspondant à la fusion est de forte intensité pour les particules de taille 'micrométrique' par rapport au pic correspondant à la première oxydation. Très peu de particules ont donc été oxydées. Ces poudres sont donc peu réactives.
- **Phase de seconde oxydation** caractérisée par un large pic exothermique et correspondant à l'oxydation des particules d'aluminium n'ayant pas encore réagi. Ce pic est localisé vers 700°C pour les particules Alex® et entre 800°C et 1020°C pour les microparticules où l'effet combiné de l'oxydation et de la nitruration de l'aluminium fondu est indiqué.

La **Figure III.27** présente les courbes ATG et ATD obtenues pour l'**échantillon 1**.

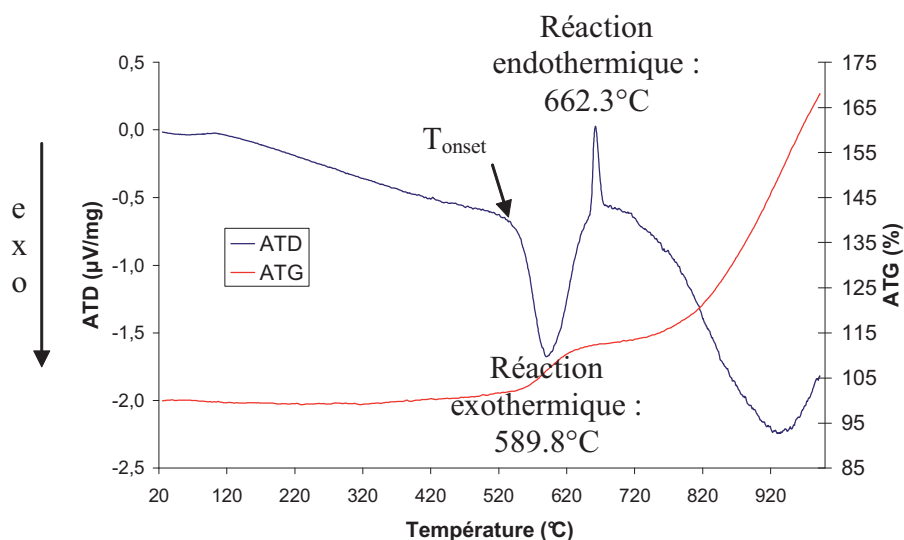


Figure III.27 : Courbes ATG et ATD de la poudre d'aluminium obtenue à 250°C, 8 MPa et 1h.

Le **Tableau III.11** compare les valeurs de première oxydation et de fusion obtenues pour les particules que nous avons synthétisées aux valeurs obtenues pour les particules d'aluminium Alex© et les microparticules d'aluminium.

Tableau III.11 : Comparaison des températures de première oxydation et de fusion obtenues dans ce travail de thèse avec celles des particules d'aluminium Alex©.

	T(oxydation) (°C)	T(fusion) (°C)	Gain en masse (%)
Alex© [171]	595	673	39
Al µm [171]	608	663	-
1	590	662	68
2	594.9	656	52
3	603.5	665	76
4	~ 620	658	35
5	~ 617	658	30
6	~ 615	663	46

Pour les échantillons 1, 2 et 3, les courbes ATD des particules d'aluminium obtenues dans ce travail et des particules Alex© sont similaires en ce qui concerne les rapports des pics d'oxydation et de fusion : dans les deux cas, le pic correspondant à l'oxydation des particules est beaucoup plus intense que celui lié à la fusion des particules.

Seules les positions de ces pics diffèrent. La poudre constituée de cubes (**échantillon 1**) présente une réactivité tout à fait intéressante par rapport aux particules Alex® puisque l'oxydation a lieu à une température de 590°C contre 595°C pour les particules Alex® [172]. En revanche, pour l'**échantillon 3**, obtenu sans catalyseur au bout de 2h, la réactivité est moins importante comparée à l'**échantillon 1**. Les particules sont effectivement dans un état d'agrégation plus important.

En revanche, pour les **échantillons 4, 5 et 6**, l'oxydation commence à une température beaucoup plus élevée que pour les **échantillons 1, 2 et 3**. D'après les images MET, ces échantillons sont constitués de particules de taille plus importante que les trois échantillons précédents (1, 2 et 3). Par exemple, l'échantillon 4 obtenu après 2h de réaction à 250°C et 5 MPa sans catalyseur est constitué de particules beaucoup plus agrégées que l'échantillon 2 obtenu dans les mêmes conditions de température mais pour un temps de séjour d'1h. Les gains en masse sont également plus faibles, confirmant la plus faible réactivité de ces poudres.

Aux vues des résultats obtenus par thermogravimétrie, l'échantillon le plus intéressant d'un point de vue réactivité est l'échantillon 1, constitué de cubes. La température d'oxydation y est légèrement plus faible que celle mesurée pour les particules Alex ®.

Si on se replace dans le contexte concernant la synthèse du nanocomposite à base de nanoparticules d'aluminium et de PBHT, les conditions de synthèse ne permettent pas une incorporation directe des particules dans le polymère. Par contre, l'obtention d'une poudre peu agrégée rend possible la fonctionnalisation pour un mélange selon des procédés classiques à l'échelle industrielle avec le polymère.

V. Conclusion

Pour répondre à la problématique posée dans ce travail de recherche concernant l'élaboration de nanoparticules d'aluminium en milieux fluides supercritiques, nous avons développé des montage et protocole expérimentaux couplés à des techniques de caractérisation : Diffraction des Rayons X sous atmosphère inerte, Microscopie Electronique en Transmission, Spectrométrie Photoélectronique X (XPS) et analyses en température (ATG et ATD).

Le montage expérimental a été construit de façon à s'assurer de l'absence d'eau et d'oxygène dans le réacteur. Un protocole de nettoyage du montage avant synthèse a donc été mis en place. Il correspond à des cycles argon/vide à haute température. Après distillation de l'hexane, l'hydrure de diisobutylaluminium, fortement réactif à l'air, est introduit dans le réacteur par l'intermédiaire d'une vanne à Boisseau. Ce dispositif expérimental a permis la synthèse de nanoparticules d'aluminium en milieux fluides supercritiques, jamais reportée jusqu'à ce jour dans la littérature.

L'influence de trois paramètres expérimentaux a été étudiée : la température de réaction, le temps de séjour et l'ajout d'un catalyseur, l'isopropoxyde de titane. En absence de catalyseur, la température de réaction optimale est de 250°C. La poudre obtenue est constituée de particules d'une trentaine de nanomètres. Par XPS, le pourcentage atomique d'aluminium métallique atteint 60% pour une profondeur de décapage de 200 nm. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de travailler en conditions supercritiques où les tailles de particules obtenues sont inférieures à celles reportées pour les particules d'aluminium commerciales Alex®.

En absence de catalyseur, le temps de séjour optimal est de 2h. En effet, en dessous de cette durée, le précurseur n'est pas totalement décomposé et de l'oxyde d'aluminium se forme majoritairement lors de l'ouverture du réacteur à l'air libre. Les temps longs de réaction (4h) favorisent la transformation de l'aluminium métallique en oxyde d'aluminium.

L'ajout d'un catalyseur, l'isopropoxyde de titane, a permis la formation de nanoparticules peu agrégées à la morphologie tout à fait originale : des cubes, de 60 nm d'arête, sont en effet obtenues dès 1h de réaction à 250°C et 8 MPa. Il est donc possible de parvenir à un contrôle de la morphologie des particules formées en milieux fluides supercritiques. De plus, par XPS, le pourcentage d'aluminium métallique atteint 65% pour 200 nm de décapage.

Le comportement en température de ces cubes, étudié par analyses thermodifférentielles, a montré que la température d'oxydation de ces particules,

caractéristique de la réactivité de la poudre, est de 590°C et est inférieure à celle déterminée pour les particules d'aluminium commerciales Alex® dans les mêmes conditions d'analyse (c'est-à-dire même montée en température). Les analyses en température confirment les résultats obtenus par XPS et MET à savoir que la poudre obtenue à 250°C en présence de catalyseur au bout d'une heure de réaction présente les propriétés (taille, comportement en température, proportion d'aluminium métallique) les plus intéressantes. Son faible état d'agrégation rend alors possible la fonctionnalisation pour un mélange selon des procédés classiques à l'échelle industrielle avec le polymère, à savoir le PBHT.

CONCLUSION GENERALE

L'objet de cette thèse a concerné l'élaboration de nanocomposites 'nanoparticules métalliques / polymère' en milieux fluides supercritiques. En particulier, l'application visée par cette étude s'inscrit dans le cadre de l'amélioration des performances des propergols solides pour des utilisations militaires et civiles. Ces travaux de thèse ont été organisés autour de deux objectifs :

- Etudier la nanostructuration de matrices polymères par des particules métalliques en milieu scCO_2
- Etudier la synthèse de nanoparticules d'aluminium en milieux fluides supercritiques en vue de leur dispersion dans une matrice polymère

Pour répondre à ces objectifs, nous avons tout d'abord analysé la littérature concernant l'élaboration de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques et d'une matrice polymère. La présentation des principales méthodes d'élaboration de nanocomposites (mélange direct, mélange en solution et formation *in situ* des nanoparticules) a permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser le scCO_2 . En effet, il est établi que le scCO_2 a la capacité de gonfler de nombreuses matrices polymères ce qui permet au précurseur métallique de diffuser plus aisément dans ces dernières. La transformation du précurseur entraîne alors la formation de nanoparticules métalliques réparties de façon homogène dans la matrice polymère.

Pour répondre au premier objectif, nous avons étudié, dans le Chapitre II, les trois principales étapes rencontrées dans l'élaboration de nanocomposites en milieu scCO_2 : i) étude thermodynamique des systèmes polymère/ scCO_2 , ii) mesure de la viscosité des systèmes polymère/ scCO_2 et iii) germination/croissance de nanoparticules inorganiques dans des matrices polymères en milieux scCO_2 .

Le comportement thermodynamique de systèmes polymère/ scCO_2 a été étudié par spectroscopie infrarouge afin, de quantifier le gonflement de polymères (PEG et PBHT) par le scCO_2 et la quantité de CO_2 incorporée dans ces matrices polymères. Ainsi, une diminution du gonflement et de la quantité de CO_2 incorporée dans les matrices polymères a été observée lors d'une augmentation de la température. Ces deux caractéristiques du système polymère/ scCO_2 atteignent un plateau au-delà d'une certaine pression. Enfin, les valeurs du gonflement et de la quantité de CO_2 incorporée dans le PEG sont plus importantes que celles obtenues pour le PBHT. En effet, le gonflement du PEG par le scCO_2 (35% à 40°C et 15 MPa) est beaucoup plus important que celui du PBHT (15% à 40°C et 15 MPa). Pour

comprendre ce phénomène, nous avons couplé l'étude par spectroscopie infrarouge avec des modélisations *ab initio* qui ont mis en évidence l'importance des interactions entre le CO₂ et les groupements fonctionnels de la chaîne polymère permettant d'expliquer les différences de comportement observées entre ces deux polymères. De plus, dans un certain domaine de densité, nous avons montré l'existence d'une corrélation entre le gonflement du polymère et la quantité de CO₂ incorporée dans les polymères.

Dans un second temps, la viscosité du PEG a été déterminée grâce au développement d'un viscosimètre à chute de bille original pour des pressions allant jusqu'à 20 MPa et deux températures : 100°C et 150°C. Cette étude a pour l'instant été appliquée au système PEG/scCO₂ où une réduction de viscosité de 15% à 100°C a été mesurée. La détermination de la viscosité du système PBHT/scCO₂ nécessite de nouveaux développements du viscosimètre à chute de bille et fera l'objet d'études ultérieures.

La dernière étape a concerné l'étude de la nanostructuration de la matrice de PEG par des nanoparticules de cuivre. Nous avons tout d'abord déterminé les cinétiques de décomposition du précurseur (Cu(acac)₂) dans le PEG seul et dans les systèmes PEG/scCO₂ et PEG/scCO₂/H₂ par spectroscopie UV-Visible. Cette étude cinétique a permis de montrer le rôle important joué par le PEG sur la transformation du précurseur de cuivre. Une analyse des nanocomposites obtenus par microscopie électronique en transmission haute résolution a montré que des nanoparticules de cuivre de 5 nm sont formées préférentiellement à 150°C dans le système PEG/scCO₂/H₂ alors que des particules de Cu₂O (30-100nm) sont obtenues de façon majoritaire dans le système PEG/scCO₂. Nous avons tenté de proposer un mécanisme de formation pour ces deux types de particules.

Enfin, par un modèle de germination/croissance de nanoparticules métalliques en milieux fluides supercritiques développé à l'ICMCB, nous avons montré, pour la croissance des nanoparticules de cuivre métallique, que le PEG pouvait bloquer la croissance des nanoparticules. En perspective à ces travaux, une étude similaire doit être conduite sur l'élaboration du nanocomposite PBHT/Cu.

L'ensemble de l'étude sur les nanocomposites présentée dans le Chapitre II a permis de répondre au premier objectif de cette thèse. Outre les nouveaux résultats scientifiques obtenus, un nouveau champ d'investigation dans le domaine des matériaux nanostructurés avancés a maintenant été ouvert au laboratoire.

Le second objectif des travaux de thèse a consisté en la synthèse de particules d'aluminium en milieux fluides supercritiques.

Pour cela, nous avons mis en place et développé un montage et un protocole expérimentaux permettant de travailler sous atmosphère inerte, condition nécessaire en raison de la faible stabilité des réactifs employés en présence d'oxygène. L'ensemble de ces développements a permis la synthèse de nanoparticules d'aluminium en hexane supercritique, jamais reportée à ce jour dans la littérature.

L'influence de trois paramètres principaux a été étudiée : la température de réaction, le temps de séjour et l'utilisation d'un catalyseur, l'isopropoxyde de titane. En absence de catalyseur, la température de réaction et le temps de séjour optimaux sont de 250°C et 2h respectivement pour une pression de 5 MPa. Des nanoparticules d'une trentaine de nanomètres, avec un pourcentage d'aluminium métallique, déterminé par XPS, de 60% (pour une profondeur de décapage de 200 nm) sont obtenues. Ces données mettent en évidence l'intérêt de travailler en conditions supercritiques où les tailles de particules formées sont inférieures à celles reportées pour les nanoparticules d'aluminium commerciales Alex©, particules de référence à ce jour. En présence de catalyseur, des particules à la morphologie tout à fait originale ont été obtenues à 250°C et 8 MPa pour 1h de réaction : des cubes de 60 nm d'arête. Le pourcentage d'aluminium métallique atteint 65%.

L'étude du comportement en température de ces cubes a révélé une température d'oxydation, caractéristique de la réactivité des poudres d'aluminium, de 590°C et inférieure à celle reportée pour les particules de référence Alex©.

Une perspective à ces travaux sur la synthèse de nanoparticules d'aluminium concerne la fonctionnalisation de ces nanoparticules par des molécules organiques en vue de leur incorporation dans une matrice de PBHT.

