



Corrélation entre architecturation et phase cristalline d'un oxyde : apport de la microscopie électronique à la compréhension des phénomènes d'auto-assemblage.

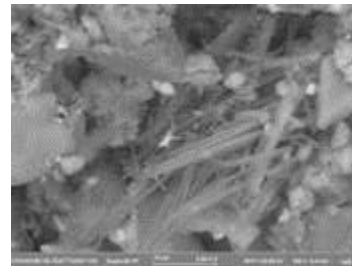
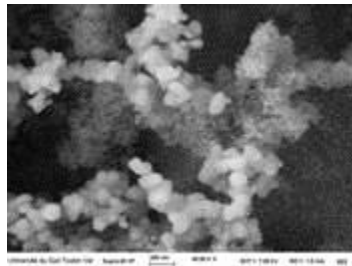
S. Villain ; M-A Frémy;

-Microscopie électronique à balayage et analyses EDS:

E Arnaudo

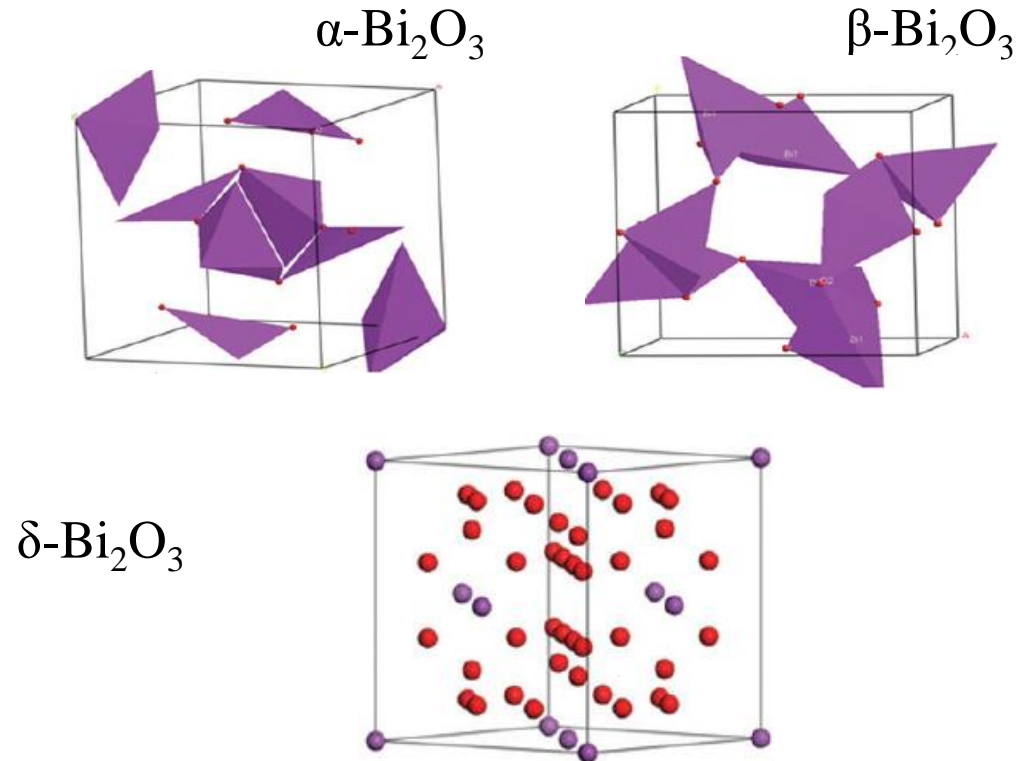
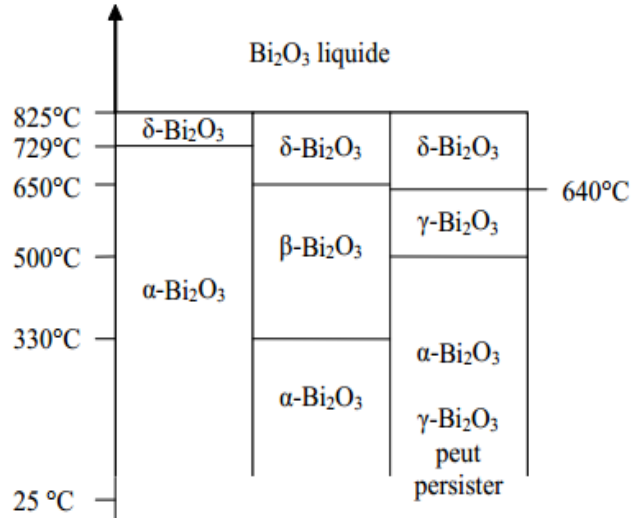