REFERENCES

- 1 Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V. Nanocomposite Science and Technology. Weinheim : Wiley-VCH., **2003**.
- 2 Galfetti, L., De Luca, L. T., Severini, F., Meda, L., Marra, G., Marchetti, M., Regi, M., Bellucci, S. Nanoparticles for solid rocket propulsion. *J. Phys. Conden. Matter* **2006**, 18, S1991-S2005.
- 3 La propulsion d'Ariane V : <http://membres.lycos.fr/vulcain5/corps.htm> (page consultée en Sept. 2008).
- 4 Pivkina, A., Ulyanova, P., Frolov, Y. Nanomaterials for heterogeneous combustion. *Propellants Explos., Pyrotech.* **2004**, 29, 39-48.
- 5 Corbierre, M. K., Cameron, N. S., Sutton, M., Mochrie, S. G. J., Lurio, L. B., Rühm, A., Lennox, R. B. Polymer-stabilized gold nanoparticles and their incorporation into polymer matrixes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10411-10412.
- 6 Xia, X., Cai, S., Xie, C. Preparation, structure and thermal stability of Cu/LDPE nanocomposites. *Mat. Chem. and Phys.* **2006**, 95, 122-129.
- 7 Mbhele, Z. H., Salemane, M. G., Van Sittert, C. G. C. E., Nedeljkovic, J. M., Djokovic, V., Luyt, A. S. Fabrication and characterization of silver-polyvinylalcohol nanocomposites. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 5019-5024.
- 8 Anyaogu, K. C., Fedorv, A. V., Neckers, D. C. Synthesis, characterization and antifouling potential of functionalized copper nanoparticles. *Langmuir* **2008**, 24, 4340-4346.
- 9 Mallick, K., Witcomb, M. J., Scurrell, M. S. Preparation and characterization of a conjugated polymer and copper nanoparticle composite material: A chemical synthesis route. *Mat. Sci. Eng. B* **2005**, 123, 181-186.
- 10 Mallick K., Witcomb, M., Scurrell, M. Fabrication of a nanostructured gold-polymer composite material. *Eur. Phys. J. E.* **2006**, 20, 347-353.
- 11 Mallick, K., Witcomb, M. J., Scurrell, M. S. Palladium nanoparticles in poly(o-phenylenediamine): Synthesis of a nanostructured 'metal/polymer' composite material. *J. Macromol. Sci. A* **2006**, 43, 1469-1476.
- 12 Mallick, K., Witcomb, M. J., Scurrell, M. S. In situ synthesis of copper nanoparticles and poly(o-toluidine): A metal-polymer composite material. *Eur. Pol. J.* **2006**, 42, 670-675.
- 13 Breimer, M. A., Yevgeny, G., Sy, S., Sadik, O. A. Incorporation of metal nanoparticles in photopolymerized organic conducting polymer: a mechanistic insight. *Nano Lett.* **2001**, 1, 305-308.
- 14 Porel, S., Singh, S., Harsha, S. S., Rao, D. N., Radhakrishnan, T. P. Nanoparticle-embedded polymer: In situ synthesis, free-standing films with highly monodisperse silver nanoparticles and optical limiting. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 9-12.

- 15 Sidorov, S. N., Bronstein, L. M., Davankov, V. A., Tsyurupa, M. P., Solodovnikov, S. P., Valetsky, P. M. Cobalt nanoparticle formation in the pores of hyper-cross-linked polystyrene: Control of nanoparticle growth and morphology. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3210-3215.
- 16 Nakao, Y. Noble metal solid sols in poly(Methyl Methacrylate). *J. Colloid and Interface Sci.* **1995**, 171, 386-391.
- 17 Aymonier, C., Bortzmeyer, D., thomann, R., Mülhaupt, R. Poly(methyl methacrylate)/palladium nanocomposites: Synthesis and characterization of the morphological, thermomechanical, and thermal properties. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4874-4878.
- 18 D'Urso, L., Nicolosi, V., Compagnini, G., Puglisi, O. The effect of polymer molecular weight on the formation and evolution of silver-polymer nanocomposite thin films. *Mat. Sci. Eng. C* **2003**, 23, 307-310.
- 19 Sankaran, V., Yue, J., Cohen, R. E., Schrock, R. R., Silbey, R. J. Synthesis of zinc sulfide clusters and zinc particles within microphase-separated domains of organometalli block copolymers. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1133-1142.
- 20 Chan, Y. N. C., Craig, G. S. W., Schrock, R. R., Cohen, R. E. Synthesis of palladium and platinum nanoclusters within microphase-separated diblock copolymers. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 885-894.
- 21 Chan, Y. N. C., Craig, G. S. W., Schrock, R. R., Cohen, R. E. Synthesis of palladium and platinum nanoclusters within microphase-separated diblock copolymers. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 885-894.
- 22 Klabunde, K. J., Habdas, J., Cardenas-Trivino, G. Colloidal metal particles dispersed in monomeric and polymeric styrene and methyl methacrylate. *Chem. Mater.* **1989**, 1, 481-483.
- 23 Lin, B., Morkved, T. L., Meron, M., Huang, Z., Viccaro, P. J., Jaeger, H. M., Williams, S. C., Schlossman, M. L. X-ray studies of polymer/gold nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 3180-3184.
- 24 Zavialov, S. A., Pivkina, A. N., Schoonman, J. Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites. *Solid State Ionics* **2002**, 147, 415-419.
- 25 Salz, D., Mahltig, B., Baalman, A., Wark, M., Jaeger, N. Metal clusters in plasma polymer matrixes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3105-3110.
- 26 Takele, H., Schürmann, U., Greve, H., Paretkar, D., Zaporajtchenko, V., Faupel, F. Controlled growth of Au nanoparticles in co-evaporated metal/polymer composite films and their optical and electrical properties. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2006**, 33, 83-89.

- 27 Biswas, A., Aktas, O. C., Schürmann, U., Zaporojtchenko, V., Faupel, F., Strunskus, T. Tunable multiple plasmon resonance wavelengths response from multicomponent polymer-metal nanocomposite systems. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2655-2657.
- 28 Horiuchi, S., Nakao, Y. Polymer/metal nanocomposites: Assembly of metal nanoparticles in polymer films and their applications. *Curr. Nanosci.* **2007**, 3, 206-214.
- 29 Watkins, J. J., McCarthy, T. J. Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1991-1994.
- 30 Zhang, Y., Erkey, C. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, 38, 252-267.
- 31 Watkins, J. J., McCarthy, T. Chemistry in supercritical fluid swollen polymers: direct synthesis of metal/polymer nanocomposites. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, 73, 158-159.
- 32 Ohde, H., Ohde, M., Wai, C. M. Swelled plastics in supercritical CO₂ as media for stabilization of metal nanoparticles and for catalytic hydrogenation. *Chem. Comm.* **2004**, 930-931.
- 33 Said-Galiyev, E., Nikitin, L., Vinokur, R., Gallyamov, M., Kurykin, M., Petrova, O., Lokshin, B., Volkov, I., Khokhlov, A., Schaumburg, K. New chelate complexes of copper and iron: Synthesis and impregnation into a polymer matrix from solution in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4891-4896.
- 34 Xie, Y., Zhang, C., Miao, S., Ding, K., Miao, Z., An, G., Yang, Z. One-pot synthesis of ZnS/polymer composites in supercritical CO₂-ethanol solution and their applications in degradation of dyes. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 318, 110-115.
- 35 Yang, J., Hasell, T., Wang, W., Howdle, S. M. A novel synthetic route to metal-polymer nanocomposites by *in situ* suspension and bulk polymerization. *Eur. Pol. J.* **2008**, 44, 1331-1336.
- 36 Yoda, S., Hasegawa, A., Suda, H., Uchimaru, Y., Haraya, K., Tsuji, T., Otake, K. Preparation of a platinum and palladium/polyimide nanocomposite film as a precursor of metal-doped carbon molecular sieve membrane via supercritical impregnation. *Chem. Mater.* **2004**, 19, 2363-2368.
- 37 Rosolovsky, J., Boggess, R. K., Rubira, A. F., Taylor, L. T., Stoakley, D. M., St. Clair, A. K. Supercritical fluid infusion of silver into polyimide films of varying chemical composition. *J. Mater. Res.* **1997**, 12, 3127-3133.
- 38 Wong, B., Yoda, S., Howdle, S. M. The preparation of gold nanoparticle composites using supercritical carbon dioxide. *J. of Supercrit. Fluids* **2007**, 42, 282-287.

- 39 Hasell, T., Yoda, S., Howdle, S. M., Brown, P. D. Microstructural characterisation of silver/polymer nanocomposites prepared using supercritical carbon dioxide. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2006**, 26, 276-279.
- 40 Hasell, T., Lagonigro, L., Peacock, A. C., Yoda, S., Brown, P. D., Sazio, P. J. A., Howdle, S. M. Silver nanoparticle impregnated polycarbonate substrates for surface enhanced Raman spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 1265-1271.
- 41 Morley, K. S., Webb, P. B., Tokavera, N. V., Krasnov, A. P., Popov, V. K., Zhang, J., Roberts, C. J., Howdle, S. M. Synthesis and characterization of advanced UHMWPE / silver nanocomposites for biomedical applications. *Eur. Pol. J.* **2007**, 43, 307-314.
- 42 Hasell, T., Thurecht, K. T., Jones, R. D. W., Brown, P. D., Howdle, S. M. Novel one pot synthesis of silver nanoparticle-polymer composites by supercritical CO₂ polymerization in the presence of a RAFT agent. *Chem. Comm.* **2007**, 3933-3935.
- 43 Tomasko, D. L., Li, H., Liu, D., Han, X., Wingert, M. J., Lee, L. J., Koelling, K. W. A review of CO₂ applications in the processing of polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 6431-6456.
- 44 Nikitin, L. N., Gallyamov, M. O., Vinokur, R. A., Nikolaec, A. E., Said-Galiyev, E. E., Khokhlov, A. R., Jespersen, H. T., Schaumburg, K. Swelling and impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide. *J. of Supercrit. Fluids* **2003**, 26, 263-273.
- 45 Fleming, G. K., Koros, W. J. Dilation of polymers by sorption of carbon dioxide at elevated pressures: silicone rubber and unconditioned polycarbonate. *American Institute of Chemical Engineers, National Meeting* **1986**.
- 46 Conforti, R. M., Barbari, T. A., Pozo de Fernandes, M. E. Enthalpy of mixing for a glassy polymer blend from CO₂ sorption and dilation measurements. *Macromolecules* **1996**, 29, 6629-6633.
- 47 Davis, P. K., Lundy, G. D., Palamara, J. E., Duda, J. L., Danner, R. P. New pressure-decay techniques to study gas sorption and diffusion in polymers at elevated pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 1537-1542.
- 48 Sato, Y., Takikawa, T., Sorakubo, A., Takishima, S., Masuoka, H., Imaizumi, M. Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in biodegradable polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4813-4819.
- 49 Sato, Y., Takikawa, T., Takishima, S., Masuoka, H. Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene. *J. of Supercrit. Fluids* **2001**, 19, 18-198.

- 50 Areerat, S., Hayata, Y., Katsumoto, R., Kegasawa, T., Egami, H., Ohshima, M. Measurement and prediction of diffusion coefficient of supercritical CO₂ in molten polymer. *Poly. Eng. Sci.* **2004**, 44, 1915-1924.
- 51 Sato, Y., Takikawa, T., Yamane, M., Takishima, S., Masuoka, H. Solubility of carbon dioxide in PPO and PPS/PS blends. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, 194, 847-858.
- 52 Pantoula, M., Panayiotou, C. Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems Part I. Sorption. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, 37, 254-262.
- 53 Aubert, J. H. Solubility of carbon dioxide in polymers by the quartz crystal microbalance technique. *J. Supercrit. Fluids* **1998**, 11, 163-172.
- 54 Kamaiya, Y., Mizoguchi, K., Terada, K., Fujiwara, Y., Wang, J. S. CO₂ sorption and dilation of poly(methylmethacrylate). *Macromolecules* **1998**, 36, 472-478.
- 55 Keller, J. U., Rave, H., Staudt, R. Measurement of gas absorption in a swelling polymeric material by a combined gravimetric-dynamic method. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 2269-2275.
- 56 Wissinger, R. G., Paulaitis, M. E. Swelling and sorption in polymer-CO₂ mixtures at elevated pressures. *J. Polym. Sci. B* **1987**, 25, 2497-2510.
- 57 Tang, M., Huang, W. H., Chen, Y.P. Comparisons of the sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into polycarbonate and polysulfone. *J. Chi. Inst. Chem. Eng.* **2007**, 38, 419-424.
- 58 Schnitzler, J. V., Eggers, R. Mass transfer in polymers in a supercritical CO₂-atmosphere. *J. Supercrit. Fluids* **1999**, 16, 81-92.
- 59 Muth, O., Hirth, T., Vogel, H. Investigation of sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into poly(vinyl chloride). *J. Supercrit. Fluids* **2001**, 19, 299-306.
- 60 Webb, K. F., Teja, A. S. Solubility and diffusion of carbon dioxide in polymers. *Fluid Phase Equilib.* **1999**, 158-160, 1029-1034.
- 61 Zhang, Y., Gangwani, K. K., Lemert, R. M. Sorption and swelling of block copolymers in the presence of supercritical fluid carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **1997**, 11, 225-134.
- 62 Bonavoglia, B., Storti, G., Morbidelli, M., Rajendran, A., Mazzotti, M. Sorption and swelling of semicrystalline polymers in supercritical CO₂. *J. Pol. Sci. B* **2006**, 44, 1531-1546.
- 63 Daneshvar, M., Kim, S., Gulari, E. High-pressure phase equilibria of poly(ethylene glycol)-carbon dioxide systems. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2124-2128.
- 64 Weidner, E., Wiesmet, V., Knez, Z., Skerget, M. Phase equilibrium (solid-liquid-gas) in polyethylene glycol-carbon dioxide systems. *J. Supercrit. Fluids* **1997**, 10, 139-147.

- 65 Gourgouillon, D., Nunes da Ponte, M. High pressure phase equilibria for poly(ethylene glycol)s + CO₂ : experimental results and modelling. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 5369-5375.
- 66 Wiesmet, V., Weidner, E., Behme, S., Sadowski, G., Arlt, W. Measurement and modelling of high-pressure phase equilibria in the systems polyethyleneglycol (PEG)-propane, PEG-nitrogen and PEG-carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, 17, 1-12.
- 67 Lopes, J. A., Gourgouillon, D., Pereira, P. J., Ramos, A. M., Nunes da Ponte, M. On the effect of polymer fractionation on phase equilibria in CO₂ + poly(ethylene glycol)s systems. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, 16, 261-267.
- 68 Garg, A., Glari, E., Manke, C. W. Thermodynamics of polymer melts swollen with supercritical gases. *Macromolecules* **1994**, 27, 5643-5653.
- 69 Edwards, R. R., Tao, Y., Xu, S., Wells, P. S., Yun, K. S., Parcher, J. F. Chromatographic investigation of CO₂-polymer interactions at near-critical conditions. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1287-1295.
- 70 Briscoe, B. J., Kelly, C. T. The plasticization of a polyurethane by carbon dioxide at high pneumatic stresses. *Polymer* **1995**, 36, 3099-3102.
- 71 Flichy, N. M. B., Kazarian, S. G., Lawrence, C. J., Briscoe, B. J. An ATR-IR study of poly(dimethylsiloxane) under high-pressure carbon dioxide: simultaneous measurement of sorption and swelling. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 754-759.
- 72 Pasquali, I., Andanson, J. M., Kazarian, S. G., Bettini, R. Measurement of CO₂ sorption and PEG 1500 swelling by ATR-IR spectroscopy. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, 45, 384-390.
- 73 Guadagno, T., Kazarian, S. G. High-pressure CO₂-expanded solvents: Simultaneous measurement of CO₂ sorption and swelling of liquid polymers with in-situ near-IR spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13995-13999.
- 74 Brantley, N. H., Kazarian, S. G., Eckert, C. A. *In situ* FTIR measurement of carbon dioxide sorption into poly(ethylene terephthalate) at elevated pressures. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 764-775.
- 75 Nalawade, S. P., Picchioni, F., Janssen, L. P. B. M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: processing aspects and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 19-43.
- 76 Royer, J. R., DeSimone, J. M., Khan, S. A. Carbon dioxide-induced swelling of poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules* **1999**, 32, 8965-8973.
- 77 Buback, M., Schweer, J., Tups, H. Near infrared absorption of pure carbon dioxide up to 3100 bar and 500 K. I. Wavenumber range 320 cm⁻¹ to 5600 cm⁻¹. *Z. Naturforsch. A* **1986**, 41, 505-511.

- 78 Fried, J. R., Li, W. J. High-pressure FTIR studies of gas-polymer interactions. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 41, 1123-1131.
- 79 Van der Vegt, N.F.A. A molecular dynamics simulation study of solvation thermodynamical quantities of gases in polymeric solvents. *J. Membr. Sci.* **2002**, 205, 125-139.
- 80 Yampolskii, Y., Wile, D., Maher, C. Novel correlation for solubility of gases in polymers: effect of molecular surface area of gases. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 76, 552-560.
- 81 VanGinderen, P., Herrebout, W. A., VanderVeken, B. J. Van der Waals complex of dimethylether with carbon dioxide. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5391-5396.
- 82 Kilic, S., Michalik, S., Wang, Y., Johnson, J. K., Enick, R. M., Beckman, E. J. Effect of grafted Lewis base groups on the phase behavior of model poly(dimethyl siloxanes) in CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 6415-6424.
- 83 Drohmann, C., Beckman, E. J. Phase behavior of polymers containing ether groups in carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2002**, 22, 103-110.
- 84 Kilic, S., Michalik, S., Wang, Y., Johnson, J. K., Enick, R. M., Beckman, E. J. Phase behavior of oxygen-containing polymers in CO₂. *Macromolecules* **2007**, 40, 1332-1341.
- 85 Herrebout, W. A., Delanoye, S. N., Van der Veken, B. J. On the formation of a Van der Waals complex between ethene and carbon dioxide in liquid argon. An FTIR and *ab initio* study *J. Mol. Struct.* **2004**, 706, 107-113.
- 86 Vitoux, P., Tassaing, T., Cansell, F., Aymonier, C. In situ IR spectroscopy and *ab initio* calculations to study polymer swelling by supercritical CO₂. *J. Phys. Chem. B* Submitted.
- 87 Erriguible, A., Marias, F., Cansell, F., Aymonier, C. Monodisperse model to predict the growth of inorganic nanostructured particles in supercritical fluids through a coalescence and aggregation mechanism, to be published.
- 88 Le Neindre, B. Viscosité : définitions et dispositifs de mesure. *Techniques de l'Ingénieur*, K 478.
- 89 Areerat, S., Nagata, T., Oshima, M. Measurement and prediction of LDPE/CO₂ solution viscosity. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, 42, 2234-2245.
- 90 Nobelen, M., Hoppe, S., Fonteix, C., Pla, F., Dupire, M., Jacques, B. Modeling of the rheological behavior of polyethylene/supercritical CO₂ solutions. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 5334-5345.
- 91 Kwag, C., Manke, C. W., Gulari, E. Rheology of molten polystyrene with dissolved supercritical and near-critical gases. *J. Polym. Sci. B* **1999**, 37, 2771-2781.
- 92 Gerhardt, L. J., Manke, C. W., Gulari, E. Rheology of polydimethylsiloxane swollen with supercritical carbon dioxide. *J. Polym. Sci. B* **1997**, 35, 523-534.

- 93 Lee, M., Park, C. B., Tzoganakis, Measurements and modelling of PS/supercritical carbon dioxide solution viscosities. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, 39, 99-109.
- 94 Bae, Y. C., Gulari, Es. Viscosity reduction of polymeric liquid by dissolved carbon dioxide. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 459-466.
- 95 Liu, K., Schuch, F., Kiran, E. High-pressure viscosity and density of poly(methylmethacrylate) + acetone and poly(methylmethacrylate) + acetone + CO₂ systems. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, 39, 89-101.
- 96 Flichy, N. M. B., Lawrence, C. J., Kazarian, S. G. Rheology of poly(propylene glycol) and suspensions of fumed silica in poly(propylene glycol) under high-pressure CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 6310-6319.
- 97 Gourgouillon, D., Avelino, H. M. N. T., Fareleira, J. M. N. A., Nunes da Ponte, M. Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO₂-saturated PEG 400. *J. Supercrit. Fluids* **1998**, 13, 177-185.
- 98 Cracium, D. L., Cozar, C., Chris, O., Agut, V., Rusu, C., Rusu, D. Spectroscopic studies of some oxygen-bonded copper (II) β -diketonate complexes. *J. Mol. Struct.* **2001**, 563-564, 573-578.
- 99 Marre, S., Erriguible, A., Perdomo, A., Cansell, F., Marias, F., Aymonier, C. Kinetically-controlled formation of supported nanoparticles in low temperature supercritical media for development of advanced nanostructured materials. *Chem. Mater.*, Submitted.
- Arriga, R., Pessey, V., Weill, F., Chevalier, B., Etourneau, J., Cansell, F. Kinetic study of chemical transformation in supercritical media of bis(hexa(fluoroacetylacetonate)copper(II) hydrate). *J. Supercrit. Fluids* **2001**, 20, 55-59.
- 100 Pestryakov, A.N., Petranovskii, V. P., Kryazhov, A., Ozhereliev, O., Pfänder, N., Knop-Gericke, A. Study of copper nanoparticles formation on supports of different nature by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 385, 173-176.
- 101 Yeshchenko, O. A., Dmitruk, I. M., Dmytruk, A., Alexeenko, A. A. Influence of annealing conditions on size and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix. *Mat. Sci. Eng. B* **2007**, 137, 247-254.
- 102 Salz, D., Mahltig, B., Baalman, A., Wark, M., Jaeger, N. Metal clusters in plasma polymer matrixes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3105-3110.
- 103 Ivanov, Y. F., Osmonoliev, M. N., Sedoi, V. S., Arkhipov, V. A. A., Bondarchuk, S. S., Vorozhtsov, A. B., Korotkikh, A. G., Kuznetsov, V. T. Production of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions. *Propellants Explos., Pyrotech.* **2003**, 28, 319-333.
- 104 Puszynski, J. A. Formation, characterization and reactivity of nanoenergetic powders. *Proceeding of the International Pyrotechnics Seminar* **2002**, 583.

- 105 Sanchez-Lopez, J. C., Caballero, A., Fernandez, A. Characterisation of passivated aluminium nanopowders: an XPS and TEM / EELS study. *J. Eur Ceram. Soc.* **1998**, 18, 1195-1200.
- 106 Champion, Y., Bigot, J. Synthesis and structural analysis of aluminum nanocrystalline powders. *Nanostruct. Mater.* **1998**, 10, 1097-1110.
- 107 Xu, B., Tanaka, S. I. Multiply twinned aluminum nanoparticles. *Nanostruct. Mater.* **1997**, 8, 1131-1137.
- 108 Weigle, J. C., Luhrs, C. C., Chen, C. K., Perry, W. Lee, Mang, J. T., Nemer, M. B., Lopez, G. P., Phillips, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18601-18607.
- 109 Elizer, S., Eliaz, N., Grossman, E., Fisher, D., Gouzman, I., Henis, Z., Pecker, S., Horovitz, Y., Fraenkel, M., Maman, S., Lereah, Y. Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 144119-1-6.
- 110 Hahn, H., Averbach, R. S. The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* **1990**, 87, 1113-1115.
- 111 Sen, P., Ghosh, J., Abdullah, A., Kumar, P., Preparation of Cu, Ag, Fe and Al nanoparticles by the exploding wire technique. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **2003**, 115, 499-508.
- 112 Lerner, M. I., Shamanskii, V. V. Synthesis of nanoparticles by high-power current pulses. *J. of Struct. Chem.* **2004**, 45, S111-S114.
- 113 Kwon, Y. S., Jung, Y. H., Yavorovsky, N. A., Illyn, A. P., Kim, J. S. Ultra-fine powder by wire explosion method. *Scripta Mater.* **2001**, 44, 2247-2251.
- 114 Tepper, F. Nanosize powders produced by elcetro-explosion of wire and their potential applications. *Powder Metall.* **2000**, 43, 320-322.
- 115 Sedoi, V. S., Ivanov, Y. F. Particles and crystallites under electrical explosion of wires. *Nanotechnology* **2008**, 19, 145710.
- 116 Sarathi, R., Sindhu, T. K., Chakravarthy, S. R. Generation of nano aluminum powder through wire explosion process and its characterization. *Mater. Charact.* **2007**, 58, 148-155.
- 117 Jiang, W., Yatsui, K. Pulsed wire discharge for nanosize powder synthesis. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1998**, 26, 1498-1501.
- 118 Murai, K., Chuhyun, C., Hisayuki, S., Weihua, J., Kiyoshi, Y. Particle size distribution of copper nanosized powders prepared by pulsed wire discharge. *IE Trans. Fundam. Mater.* **2005**, 125, 39-44.
- 119 Ivanov, V., Kotov, Y. A., Samatov, O. H., Böhme, R., Karow, H. U., Schumacher, G. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nano powders by techniques based on electric pulsed power. *Nanostruct. Mater.* **1995**, 6, 287-290.

- 120 Green, M. L., Levy, R. A., Nuzzo, R. G., Coleman, E. Aluminum films prepared by metal-organic low pressure chemical vapour deposition. *Thin Solid Films* **1984**, 114, 367-377.
- 121 Levy, R. A., Green, M. L., Gallagher, P. K. Characterization of LPCVD aluminum for VLSI processing. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 2175-2182.
- 122 Biswas, D. R., Ghosh, C., Layman, R. L. Vapor phase deposition of aluminum film on quartz substrate. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 234-236.
- 123 Caarlsson, J. O., Gorbatskin, S., Lubben, D., Greene, J. E. Thermodynamics of the homogeneous and heterogeneous decomposition of trimethylaluminum, monomethylaluminum, and dimethylaluminumhydride: effects on scavengers and ultraviolet-laser photolysis. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 2759-2770.
- 124 Yeddanapalli, L. M., Schubert, C. C. Thermal and photochemical decomposition of gaseous aluminum trimethyl. *J. Chem. Phys.* **1946**, 14, 1-7.
- 125 Gow, T. R., Lin, R., Cadwell, L. A., Lee, F., Backman, A. L., Masel, R. I. Decomposition of trimethylaluminum on Si(100). *Chem. Mater.* **1989**, 1, 406-411.
- 126 Squire, D. W., Dulcey, C. S., Lin, M. C. Mechanistic studies of the decomposition of trimethylaluminum on heated surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1985**, 3, 1513-1519.
- 127 Kuech, T. F., Wolford, D. J., Veuhoff, E., Deline, V., Mooney, P. M., Potemski, R., Bradley, J. Properties of high-purity $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ grown by the metal-organic vapor-phase-epitaxy techniques using methyl precursors. *J. Appl. Phys.* **1987**, 62, 632-643.
- 128 Kobayashi, T., Sekiguchi, A., Akiyama, N., Hosokawa, N., Asamaki, T. Growth of Al films by gas-temperature-controlled chemical vapour deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, 10, 525-538.
- 129 Beach, D. B., Blum, S. E., LeGoues, F. K. Chemical vapour deposition of aluminum from trimethylamine alane. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, 7, 3117-3118.
- 130 Vahlas, C., Ortiz, P. Oquab, D., Hall, I. W. Toward the improvement of the microstructure of chemical vapour deposited aluminum on silicon carbide. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, C583-C589.
- 131 Mantell, D. A. The role of oxygen in chemical vapour deposition nucleation barriers of triisobutylaluminum on silicon. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, 7, 630-633.
- 132 Mantell, D. A. Surface mechanisms in aluminum chemical vapour deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, 9, 1045-1050.
- 133 Bent, B. E., Nuzzo, R. G., Dubois, L. H. Surface organometallic chemistry in the chemical vapor deposition of aluminum films using triisobutylaluminum. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1634-1644.

- 134 Gross, M. E., Cheung, K. P., Fleming, C. G., Kovalchick, J., Heimbrock, L. A. Metalorganic chemical vapour deposition of aluminum from trimethylamine alane using Cu and TiN nucleation activators. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1991**, 9, 57-64.
- 135 Gross, M. E., Dubois, L. H., Nuzzo, R. G., Cheung, K. P. Metal-organic chemical vapor deposition of aluminum from trialkylamine alanes. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, 204, 383-390.
- 136 Gladfelter, W. L., Boyd, D. C., Jensen, K. F. Trimethylamine complexes of alane as precursors for the low-pressure chemical vapour deposition of aluminum. *Chem. Mater.* **1989**, 1, 339-343.
- 137 Masu, K., Yokoyama, M., Matsushashi, H., Tsubouchi, K. Contribution of free electrons to Al CVD on a Si surface by photo-excitation. *Appl. Surf. Sci.* **1994**, 79/80, 237-243.
- 138 Nakajima, T., Tanaka, T., Yamashita, K. A theoretical study of aluminum chemical vapour deposition using dimethylaluminum hydride: a surface reaction mechanism on Al(111). *Surf. Sci.* **2000**, 444, 99-112.
- 139 Kondoh, E., Ohta, T. Chemical vapour deposition of aluminum from dimethylaluminum hydride: characteristics of DMAH vaporization and Al growth kinetics. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, 13, 2863-2871.
- 140 Tsubouchi, K., Masu, K., Shigeeda, N., Matano, T., Hiura, Y., Mikoshiba, N. Complete planarization of via holes with aluminum by selective and nonselective chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 1221-1223.
- 141 Amazawa, T. Very low pressure selective aluminum chemical vapour deposition using dimethylaluminum hydride without H₂ carrier gas. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 4327-4332.
- 142 Shinzawa, T., Uesugi, F., Nishiyama, I., Sugai, K., Kishida, S., Okabayashi, H. New molecular compound precursor for aluminum chemical vapour deposition. *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, 14, 14-24.
- 143 Shavkunov, S. P., Degtev, M. I., Korzanov, V. S. A complex method of applying aluminum to carbon fiber. *Prot. Met.* **2003**, 39, 385-388.
- 144 US Patent 3376173.
- 145 Baum, T. H., Larson, C. E., Jackson, R. L. Laser-induced chemical vapor deposition of aluminum. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 1264-1266.
- 146 Jouet, R. J., Warren, A. D., Rosenberg, D. M., Bellitto, V. J., Park, K., Zachariah, M. R. Surface passivation of bare aluminum nanoparticles using perfluoroalkyl carboxylic acids. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2987-2996.

- 147 Johnson, C. E., Higa, K. T. Preparation of nanometer sized aluminum powders. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, 457, 131-135.
- 148 Foley, T. J., Johnson, C. E., Higa, K. T. Inhibition of oxide formation on aluminum nanoparticles by transition metal coating. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4086-4091.
- 149 Frigo, D. M., Van Eijden, J. M. Preparation and properties of alane dimethylethylamine, a liquid precursor for MOCVD. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 190-195.
- 150 Dufaux, D. P., Axelbaum, R. L. Nanoscale unagglomerated nonoxide particles from a sodium coflow flame. *Combust. Flame* **1995**, 100, 350-358.
- 151 Il'in, A. P., Popenko, E. M., Gromov, A. A., Shamina, Y. Y., Tikhonov, D. V. Combustion of agglomerated ultrafine aluminum powders in air. *Combust. Explos. Shock Waves* **2002**, 38, 665-669.
- 152 Li, X., Kim, B. Y., Rhee, S. W. structural characterization of aluminum films deposited on sputtered-titanium nitride/silicon substrate by metalorganic chemical vapour deposition from dimethylethylamine alane. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 3426-3428.
- 153 Tokumitsu, E., Yamada, T., Konagai, M., Takahashi, K. Photo-metalorganic molecular beam epitaxy: a new epitaxial growth technique. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, 7, 706-710.
- 154 Foulon, F., Stuke, M. Excimer laser projection patterned deposition of Al via photolytically driven decomposition of trialkylamine alane as adsorbate precursor. *Appl. Phys. A* **1993**, 56, 267-273.
- 155 Higashi, G. S., Fleming, C. G. Patterned aluminum growth via excimer laser activated metalorganic chemical vapour deposition. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 1051-1053.
- 156 Lee, H. W., Allen, S. D. High deposition rate laser direct writing of Al on Si. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 2087-2089.
- 157 Cacouris, T., Scelsi, G., Shaw, P., Scarmozzino, R., Osgood, R. M. Laser direct writing of aluminum conductors. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 52, 1865-1867.
- 158 Popov, C., Ivanov, B., Shanov, V. Mass spectrometric study of laser induced pyrolytic decomposition of TIBA and TMAA. *J. Phys. IV* **1993**, 3, 107-112.
- 159 Faltermeier, J., Knorr, A., Taveli, R., Gundlach, H., Arun Kumar, K., Peterson, G. G., Kaloyeros, A. E. Integrated plasma-promoted chemical vapor deposition route to aluminum interconnect and plug technologies for emerging computer chip metallization. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1997**, 15, 1758-1766.
- 160 Herley, P. J., Jones, W. Nanoparticle generation by electron beam induced atomization of binary metal azides. *Nanostruct. Mater.* **1993**, 2, 553-562.

- 161 Sanchez-Lopez, J. C., Gonzalez-Elipe, A. R., Fernandez, A. Passivation of nanocrystalline Al prepared by the gas phase condensation method: An X-ray photoelectron spectroscopy study. *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 703-710.
- 162 Ermoline, A., Schoenitz, M., Dreizin, E., Yao, N. production of carbon-coated aluminum nanopowders in pulsed microarc discharge. *Nanotechnology* **2002**, 13, 638-643.
- 163 Lee, S. J., Han, S. W., Kim, K. Perfluorocarbon-stabilized silver nanoparticles manufactured from layered silver carboxylates. *Chem. Comm.* **2002**, 442-443.
- 164 Sardar, S. A., Duschek, R., Blyth, R. I. R., Netzer, F. P., Ramsey, M. G. The bonding of aldehydes on aluminum: benzaldehyde on Al(111). *Surf. Sci.* **2000**, 468, 10-16.
- 165 Crowell, J.E., Chen, J. G., Yates, J. T. A vibrational study of the adsorption and decomposition of formic acid and surface formate on Al(111). *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 3111-3122.
- 166 Kwon, Y. S., Gromov, A. A., Strokova, J. I. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 5558-5564.
- 167 Gromov, A. A., Förter-Barth, U., Teipel, U. Aluminum nanopowders produced by electrical explosion of wires and passivated by non-inert coatings: Characterization and reactivity with air and water. *Powder Technol.* **2006**, 164, 111-115.
- 168 Guo, L., Song, W., Hu, M., Xie, C., Chen, X. Preparation and reactivity of aluminum nanopowders coated by hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB). *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 2413-2417.
- 169 Dubois, C., Lafleur, P. G., Roy, C., Brousseau, P., Stowe, R. A. Polymer-grafted metal nanoparticles for fuel applications. *J. Propuls. Powder* **2007**, 23, 651-658.
- 170 Diaz, E., Brousseau, P., Ampleman, G., Prud'Homme, R. E. Polymer nanocomposites from energetic thermoplastic elastomers and Alex©. *Propellants Explos., Pyrotech.* **2003**, 28, 210-215.
- 171 Mench, M. M., Kuo, K. K., Yeh, C. L., Lu, Y. C. Comparison of thermal behaviour of regular and ultra-fine aluminium powders (Alex) made from plasma explosion process. *Combust. Sci. and Tech.* **1998**, 135, 269-292.
- 172 Surianarayama, D. Oxidation kinetics of aluminum nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 1108-1110.
- 173 Chen, C. C., Bozzelli, J. W. Structures, intramolecular rotation barriers and thermochemical properties of methyl ethyl, methyl isopropyl and methyl *tert*-butyl ethers and the corresponding radicals. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4531-4546.

- 174 Peng, J., Cedeno, D. L., Manzanares, C. *Cis-* and *trans*-3-hexene: infrared spectrum in liquid argon solution, ab initio calculations of equilibrium geometry, normal coordinate analysis and vibrational assignments. *J. Mol. Struct.* **1998**, 440, 265-288.
- 175 Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., Stewart, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902-3209.
- 176 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Jr., T. V.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT; Gaussian 03, Revision C.02 ed., **2004**.
- 177 Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007-1023.
- 178 Wilson, A. K., Mourik, T. V., Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. *J. Mol. Struct.* **1996**, 388, 339-349.
- 179 Tatewaki, H., Huzinaga, S. *J. Comput. Chem.* **1980**, 3, 205.
- 180 Kendall, R. A., Dunning, T. H., Harrison, R. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796-6806.
- 181 Moller, C., Plesset, M. S. *Phys. Rev.* 1934, 46, 618.
- 182 Boys, S. F., Bernardi, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys* 1970, 19, 553-566.
- 183 Panda, S., Pratsinis, S. E. Modeling the synthesis of aluminum particles by evaporation - condensation in an aerosol flow reactor. *Nanostruct. Mater.* **1995**, 5, 755-767.

- 184 Iwama, S., Hayakawa, K. Vaporization and condensation of metals in a flowing gas with high velocity. *Nanostruct. Mater.* **1992**, 1, 113-118.
- 185 Gong, W., Li, H., Zhao, Z., Chen, J. Ultrafine particles of Fe, Co and Ni ferromagnetic metals. *J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 5119-5121.
- 186 Recknagle, K., Xia, Q., Chung, J. N., Crowe, C. T., Hamilton, H., Collins, G. S. Properties of nanocrystalline zinc produced by gas condensation. *Nanostruct. Mater.* **1994**, 4, 103-111.
- 187 Bowles, R. S., Kolstad, J. J., Calo, J. M., Andres, R. P. Generation of molecular clusters of controlled size. *Surface Science* **1981**, 106, 117-124.
- 188 Birringer, R., Gleiter, H., Klein, H. P., Marquardt, P. Nanocrystalline materials: an approach to a novel solid structure with gas - like disorder?. *Phys. Lett.* **1984**, 102A, 365-369.
- 189 Hahn, H., Eastman, J. A., and Siegel, R. W. Processing of nanophase ceramics. *Ceramic Transactions 1B, Ceramic Powder Science* **1988**, 1115-1122.
- 190 Champion, Y., Bigot, J. Characterization of nanocrystalline copper powders prepared by melting in a cryogenic liquid. *Mat. Sci. Eng. A* **1996**, 217/218, 58-63.
- 191 Bigot, J. French Patent N° 8307414 (1993).
- 192 Bigot, J. *Ann. Chim. Fr.* **1993**, 18, 117.
- 193 Champion, Y., Bonnentien, J. L., Langlois, C., Duhamel, C., Moulin, J., Mazaleyrat, F., Bayle-Guillemaud, P., Hÿtch, M. J. Synthesis and processing of metallic nano powders for the study of their mechanical and magnetic properties. *Mater. Sci. Forum* **2003**, 426-432, 2411-2416.
- 194 Ekpe, S. D., Bezuidenhout, L. W., Dew, S. K. Deposition rate model of magnetron sputtered particles. *Thin Solid Films* **2005**, 474, 330-336.
- 195 Haas, V., Birringer, R. The morphology and size of nanostructured Cu, Pd and W generated by sputtering. *Nanostruct. Mater.* **1992**, 1, 491-504.
- 196 Gamino, M., de Oliveira, J. T. D., dos Santos, C. R., Bohn, F., Schelp, L. F., Denardin, J. C. Deposition of Co nanoparticles in a CoO/Al₂O₃ matrix by magnetron sputtering. *J. Magnet. Magnet. Mater.* **2008**, 320, e308-e311.
- 197 Nyaiesh, A. R., Holland, L. The effects of gas composition on discharge and deposition characteristics when magnetron sputtering aluminum. *Vacuum*, **1981**, 31, 371-375.
- 198 Christou, C., Barber, Z. H. Ionization of sputtered material in a planar magnetron discharge. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, 18, 2897-2907.
- 199 Calss, W. H. Deposition and characterization of magnetron sputtered aluminum and aluminum alloy films. *Solid State Technol.* **1979**, 61-68.

- 200 Rossnagel, S. M., Hopwood, J. Metal ion deposition from ionized magnetron sputtering discharge. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1994**, 12, 449-453.
- 201 Rossnagel, S. M., Hopwood, J. Magnetron sputter deposition with high levels of metal ionization. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 3285-3287.
- 202 Kusano, Y., Christou, C., Barber, Z. H., Events, J. E., Huchings, I. M. Deposition of carbon nitride films by ionised magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **1999**, 355, 117-121.
- 203 Nouvellon, C., Konstantinidis, S., Dauchot, J. P., Wautelet, M., Jouan, P. Y., Ricard, A. Emission spectrometry diagnostic of sputtered titanium in magnetron amplified discharges. *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 32-36.
- 204 Nikoforov, S. A., Urm, K. W., Kim, G. H., Rim, G. H., Lee, S. H. Preparation and characterization of TiN coatings produced by combination of PID and ICP assisted magnetron PVD. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 171, 106-111.
- 205 Rocke, M. J. Effects of residual gas control in relationship with sputtered aluminum film morphology and electromigration properties in fine-line very large scale integrated structures. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, 6, 1675-1680.
- 206 Holber, W. M., Logan, J. S., Grabarz, H. J., Yeh, J. T. C., Caughman, J. B. O., Sugarman, A., Turene, F. Copper deposition by electron cyclotron resonance plasma. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, 11, 2903-2910.
- 207 Yonesu, A., Watashi, S., Yoshimi, M., Yamashiro, Y. Microwave plasma-assisted ionization of sputtered aluminum atoms in DC magnetron sputtering. *Vacuum* **2006**, 80, 671-674.
- 208 Yonesu, A., Takemoto, H., Hirata, M., Yamashiro, Y. Development of a cylindrical DC magnetron sputtering apparatus assisted by microwave plasma. *Vacuum*, **2002**, 66, 275-278.
- 209 Helmersson, U., Lattemann, M., Bohlman, J., Ehiasarian, A. P., Gudmundsson, J. T. Review Ionized Physical Vapor Deposition (IPVD): a review of technology and applications. *Thin Solid Films* **2006**, 513, 1-24.
- 210 US Patent 6689192.
- 211 Chen, C. K., Gleiman, S., Phillips, J. *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 1256-1265.
- 212 Jang, D., Kim, D. Synthesis of nanoparticles by pulsed laser ablation of consolidated metal microparticles. *Appl. Phys. A* **2004**, 79, 1985-1988.
- 213 Ullmann, M., Friedlander, S. K., Schmidt-Ott, A. Nanoparticles formation by laser ablation. *J. Nanopart. Res.* **2002**, 4, 499-509.
- 214 Ogawa, K., Vogt, T., Ullmann, M., Johnson, S., Friedlander, S. K. Elastic properties of nanoparticle chain aggregates of TiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ generated by laser ablation. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 63-73.

- 215 Becker, M. F., Brock, J. R., Cai, H., Henneke, D. E., Keto, J. W., Lee, J., Nichols, W. T., Glicksman, H. D. Metal nanoparticles generated by laser ablation. *Nanostruct. Mater.* **1998**, 10, 853-863.
- 216 Kim, D., Jang, D. Synthesis of nanoparticles and suspensions by pulsed laser ablation of microparticles in liquid. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 8045-8049.
- 217 Mafuné, F., Kohno, J., Takeda, Y., Kondow, T. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9111-9117.
- 218 Balchev, I., Minkovshi, N., Marinova, T., Shipochka, M., Sabotinov, N. Composition and structure characterization of aluminum after laser ablation. *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, 135, 108-112.
- 219 Yamamoto, T., Mazumder, J. Synthesis of nanocrystalline NbAl₃ by laser ablation technique. *Nanostruct. Mater.* **1996**, 7, 305-312.
- 220 Grigoriu, C., Hirai, M., Nishiura, K., Jiang, W., Yatsui, K. Synthesis of nanosized aluminum nitride powders by pulsed laser ablation. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 2631-2633.
- 221 Ganeev, R. A., Chakravarty, U., Naik, P. A., Srivastava, H., Mukherjee, C., Tiwari, M. K., Nandedkar, R. V., Gupta, P. D. Pulsed laser deposition of metal films and nanoparticles in vacuum using subnanosecond laser pulses. *Appl. Optics* **2007**, 46, 1205-1209.
- 222 Amoroso, S., Bruzzese, R., Vitiello, M., Nedialkov, N. N., Atanasov, P. A. Experimental and theoretical investigations of femtosecond laser ablation of aluminum in vacuum. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 044907-1.
- 223 Perrière, J., Boulmer-Leborgne, C., Benzerga, R., Tricot, S. Nanoparticle formation by femtosecond laser ablation. *J. Phys. D* **2007**, 40, 7069-7076.
- 224 Herley, P. J., Jones, W. Ultra-fine particles of aluminum formed by electron-beam-induced decomposition of aluminum hydride. *Mater. Lett.* **1989**, 7, 441-444.
- 225 Tsao, J. Y., Ehrlich, D. J. Patterned photonucleation of chemical vapor deposition of Al by UV-laser photodeposition. *Appl. Phys. Lett.* **1984**, 45, 617-619.
- 226 Gottsleben, O., Roesky, H. W., Stuke, M. Two-step generation of aluminum microstructures on laser-generated pd pre-nucleation patterns using thermal cvd from (trimethylamine)trihydridoaluminum. *Adv. Mater.* **1991**, 3, 201-202.
- 227 Blonder, G. E., Higashi, G. S., Fleming, C. G. Laser projection patterned aluminum metallization for integrated circuit applications. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 50, 766-768.

ANNEXES

ANNEXE 1 : PRINCIPE DES MODELISATIONS MOLECULAIRES

La configuration initiale utilisée pour PME [173] et 3-Hex [174] correspond au conformère de plus faible énergie reportée par différents auteurs. Ces derniers ont étudié les propriétés conformationnelles de ces molécules en utilisant des calculs *ab initio* et la méthode de la Fonctionnelle de la Densité. Les conformations les plus stables des systèmes PME-CO₂ et 3-Hex-CO₂ ont été préalablement déterminées à l'aide d'un modèle semi-empirique [AM1, 175]. Elles sont de nouveau optimisées par une méthode *ab initio* implémentée dans le programme Gaussian 2003 [176]. Les calculs de géométrie et d'énergie ont ensuite été réalisés en utilisant les fonctions de base aug-cc-pVDZ (augmented correlation-consistent polarized Valence Double basis sets) proposées par Dunning et al. [177, 178, 179, 180] selon la méthode de perturbation de Møller - Plesset à l'ordre 2 (MP2) afin d'inclure les effets de corrélation électronique [181]. Les modélisations de géométrie n'ont été soumises à aucune contrainte particulière exceptée dans le cas de la molécule de CO₂ isolée (symétrie D_{∞h}). Les énergies de stabilisation présentées ici ont été obtenues selon la méthode de la supermolécule : l'énergie du système correspond à la différence entre l'énergie de chaque complexe et la somme des énergies des monomères isolés. Les erreurs de superpositions de fonctions de base (basis set superposition errors-BSSSE) ont été calculées selon la méthode explicitée par Boys et Bernardi [182]. Le logiciel AGUI a été utilisé pour présenter les structures calculées.

ANNEXE 2 : TRAITEMENT D'IMAGES ET MODELE POUR L'ESTIMATION DE LA VISCOSITE

Traitement d'images

Le traitement d'images est réalisé sous Matlab et permet de traiter de façon automatique l'ensemble des images constituant un film de chute de bille. Le principe se décompose en trois étapes :

- La première étape consiste à effectuer une rehausse de chaque image. On utilise pour cela une image dite de fond (c'est-à-dire une image ne contenant pas la bille) qui, après avoir subi une « ouverture », est soustraite à chaque image du film. Les images ainsi obtenues sont normalisées (ramenées à des niveaux de gris sur la gamme 0-255). On élimine ainsi toutes les impuretés éventuellement présentes sur les images et pouvant fausser la détermination de la vitesse terminale de chute de la bille. On s'affranchit surtout de tout problème lié à d'éventuelles présences de gradient d'éclairage de la bille et du fluide. On obtient une image dite « nettoyée » (**Figure 1(a)**).
- La seconde étape consiste en une détection du contour de la bille soit par seuillage lorsque la bille est éclairée de façon homogène (méthode rapide) (**Figure 1(b)**), soit par détermination du lieu de gradient de niveau de gris maximum (technique plus lente) lorsque la bille présente une altération d'éclairage (**Figure 1(c)**).

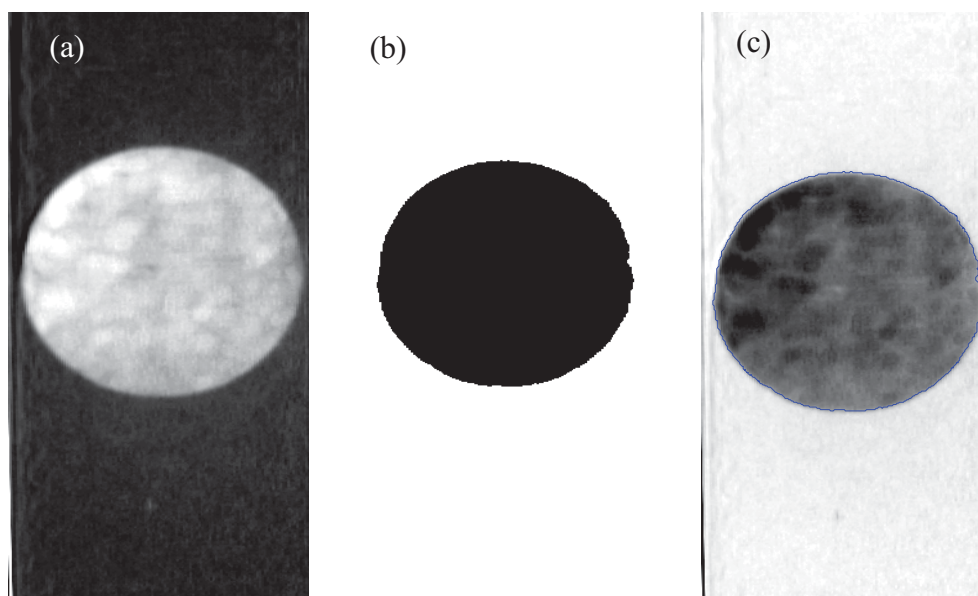


Figure 1 : (a) image nettoyée (en mode inverse), (b) image seuillée et (c) image avec détection du contour de la bille.

- La troisième étape consiste à déterminer à partir des coordonnées des points du contour, la position des pôles Nord et Sud de la bille, et ce pour chaque image du film. À partir de l'évolution horizontale de la position des pôles et du contour de la surface intérieure du tube, on peut déterminer si le tube suit un axe vertical. Si tel n'est pas le cas, tout le montage est à refaire.
- À partir de la distribution de l'écartement entre les pôles Nord et Sud en pixel, qui suit une courbe gaussienne comme indiquée par la **Figure 2**, on détermine l'échelle verticale de l'image, c'est-à-dire la correspondance pixel-millimètre, sur la base du diamètre de la bille (2 mm) mesuré à pression ambiante et à 40°C. Cette échelle permet de calculer la vitesse des pôles de la bille en m.s^{-1} . De la même façon que cela a été fait pour l'écartement des pôles, un test sur la distribution des vitesses est réalisé pour valider la mesure et déterminer l'erreur sur la valeur de la vitesse moyenne ainsi calculée.

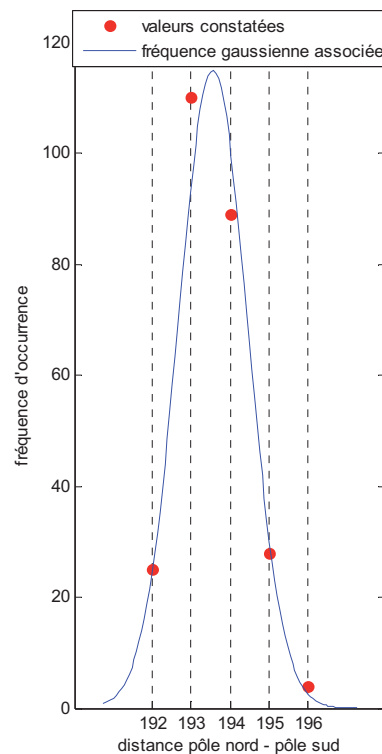


Figure 2 : Courbe gaussienne représentant la fréquence de distributions de l'écartement entre les pôles Nord et Sud.

Une fois cette vitesse terminale de chute déterminée, la viscosité peut être estimée grâce au modèle simpliste développé dans la partie suivante.

Modèle pour l'estimation de la viscosité

Observations

On constate en observant la bille de visu ou à partir du film que :

- La vitesse de la bille est constante
- La valeur de cette vitesse est reproductible à P et T données
- Le fluide dans la cuve à l'extérieur du tube semble presque immobile (observation faite grâce à la présence d'impuretés dans le fluide)
- L'écoulement du fluide dans le tube semble correspondre à un écoulement de type Poiseuille. Là encore, des impuretés filmées ont permis de constater que sur l'axe de l'écoulement, leur vitesse était à peu près le double de celle de la bille.

Le système

Le système ouvert considéré est le volume intérieur du tube à l'exclusion de la bille, comme le montre la **Figure 3** (partie hachurée).

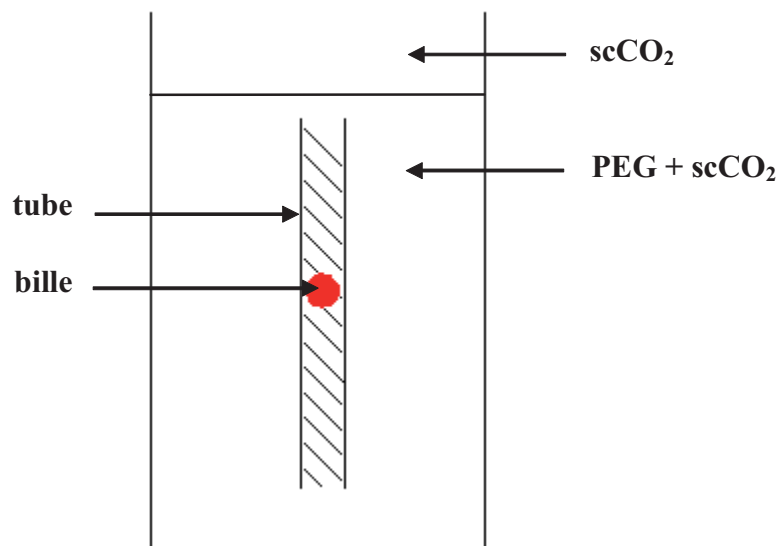


Figure 3 : Système considéré pour cette étude.

Les surfaces limitant le système sont présentées en **Figure 4**.

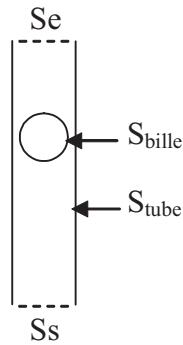


Figure 4 : Notations pour les surfaces limitant le système.

Bilan de quantité de mouvement sur le fluide

Les seules forces considérées s'exerçant sur un volume de fluide sont les forces de pression, de gravité et de frottement visqueux. Sous forme conservatrice, le bilan de quantité de mouvement a la forme suivante :

$$(E) \quad \frac{d}{dt} \iiint_V \rho \vec{v} dV + \iint_S \rho \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{n}) dS = \iint_S -P \vec{n} dS + \iiint_V \rho \vec{g} dV + \iint_S \overline{\overline{\sigma}}_v \cdot \vec{n} dS$$

(1)
(2)
(3)
(4)
(5)

Où

- $S = S_e \cup S_s \cup S_{tube} \cup S_{bille}$
- ρ masse volumique du fluide (PEG saturé en scCO₂ à P et T)
- v vitesse du fluide [m.s⁻¹]
- \vec{n} vecteur normal sortant
- P pression dans le fluide [Pa]
- $\overline{\overline{\sigma}}_v$ tenseur des contraintes visqueuses [N.m⁻²]
- V volume intérieur du système [m³]

Le bilan de quantité de mouvement **(E)** est constitué de cinq termes qui vont être analysés comme suit :

- Dans **(1)**, la variation de quantité de mouvement est considérée nulle car le régime d'écoulement est quasi stationnaire. Il faudra *à posteriori* déterminer le temps de relaxation du phénomène et vérifier qu'à l'altitude à laquelle la bille est filmée, la vitesse de chute est bien terminale.

- Le terme ‘sortie-entrée’ **(2)** se réduit aux surfaces S_e et S_s car $\vec{v} \cdot \vec{n} = 0$ sur S_{tube} (condition d’étanchéité).

A la surface de la bille et comme la bille ne ‘roule’ pas, la vitesse est en tout point la même :

$$\vec{v} = -V_{\text{bille}} \cdot \vec{e}_z$$

La composante verticale du profil de vitesse est la même à l’entrée (S_e) qu’à la sortie (S_s)

Ainsi, $\vec{v} \cdot \vec{n} = -v \cdot \vec{e}_z$ sur S_e

$$\vec{v} \cdot \vec{n} = +v \cdot \vec{e}_z \text{ sur } S_s$$

La masse volumique $\rho(\mathbf{P}, \mathbf{T})$ est **uniforme**. En particulier, on néglige l’influence de la hauteur du tube (20 cm) sur la masse volumique via le changement de pression.

Moyennant ces remarques et ces hypothèses, le terme **(2)** se simplifie de la façon suivante :

$$\begin{aligned} (2) &= \iint_{S_e} \rho v^2 dS + \iint_{S_s} \rho v^2 dS + \iint_{S_{\text{bille}}} (-\rho V_{\text{bille}} \cdot \vec{e}_z) (-V_{\text{bille}} \vec{e}_z \cdot \vec{n}) dS \\ &= -\rho V_{\text{bille}} \cdot \vec{e}_z \iint_{S_{\text{bille}}} -V_{\text{bille}} \vec{e}_z \cdot \vec{n} dS \\ &= +\rho V_{\text{bille}} \vec{e}_z \iiint_{V_{\text{bille}}} \text{div}(V_{\text{bille}} \vec{e}_z) dV \\ &= \vec{0} \end{aligned}$$

- Pour les forces de pression (terme **(3)**) on note $\overrightarrow{F_{f/t}^{(P)}}$ (respectivement $\overrightarrow{F_{f/b}^{(P)}}$) la force de pression que le fluide exerce sur le tube (respectivement la bille). De plus, on considère que sur la surface d’entrée S_e (respectivement sortie S_s), la pression P_e (respectivement P_s) est uniforme, constante et égale à la pression hydrostatique qui règne dans le fluide supposé immobile à l’extérieur du tube.

Ainsi,

$$\begin{aligned} (3) &= \iint_{S_e} -P_e \vec{e}_z dS + \iint_{S_s} -P_s \cdot (-\vec{e}_z) dS - \overrightarrow{F_{f/t}^{(P)}} - \overrightarrow{F_{f/b}^{(P)}} \\ &= (P_s - P_e) S \vec{e}_z - \overrightarrow{F_{f/t}^{(P)}} - \overrightarrow{F_{f/b}^{(P)}} \\ &= \rho g H S \vec{e}_z + \overrightarrow{F_{f/t}^{(P)}} - \overrightarrow{F_{f/b}^{(P)}} \end{aligned}$$

Enfin, pour des raisons évidentes d’axisymétrie, la résultante $\overrightarrow{F_{f/t}^{(P)}}$ est nulle (la pression est, à une hauteur z donnée, la même sur la surface intérieure du tube).

- Le terme **(4)** s'exprime de la façon suivante :

$$(4) = -\rho g \vec{e}_z (HS - V_{\text{bille}})$$

- Soit $\overrightarrow{F_{f/t}^{(v)}}$ (respectivement $\overrightarrow{F_{f/b}^{(v)}}$) la résultante des forces visqueuses que le fluide exerce sur le tube (respectivement la bille), alors :

$$(5) = \iint_{S_e} \overrightarrow{\sigma_v} \cdot \vec{n} dS + \iint_{S_s} \overrightarrow{\sigma_v} \cdot \vec{n} dS - \overrightarrow{F_{f/t}^{(v)}} - \overrightarrow{F_{f/b}^{(v)}}$$

De la même façon que nous avons fait l'hypothèse que $\vec{v} \cdot \vec{n} \Big|_{z=+H/2} = -\vec{v} \cdot \vec{n} \Big|_{z=-H/2}$, nous

allons supposer que $\overrightarrow{\sigma_v} \cdot \vec{n} \Big|_{z=+H/2} = -\overrightarrow{\sigma_v} \cdot \vec{n} \Big|_{z=-H/2}$

Ainsi :

$$(5) = -\overrightarrow{F_{f/t}^{(v)}} - \overrightarrow{F_{f/b}^{(v)}}$$

- Finalement, le bilan de quantité de mouvement se réduit à :

$$\boxed{\vec{0} = \rho g V_{\text{bille}} \vec{e}_z - \overrightarrow{F_{f/b}^{(P)}} - \overrightarrow{F_{f/b}^{(v)}} - \overrightarrow{F_{f/t}^{(v)}}$$

Si l'on applique le principe fondamental de la dynamique à la bille qui chute à vitesse constante sans rouler :

$$m_{\text{bille}} \overrightarrow{a_{\text{bille}}} = \vec{0} = -\rho_{\text{bille}} g V_{\text{bille}} \vec{e}_z + \overrightarrow{F_{f/b}^{(P)}} + \overrightarrow{F_{f/b}^{(v)}}$$

Ainsi, le bilan de quantité de matière **(E)** prend la forme suivante :

$$\boxed{\overrightarrow{F_{f/t}^{(v)}} = -(\rho_{\text{bille}} - \rho) g V_{\text{bille}} \vec{e}_z} \quad \text{(E')}$$

Comme l'écoulement est de type Poiseuille avec un petit Reynolds, en négligeant les altérations du régime à proximité de la bille ($R_{\text{bille}} = 1\text{ mm}$, $H_{\text{tube}} = 20\text{ cm}$), on peut penser que pour le facteur de friction f défini par :

$$\left\| \overrightarrow{F_{f/t}^{(v)}} \right\| = (2\pi R_{\text{tube}} H_{\text{tube}}) \left(\frac{1}{2} \rho \langle v \rangle^2 \right) f \quad (2)$$

On peut appliquer la corrélation : $f = \frac{16}{Re}$ avec $Re = \frac{2\rho\langle v \rangle R_{tube}}{\mu}$ (3)

Des relations (E'), (2) et (3) on en déduit une estimation de la viscosité μ :

Où $\Delta\rho = \rho_{bille} - \rho$ et où $\langle v \rangle$ la $\mu = \frac{1}{6} \cdot \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R_{bille}^3}{H_{tube} \cdot \langle v \rangle}$ vitesse moyenne du fluide sera prise égale à la vitesse terminale de chute.

Sur la base de cette valeur, des simulations faites avec le logiciel COMSOL ont permis de corriger les valeurs de viscosités des expériences.

Simulation pour corriger la viscosité estimée

Modèle / Géométrie

Le plus fort Reynolds des expériences réalisées a été obtenu pour $T = 150^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ MPa}$ et vaut 11. On reste donc dans une limite raisonnable pour laquelle les deux hypothèses suivantes peuvent s'appliquer :

- Modèle Navier-Stokes laminaire
- Régime d'écoulement axisymétrique

On peut donc se restreindre à une simulation 2D axisymétrique dont la géométrie est représentée en **Figure 5**.

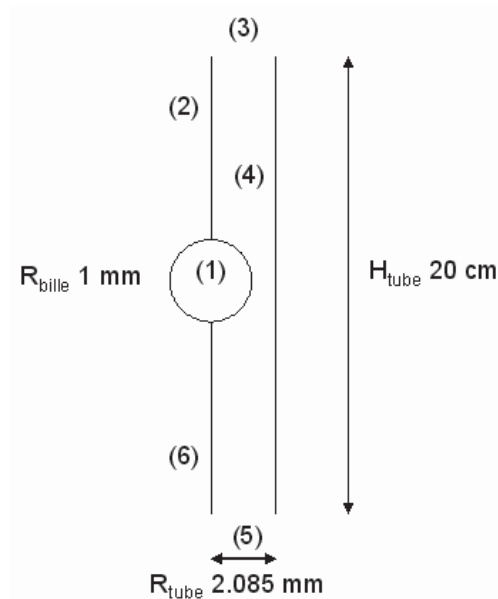


Figure 5 : Géométrie utilisée pour la simulation.

La simulation est réalisée en se plaçant dans le repère lié à la bille, en régime transitoire ($\overrightarrow{v}_{bille} = \vec{0}$ à $t = 0$). La masse volumique (respectivement la viscosité) est supposée constante. Les variations de pression sont en effet trop faibles pour prendre en compte l'influence sur ρ (respectivement μ). L'équation de la continuité se réduit donc à celle d'un fluide incompressible.

Le fluide suit donc le modèle formé par les deux Equations aux Dérivées Partielles (EDP) suivantes :

$$\rho \frac{\delta \vec{v}}{\delta t} + \rho(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \vec{v} + \vec{F}$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0$$

Dans le repère lié à la bille, la force volumique \vec{F} subie par le fluide n'a qu'une coordonnée suivant \vec{e}_z :

$$\vec{F} \cdot \vec{e}_z = -\rho(\dot{v}_{bille} + \|\vec{g}\|)$$

Dans laquelle l'accélération de la bille \dot{v}_{bille} est donnée par la relation suivante :

$$m_{bille} \dot{v}_{bille} = (\overrightarrow{F}_{f/b}^{(T)} + m_{bille} \vec{g}) \cdot \vec{e}_z$$

La force volumique totale (viscosité + pression) que le fluide exerce sur la bille, notée $\overrightarrow{F}_{f/b}^{(T)}$, est calculée par :

$$\overrightarrow{F}_{f/b}^{(T)} = \iint_{S_{bille}} \vec{n} \cdot (-PI + \mu(\overrightarrow{\nabla} \vec{v} + (\overrightarrow{\nabla} \vec{v})^T)) dS$$

avec I matrice identité

Dans COMSOL®, cette intégrale est directement disponible et comme pour les EDP du modèle, elle est calculée par la méthode des éléments finis.

Les conditions aux frontières

Concernant les conditions limites et en reprenant la numérotation de la **Figure 5**, voici les conditions limites du modèle :

Frontière (1) (surface de la bille) : $\vec{v} = \vec{0}$, condition de non glissement (dans le repère lié à la bille)

Frontières (2) et (6) : $r = 0$, axisymétrie

Frontière (4) (bord extérieur du tube) : $\vec{v} \cdot \vec{e}_r = 0$ et $\vec{v} \cdot \vec{e}_z = -v_{\text{bille}}$ (dans le repère lié à la bille)

Frontière (3) : $(-PI + \mu(\vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T)) \cdot \vec{n} = -P_{\text{ext}} \vec{n}$ (frontière ouverte maintenue à une pression pratiquement égale à la pression extérieure)

Frontière (5) : $(-PI + \mu(\vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T)) \cdot \vec{n} = -(P_{\text{ext}} + \rho g H_{\text{tube}}) \vec{n}$ (on a rajouté la pression hydrostatique)

Le maillage

On a choisi un maillage constitué de 66720 éléments comme le montre la **Figure 6**.



Figure 6 : Maillage utilisé pour les simulations sous Comsol®.

Le maillage est affiné à proximité de la bille et plus lâche en se rapprochant des ouvertures haute et basse du tube. On a vérifié qu'en diminuant le nombre de mailles, il n'y avait pas ou

peu d'influence sur les résultats. En effet, pour une viscosité donnée, la réduction du nombre d'éléments du maillage a une influence sur la vitesse en dessous de 20000 éléments.

Simulation

Pour une expérience donnée, la viscosité est d'abord calculée grâce au modèle simpliste sur la base de la mesure de la vitesse terminale de chute. Une première simulation est faite via COMSOL® avec cette valeur de viscosité. On obtient alors une valeur pour la vitesse terminale de chute différente de la valeur mesurée mais toutefois relativement proche ($\pm 30\%$). Pour l'instant, la correction sur la viscosité n'est pas automatisée. On procède donc par itération en ajustant la viscosité jusqu'à obtenir une vitesse terminale de chute simulée identique (4 chiffres significatifs) à celle mesurée.

Cette technique a été validée en comparant les valeurs de viscosités obtenues avec le viscosimètre à chute de bille et un viscosimètre classique à pression ambiante et à deux températures : 100°C et 150°C. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 1** et montrent que ces valeurs sont peu différentes. Notre méthode de mesure est donc validée.

Tableau 1 : Viscosités du PEG à 100°C et 150°C mesurées à l'aide d'un rhéomètre et d'un viscosimètre à chute de billes.

	Viscosité (rhéomètre) (mPa.s)	Viscosité (viscosimètre à chute de billes) (mPa.s)	Ecart
100°C	0.008268	0.008839	6.9%
150°C	0.003457	0.003558	2.9%

ANNEXE 3 : DETAILS DES TECHNIQUES DE DEPOSITION PAR VOIE PHYSIQUE

Par condensation dans un gaz inerte

Cette méthode consiste à introduire un fil d'aluminium de haute pureté ($Al > 99.95 \%$) dans une chambre sous vide (10^{-3} MPa). L'aluminium est alors évaporé à partir d'un support céramique chauffé (par exemple composite BN/TiO₂ [104], tungstène [105]) sous un flux de gaz inerte (He ou Ar [104], N₂ [105]). Les nanoparticules formées sont ensuite passivées par de l'oxygène injecté au système. La taille des nanoparticules obtenues est de l'ordre de 20 à 100 nm pour une couche d'oxyde de 1.5 à 2.5 nm d'épaisseur [104, 105].

La modification de différents paramètres expérimentaux permet de faire varier la taille des nanoparticules d'aluminium synthétisées :

- Augmenter la pression du gaz inerte accroît la taille des nanoparticules [104,183]
- Augmenter la masse molaire du gaz inerte (passer de He à Ar) augmente la taille des nanoparticules [104]
- Augmenter la température d'évaporation augmente la taille des particules [183]
- La taille des particules augmente avec la distance entre la cible et le dispositif de récupération [183]

De nombreuses nanoparticules métalliques peuvent être obtenues par cette méthode : Ag (5 nm) [184], Mg (5-10 nm), Fe, Co, Ni (40-100nm) [185], Zn [186], Cu, Ag, Au, Ni [187], Fe (6 nm) [188]. Des oxydes peuvent également être obtenus après passivation (TiO₂ (10 nm) [189]). Cette méthode est simple à mettre en œuvre mais les rendements sont faibles [186].

Cryomelting

Ce procédé consiste à obtenir des poudres nanostructurées par condensation d'un gaz métallique dans un milieu cryogénique. La région où a lieu la condensation est caractérisée par un fort gradient de température (de 1900°C à la surface du métal à - 200°C dans le milieu cryogénique) ce qui permet un taux de nucléation important et un refroidissement rapide (limitation de la croissance des particules). Enfin, la forte pression de vapeur entraîne un rendement important [106].

Le dispositif expérimental classique est présenté en **Figure 1** Un système d'induction radio fréquence (150 kHz) assure un échauffement rapide et important d'un échantillon

d'aluminium. Le réacteur est alors rempli d'argon liquide (ou azote selon le matériau désiré). Les nanopoudres, produites par condensation des vapeurs métalliques au sein même du milieu cryogénique, sont ensuite entraînées par l'argon et collectées dans un solvant pour éviter toute réaction des nanoparticules hautement pyrophoriques [106]. L'approvisionnement en aluminium et le niveau d'argon sont les paramètres à maintenir et qui permettent de contrôler la taille des particules, leur morphologie et le rendement du dispositif. Celui-ci est estimé à 150 mg de nanoparticules d'aluminium par minute pour des particules sphériques de l'ordre de 100 nm de diamètre et passivées par une couche d'oxyde de 3 nm d'épaisseur.

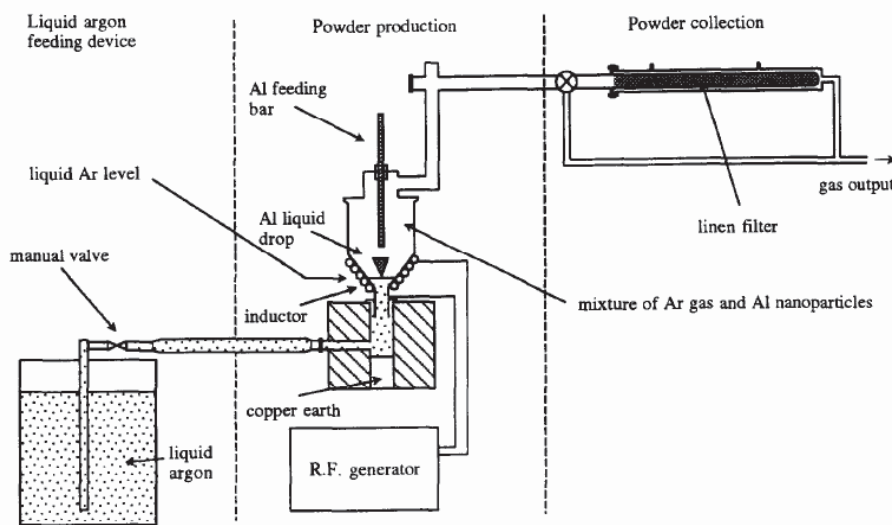


Figure 1 : Dispositif de cryomelting [106].

Des nanoparticules de cuivre [190], fer, nickel, cobalt, chrome et leurs alliages ont également été obtenues par cette technique [191, 192, 193].

Génération de nanoparticules par faisceau d'électrons ou d'ions

Des nanoparticules d'aluminium (d'un diamètre de l'ordre de 2 à 50 nm) peuvent être synthétisées à partir de particules de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ par irradiation par un faisceau d'électrons au sein même d'un microscope électronique en transmission haute résolution (vide 10^{-11} MPa) (**Figure 2**). La diffraction électronique indique la présence d'anneaux caractéristiques d'une structure fcc des nanoparticules. La taille des particules dépend essentiellement de l'intensité de l'irradiation [107].

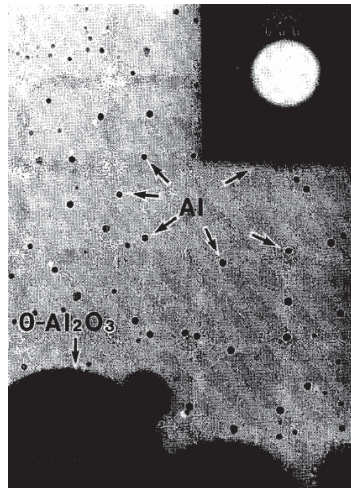


Figure 2 : Nanoparticules d'aluminium obtenues par irradiation d'un faisceau d'électrons.

Par torche plasma

Les poudres métalliques sont formées dans un plasma (généralement de l'argon) à des températures très élevées (15000°C) et sont généralement de petite taille (< 100 nm). Au plasma peut s'ajouter un magnétron fournissant l'énergie micro-onde (**Figures 3 et 4**). Les synthèses à l'aide d'un système à torche plasma [108] offrent l'avantage d'un procédé continu en une seule étape à partir de précurseurs bon marché (microparticules d'aluminium, 50 µm de diamètre).

La synthèse de nanoparticules d'aluminium à partir de cette technique se fait en trois étapes :

- générer un aérosol de microparticules d'aluminium (99.99% de Silverline Corp., 10-80µm) dans de l'argon ultra pur
- diriger le flux d'aérosol dans le centre du guide d'onde, où se trouve le plasma
- collecter les particules formées à l'aide d'un filtre, passivation à l'air

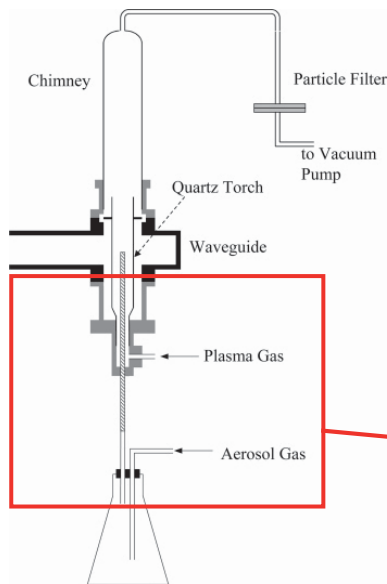


Figure 3 : système générant un plasma micro-onde

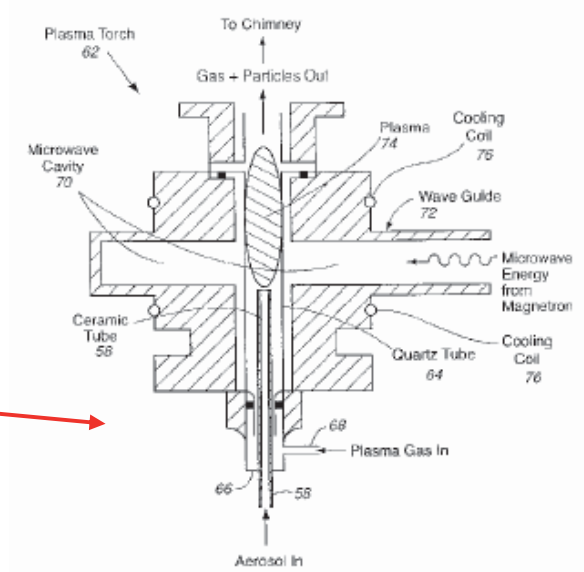


Figure 4 : Zoom sur la zone plasma du dispositif

Les microparticules d'aluminium sont vaporisées dans la zone chaude de la torche. L'énergie micro-onde fournie par le magnétron et transmise au plasma par un guide d'onde permet d'accélérer les électrons libres qui transfèrent leur énergie cinétique aux molécules de gaz. Ce phénomène chauffe les molécules de gaz et favorise l'ionisation (formation d'ions Ar^+ qui entrent en collision avec les microparticules d'aluminium) ce qui produit des électrons libres. Un schéma plus détaillé de ce dispositif est donné en **Figure 4**. Comme la zone chaude du plasma est à très haute température (3800°C), les particules se vaporisent très rapidement pendant un court temps de séjour et donc le refroidissement est très rapide (0.2 s après avoir quitté la zone chaude, le gaz plasma est à température ambiante) : les particules n'ont alors pas le temps de croître.

Les produits désirés déterminent les conditions opératoires et les gaz utilisés. Pour obtenir des particules métalliques, les gaz doivent être inertes. Pour des particules de taille nanométrique, il est important d'ajuster les débits et la puissance mis en jeu pour vaporiser totalement le précurseur dans l'aérosol.

L'utilisateur peut jouer sur trois paramètres :

- le débit du gaz plasma
- le débit du gaz aérosol
- la puissance appliquée

L'influence de ces paramètres sur la taille des particules est peu claire étant donné la forte polydispersité en taille des nanoparticules obtenues (de 5 à 150nm).

La **Figure 5** montre les images obtenues au Microscope Electronique à Transmission (TEM) pour deux échantillons.

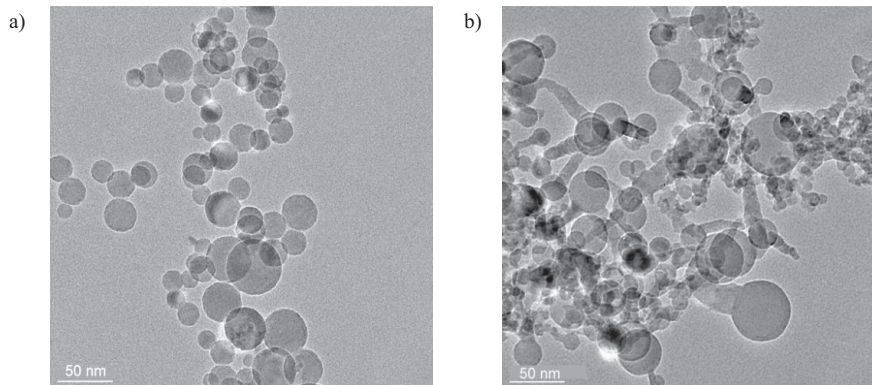


Figure 5 : Images TEM des nanoparticules d'aluminium obtenues par ATP
a) débit gaz plasma : 1 L.min⁻¹, débit aérosol : 0.5 L.min⁻¹, puissance : 500 W
b) débit gaz plasma : 1 L.min⁻¹, débit aérosol : 1 L.min⁻¹, puissance : 500 W.

Les formes de ces deux types de particules sont totalement différentes (certaines possèdent des queues, d'autres non). Bien que cette technique puisse être appliquée à de nombreux métaux [210] et oxydes [211], ces résultats mettent l'accent sur les principaux inconvénients de cette technique : le mécanisme de croissance des particules reste peu clair et l'impact des conditions opératoires sur la taille et la forme des particules peu étudiés. Ce dernier paramètre est pourtant décisif pour un transfert de cette technologie au plan industriel.

Par pulvérisation d'une cible

Pulvérisation en courant continu

La pulvérisation en courant continu est la technique de pulvérisation la plus simple. Par application d'une haute tension continue (2-5kV) entre une cathode (sur laquelle le matériau cible est fixé) et une anode (sur laquelle le substrat est fixé), il est possible d'éjecter de la cible des atomes du matériau à pulvériser sous l'action d'une décharge lumineuse (ou plasma) entretenue par ionisation d'un milieu gazeux (**Figure 6**). L'oxygène est en effet parfois mixé au gaz mais uniquement si le type de matériau à déposer est un oxyde (on parle alors de pulvérisation réactive).

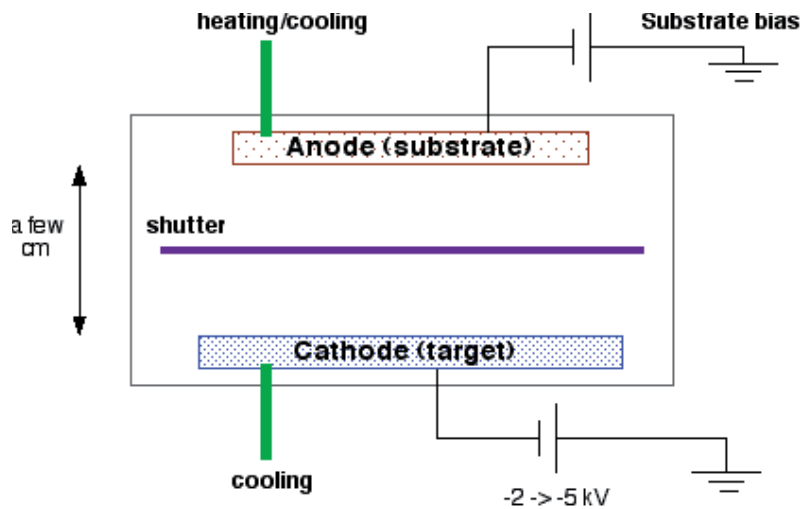


Figure 6 : Pulvérisation cathodique en mode diode continue.

La qualité de la couche mince dépend :

- de la pression de travail: plus la pression est faible, plus le taux de pulvérisation est important (diminution des collisions entre les molécules de gaz)
- de la tension délivrée : quand la tension de pulvérisation augmente, la vitesse de dépôt augmente.
- du mode de croissance : la condensation des particules sur le substrat se fait par un processus de nucléation et de croissance. Le bombardement de la couche en cours de croissance par des espèces de la phase gazeuse peut modifier sa microstructure et sa composition. Un phénomène de repulvérisation peut même avoir lieu : des atomes peuvent être éjectés de la couche en formation.
- de la température du substrat qui permet une diffusion des espèces à la surface du substrat synonyme de meilleures densification et cristallinité du film.

Le principal inconvénient de cette méthode réside dans l'accumulation de charges positives sur la cathode. Une tension de plusieurs GigaVolts serait alors nécessaire pour pulvériser des matériaux isolants.

Pulvérisation courant alternatif

L'application d'un courant alternatif (> 50 kHz) pour renforcer la décharge permet de pallier les effets négatifs de la pulvérisation en courant continu en évitant les accumulations de charges. Ceci permet ainsi de travailler à des pressions de travail plus faibles (10^{-3} MPa). Le plasma est ainsi beaucoup plus stable.

Pulvérisation magnétron

Le but de ce dispositif est d'augmenter le taux d'ionisation du gaz environnant pour obtenir des taux de pulvérisation plus élevés à des pressions plus faibles. Pour cela, il faut augmenter la probabilité de rencontre entre les électrons et les molécules d'argon par l'utilisation de champs électriques et magnétiques. Le magnétron, utilisé en courant continu ou alternatif, est un dispositif qui transforme l'énergie électrique en énergie électromagnétique, sous forme de micro-ondes. Un champ magnétique axial B, perpendiculaire au champ électrique E, est créé par deux aimants permanents à chaque extrémité du tube. Les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champs magnétiques ce qui augmente considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cible comme le montre la **Figure 7**.

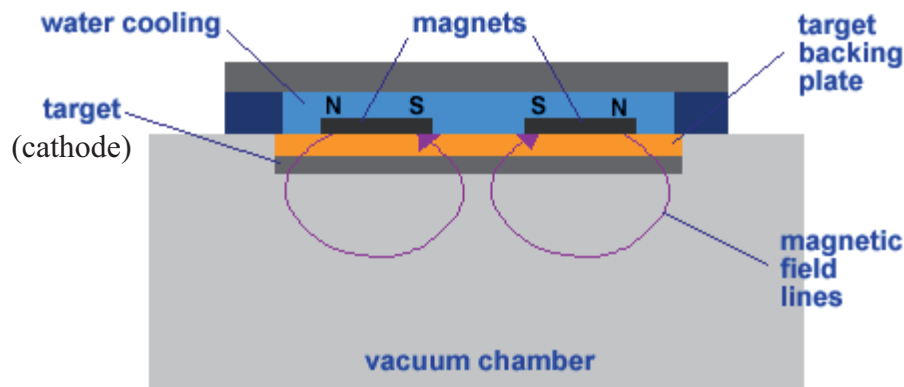


Figure 7 : Fonctionnement d'une cathode plane avec effet magnétron.

Quand le magnétron fonctionne, la tension négative appliquée à la cible (cathode) attire les ions Ar^+ vers la surface de la cible. Quand ils percutent la surface, deux processus interviennent : des atomes sont éjectés de la surface de la cible et les électrons émis à partir de la surface de la cible sont captés par le champ magnétique. Ils restent alors confinés près de la cathode ce qui entraîne plus d'ionisation près de la cathode. De plus, moins d'électrons atteignent le substrat (réduction du bombardement électronique du substrat).

Les conditions de pulvérisation classiques sont résumées dans le **Tableau 1** [110].

Tableau 1 : Conditions de pulvérisation classiques.

Puissance	< 1200 W
Tension	200-400 V
Intensité	2-4.5 A
P_{travail}	$0.3-2 \cdot 10^{-4}$ MPa
Gaz utilisé	Ar, O ₂

Des nanoparticules métalliques (Al [110, 194], Mo [110], Cu [110, 195, 194], Co [196], Pd, W [195]...) peuvent être obtenues par cette technique (taille de l'ordre d'une trentaine de nanomètres pour les nanoparticules d'aluminium). Peu de caractérisations ont été effectuées sur ces nanoparticules. La formation de films peut être préférée : Al [197], Ti [198]. La nature de la cible décide de la nature des composés obtenus autorisant la formation d'alliages de composition contrôlée. Ainsi des nanoparticules (Cu₉₁Mn₉, Ti₄₈Al₅₂ [110]) et des films (AlSi, AlCu [199]) peuvent être synthétisées.

L'obtention d'oxydes (ZrO₂...) et de nitrures (AlN) est rendue possible par la nature réactive du plasma où l'élément d'addition peut-être :

- l'oxygène pour réaliser des couches d'oxydes
- l'azote pour l'obtention de nitrures [110, 197]

Les atomes éjectés par l'impact des ions Ar⁺ (généralement) vont rapidement perdent leur énergie par les collisions avec les atomes du gaz environnant. Le refroidissement important des vapeurs métalliques entraîne localement de fortes sursaturations induisant ainsi une nucléation homogène. La croissance se poursuit par la coalescence des nucléi (assemblage de quelques atomes) formés.

Deux conditions doivent être respectées pour que la formation de nanoparticules puisse avoir lieu :

- l'énergie des atomes doit être suffisamment réduite pour induire une nucléation homogène dans le milieu gazeux.
- Le nombre de nucléi dans la phase gazeuse doit être suffisamment important pour qu'une croissance par coalescence intervienne.

Si ces deux conditions ne sont pas remplies, c'est-à-dire si les atomes de la phase vapeur n'ont pas suffisamment réduit leur énergie et/ou si le nombre de nucléi dans la phase gazeuse est si faible que la croissance par coalescence est inhibée, un film se formera à la surface du substrat par adsorption des atomes éjectés. Ils diffuseront ensuite à la surface du substrat pour former des agrégats. Trois paramètres expérimentaux permettent de jouer sur la formation préférentielle de nanoparticules ou de film :

- La pression à laquelle est effectuée la pulvérisation
- La distance entre la cible et le substrat
- La puissance appliquée sur la cible

La pression doit être suffisamment élevée pour que les nucléi croissent facilement. Une augmentation de la distance entre la cible et le substrat augmente le temps de séjour des atomes métalliques et favorisera la formation de nanoparticules même à faible pression. Cependant, un compromis est à déterminer entre la pression appliquée et l'éloignement trop important de la cible et du substrat qui entraînerait une diminution conséquente de la densité de nucléi et donc une coalescence impossible.

Enfin, augmenter la puissance de la pulvérisation conférerait aux atomes une énergie plus importante. La formation d'un film serait alors favorisée. Mais ceci augmenterait également le nombre d'atomes éjectés et donc la densité des nucléi. La formation de nanoparticules serait ainsi privilégiée [195]. En conclusion, ces trois paramètres sont complètement liés et l'établissement de règles précises est difficile.

Pour l'obtention de films homogènes, les atomes (neutres) pulvérisés posent problème puisqu'il est difficile de contrôler leur distribution angulaire à la surface du substrat. Une modification de ce procédé consiste donc à ioniser intensément les atomes pulvérisés à partir de la cible (Ionized Physical Vapor Deposition ou IPVD) par un plasma secondaire (assisté par une boucle RF) situé entre la cible et le substrat avant une déposition sur celui-ci. Des films à base de Cu, AlCu, TiN [200, 201], de nitrure de carbone [202], de Ti [203], de TiN [204]... sont obtenus. Appliquer un potentiel au substrat permet ainsi de :

- Contrôler la directivité des atomes ionisés (une fraction importante du flux d'ions atteindra le substrat suivant une direction préférentielle comme perpendiculairement, assurant ainsi la formation d'un film uniforme)

- Augmenter l'énergie cinétique des atomes ionisés (meilleure densification et adhésion du film et surtout, possibilité de recouvrir des substrats à forme complexe telles que des tranchées).

La forte densité de plasma produite permet donc de travailler à des pressions plus faibles que lors des pulvérisations magnétron classiques et d'augmenter la qualité microstructurale du film [205]. Cependant, ni la pulvérisation magnétron classique ni l'ajout de l'ICP ne permettent de travailler à des pressions inférieures à 10^{-7} MPa, niveau de pression indispensable pour éviter les phénomènes de pollutions et/ou d'oxydation.

Pour améliorer la méthode précédente et donc conserver les mêmes vitesses de dépôts précédentes tout en réduisant la pression partielle de travail, une approche consiste à améliorer les caractéristiques du plasma secondaire en le remplaçant par un dispositif de plasma micro-onde [206, 207, 209]. Ceci consiste à produire des densités de plasma très importantes par l'injection de micro-ondes à une fréquence particulière correspondant à la Résonance Cyclotron Electronique (RCE) dans le dispositif de pulvérisation magnétron (**Figure 8** [209]), et ce pour des pressions plus faibles ($< 10^{-7}$ MPa).

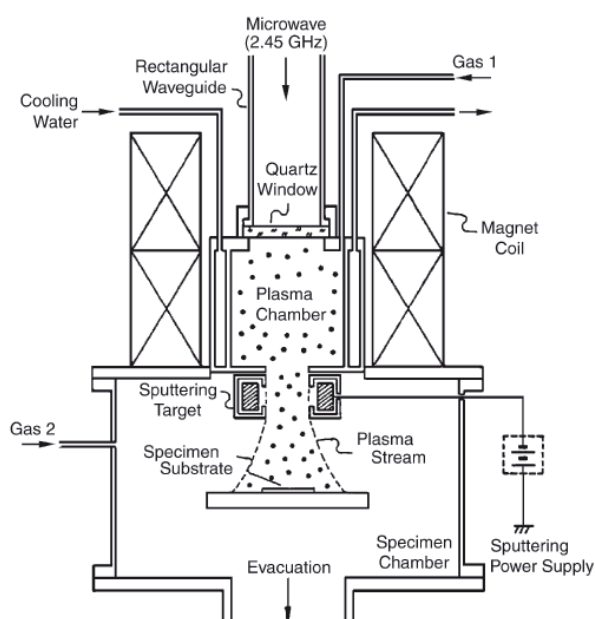


Figure 8 : Représentation schématique d'une chambre de pulvérisation assistée par Résonance Cyclotron Electronique

Dans le cas de la déposition d'un film d'aluminium, il a été montré que l'assistance d'un plasma micro-onde accroît le taux de déposition et le taux d'ionisation des atomes d'aluminium éjectés [207, 208]. Par exemple, des taux de déposition de l'ordre de 80 nm /

min pour une pression de l'ordre de 10^{-8} MPa ont été obtenus (tension appliquée au substrat = -350 V, puissance appliquée au dispositif micro-onde = 360 W). Le taux d'ionisation passe de 10% pour un dispositif magnétron classique [198] à plus de 40% [207].

En conclusion, la technique de dépôt par pulvérisation cathodique et ses dérivées :

- est complexe
- onéreuse
- mais elle fonctionne et est essentiellement pour la déposition de films.

Par ablation laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

Le principe de l'ablation laser consiste à irradier une cible d'un matériau donné par un faisceau laser focalisé. Généralement, le laser utilisé est à impulsion nano-, pico- ou femtoseconde, de très forte intensité (Nd : YAG, laser excimer KrF, bromure de cuivre...) mais il est possible d'évaporer un matériau avec un faisceau fourni en continu si son intensité est suffisamment importante.

La méthode offre une grande flexibilité quant à la nature des matériaux synthétisés :

- Oxydes : Al_2O_3 [212, 213, 214], CuO [212], TiO_2 [213, 214], Fe_2O_3 [213, 214], WO_3 [213]...
- Métaux : Ag [215, 216, 218], Au [215, 213], Al [109, 218]...
- Intermétalliques : NbAl_3 [219]...
- Nitrures : AlN [220]...

Ceci dépend essentiellement de la nature du gaz environnant [213, 214, 218, 220]. Différents paramètres permettent de faire varier les tailles de nanoparticules obtenues. L'augmentation de la **fluence** du laser (énergie par unité de surface) entraîne une augmentation de la taille des particules. En effet, en diminuant la longueur d'onde (en nm) délivrée par le laser, l'énergie par unité de surface imposée au matériau augmente, la quantité de matériau évaporé augmente entraînant une augmentation de la taille des particules puisque la concentration en particules primaires augmente. Il en est de même pour l'augmentation de la **distance** entre la cible et le substrat. Les caractéristiques du **matériau cible** (compaction de la cible [212], polydispersité...) et la **pression** du gaz environnant ont également une influence.

Cette méthode a tendance à fournir des nanoparticules avec une forte distribution en taille du fait des forts gradients de température et de concentration existants au sein de la chambre d'évaporation.

En ce qui concerne l'aluminium [212], l'ablation de microparticules d'aluminium (18 et 48 μm , 99.9%) par un laser Q-switched Nd : YAG (longueur d'onde 355 nm, pulse 6 ns) a été effectuée sous air. Des nanoparticules d' Al_2O_3 , d'un diamètre de l'ordre de 20 à 50 nm, ont été obtenues.

Plus récemment, des nanoparticules métalliques (Al, Ag, Cr, In [221, 222], Ti, W, [223]), des semi-conducteurs (Si [223]) et des oxydes (BaTiO_3 , MgO [223]) ont été synthétisées par ablation laser sous vide (pression de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-7} mbar). Ainsi sous une pression de 10^{-7} mbar, une feuille d'aluminium (épaisseur 1 mm) est soumise à l'ablation d'un laser Ti : saphir (longueur d'onde 0.8 μm , durée d'un pulse 100 fs, fluence du laser 0.1 à 1 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$). Par microscopie à force atomique, des nanoparticules d'aluminium d'une taille de l'ordre de 10 à 50 nm ont été mises en évidence [222].

Ainsi, malgré la large gamme de composés qu'offre l'ablation laser, de nombreuses difficultés persistent dans la compréhension des mécanismes de formation des nanoparticules [222, 223]. Ceci est essentiellement dû à la complexité de la configuration géométrique du procédé, à la simultanéité de nombreux mécanismes (comme la fragmentation et l'éjection de phase liquide, la nucléation homogène...) et au manque de données sur les propriétés des matériaux utilisés (coefficients de diffusion à l'état solide et absorption à la surface de la cible) [213]. Enfin, le faible taux de production revient très cher à cause de l'énergie et du système laser utilisés.

ANNEXE 4 : LES AUTRES TYPES DE CVD

CVD assistée par un faisceau d'électrons

L'action d'un faisceau d'électrons généré au sein d'un microscope électronique en transmission haute résolution (METHR) sur un précurseur métallique peut entraîner la décomposition de celui-ci en nanoparticules métalliques [160]. Il est alors possible de couvrir une large gamme de particules métalliques selon le précurseur utilisé. Des nanoparticules d'Al, Mg, Cu et Be sont obtenues à partir des hydrures correspondants [224, 160]. Il en est de même pour la décomposition d'azides ou de complexes azido de Ti, La, Fe(III), Co, Ni, Mn, Ag, Cd, Tl, Sn, Ce, Sb, Bi et Te [160]. La réaction étant réalisée au sein même du microscope, les particules sont observées directement après synthèse dans des conditions de vide poussé. La distribution des particules sur la grille support de microscopie dépend de plusieurs facteurs comme la puissance du faisceau, de son orientation, de la nature du support et du précurseur lui-même.

En ce qui concerne l'aluminium, les nanoparticules obtenues (diamètre 20 nm minimum) sont passivées sur quelques nanomètres. Ceci provient probablement d'une oxydation progressive de la particule au cours de l'observation [224]. Ces analyses en temps réel peuvent être d'une grande utilité pour l'optimisation des paramètres de déposition.

CVD assistée par plasma

Un procédé de CVD assistée par un plasma a été développé pour le dépôt d'aluminium (**Figure 1**) [159]. La combinaison d'un plasma hydrogène et d'un bias de faible fréquence (< 400 kHz) appliqué au substrat a un double intérêt :

- L'utilisation d'un plasma de faible densité de puissance (0.001-0.002 W/cm²) permet d'activer une nucléation uniforme des grains d'aluminium. Ceci minimise la rugosité du film obtenu (qui est un des problèmes inhérents au procédé CVD) et évite la décomposition indésirable du précurseur dans la phase gazeuse et donc la contamination du film.
- L'application d'un bias sur le substrat augmente le taux d'impact du précurseur sur le substrat

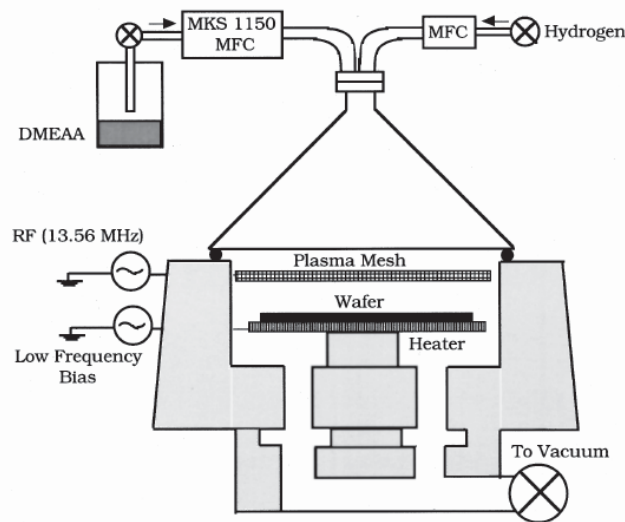


Figure 1 : Dispositif CVD assisté par un plasma (Plasma Promoted CVD, PPCVD).

Ici, le précurseur (diméthyléthylamine alane) est placé dans un réacteur et chauffé à 40°C (vaporisation mais pas décomposition prématurée). L'électrode supérieure permet la décharge et est reliée à un générateur rf. La seconde électrode, le substrat (chauffé à 80°C-250°C), est soumise à un bias.

Le rôle de H₂ est double :

- il permet un nettoyage préalable de la surface du substrat. Ceci assure une distribution uniforme des sites de nucléation pour l'aluminium à la surface du substrat, éliminant ainsi la rugosité de surface.
- Il sert d'agent de passivation en formant des liaisons avec les sous-produits de la réaction, évitant ainsi leur recombinaison avec les atomes d'aluminium et donc la pollution du film.

Les paramètres influençant le taux de croissance des films sont la température du substrat et le bias appliqué à celui-ci (la pression du réacteur, le flux d'H₂ et le flux de précurseur étant maintenus respectivement à 4.10⁻⁴ bar, 500 mL.min⁻¹ et 20 mL.min⁻¹). Appliquer une tension au substrat joue essentiellement sur la microstructure des films obtenus. Le film obtenu par application d'un bias montre une surface régulière ce qui n'est pas le cas d'un film synthétisé sans bias appliqué au substrat.

Ce procédé est donc une méthode de choix pour la croissance de films à base d'aluminium possédant une morphologie de surface régulière par rapport au procédé de CVD conventionnelle.

CVD assistée par laser

La CVD assistée par laser est basée sur une photolyse ou une pyrolyse selon la longueur d'onde du laser utilisé [158]. Tokumitsu [153] présente des spectres de masse mettant en évidence les produits issus d'une pyrolyse de TIBA à 500°C et ceux issus d'une photolyse de TIBA (par un laser excimer ArF, 193 nm). Les produits obtenus par pyrolyse et par photolyse sont différents ce qui laisse penser à des mécanismes de décomposition différents. Les propriétés des matériaux déposés dépendent fortement des mécanismes de décomposition des précurseurs qui déterminent la composition de la phase gazeuse et l'incorporation de carbone dans les couches en croissance [158].

Pour la déposition d'aluminium, l'utilisation d'un système laser peut avoir deux objectifs [154] :

- **Activer la CVD** de l'aluminium à partir de précurseurs organométalliques soit par prédéposition au laser d'un masque d'Al [225] ou de Pd [226] ou soit par l'irradiation de la surface du substrat par un laser excimer UV pendant le processus de déposition [227, 155]. Dans ce dernier cas, la photolyse par le laser de la molécule de précurseur adsorbée à la surface du substrat favorise la déposition d'aluminium à des températures plus faibles que pour la CVD conventionnelle.
- **Induire la déposition** d'aluminium par un laser Ar-ions à partir de TIBA [156], de DMAH [157] et de trialkylamine alane [145].

La déposition à partir de précurseurs du type TEAA et TMAA sur différents substrats (Al_2O_3 , GaAs et quartz) peut être effectuée à l'aide d'irradiation laser excimer XeCl ($\lambda = 308$ nm) et KrF ($\lambda = 248$ nm). Les précurseurs s'adsorbent à la surface du substrat entre deux pulses (1). Sous l'irradiation laser, ces composés se dissocient pour former AlH_3 adsorbé et de la trialkylamine adsorbée (2) puis AlH_3 adsorbé se décompose en Al et en H adsorbé (3), la trialkylamine se désorbe (4) et la désorption de H permet sa recombinaison pour former H_2 (5). Ces deux dernières étapes libèrent des sites à la surface du substrat permettant une future adsorption de précurseur avant le prochain pulse. Le laser doit alors fournir une densité d'énergie suffisante pour permettre cette désorption et permettre la poursuite de la déposition. Les propriétés physiques du film dépendent de la densité d'énergie du laser. A des faibles densités ($< 150 \text{ mJ.cm}^{-2}$), un miroir d'aluminium est obtenu. La rugosité du film est alors faible. Au-delà de 150 mJ.cm^{-2} , la rugosité du film augmente. Le même effet est obtenu pour une augmentation de température.

ELABORATION DE NANOCOMPOSITES ‘NANOPARTICULES METALLIQUES / POLYMERE’ EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES

Résumé :

Structurer les matériaux composites, pour au moins une des phases, à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire former des matériaux nanocomposites, est une voie pour optimiser nombre de leurs propriétés. Le domaine de la propulsion et des propergols n'échappe pas à cette règle. C'est dans ce contexte que s'est déroulée cette thèse sur la synthèse de nanocomposites 'nanoparticules métalliques/polymère' en milieux fluides supercritiques (FSCs). Les principales étapes rencontrées dans l'élaboration de nanocomposites en milieu scCO₂ ont été étudiées : i) Etude thermodynamique des systèmes polymère/scCO₂, ii) Mesure de leur viscosité et iii) Synthèse de nanoparticules inorganiques dans des polymères en milieux FSCs. De plus, une partie importante de la thèse a concerné la synthèse de nanoparticules d'aluminium en milieux fluides supercritiques en vue de leur intégration dans des matrices polymères pour des applications propergols.

Mots clés : Fluides Supercritiques, Nanoparticules Métalliques, Polymère, Nanocomposites

SYNTHESIS OF ‘METALLIC NANOPARTICLES / POLYMER’ NANOCOMPOSITES IN SUPERCRITICAL FLUIDS

Abstract:

Structuring composite materials, at least for one phase, at the nanometer scale, that is to say synthesize nanocomposite materials, is an interesting way to optimize their properties. The field of propulsion and propellants follows this rule. This is the context of this PhD dealing with the synthesis of nanocomposites constituted of metallic nanoparticles and polymer in supercritical fluids. The main steps for the formation of nanocomposites in scCO₂ have been studied: i) Thermodynamical study of polymer/scCO₂ systems, ii) Viscosity measurements of polymer/scCO₂ systems and iii) Synthesis of inorganic nanoparticles in polymers in supercritical fluids. Moreover, an important part of this work has concerned the synthesis of aluminum nanoparticles in supercritical fluids in order to incorporate them in polymer matrixes for applications to propellants.

Key words: Supercritical Fluids, Metallic Nanoparticles, Polymer, Nanocomposite