- oxydes (poudres, films minces) / recherche
 - résidus d'incinération / prestations
- échantillons biologiques / enseignement



Objectif initial: Bi_2O_3

Polymorphisme : [1-2]



[1] Y. Chaos, X. Song, Z. Yin, Q. Song, One-step self-assembled synthesis of CuO with tunable hierarchical structures and their electrocatalytic properties for nitrite oxidation in aqueous media, J. of Colloid and Interface Science, 396 (2013) 29–38.

[2] K. Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, thèse, université Paris-Est, 2008, 162p.

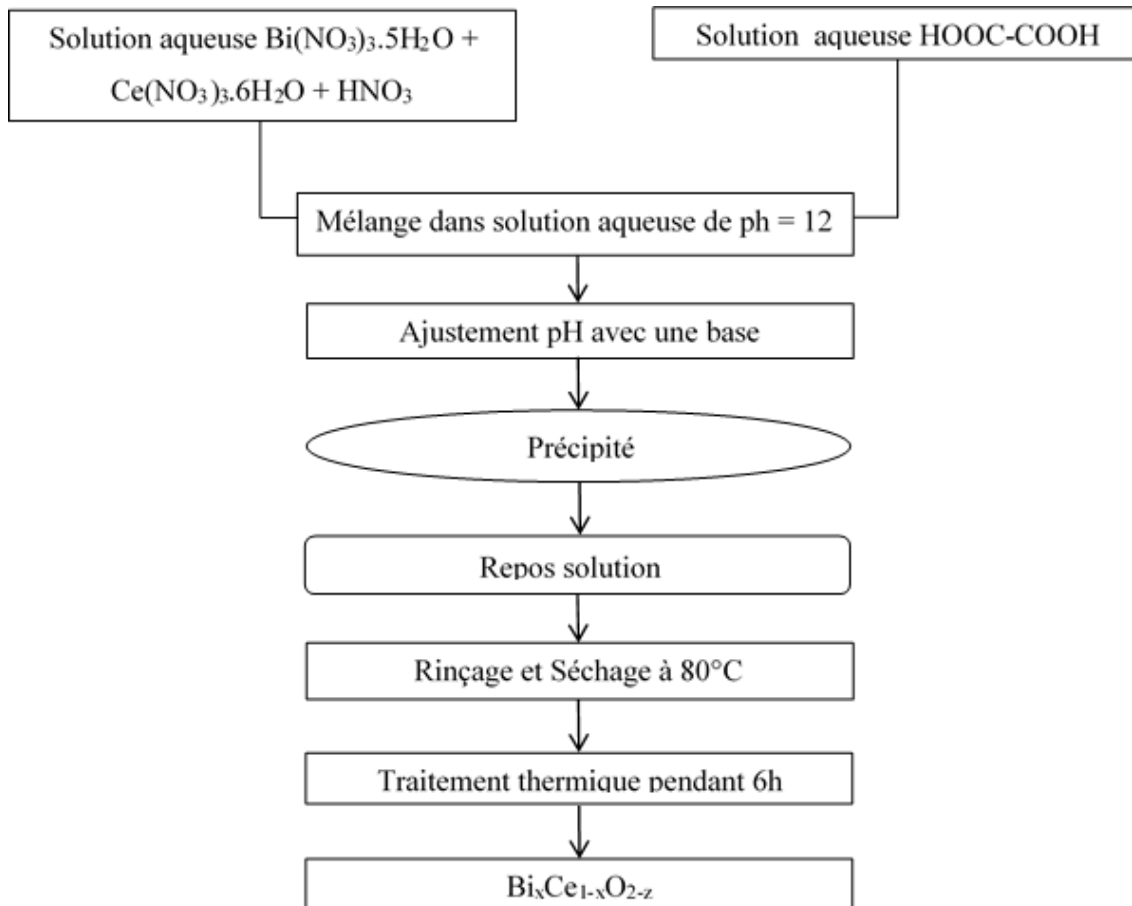
Phase delta: $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

- *Super conducteur ionique / Phase haute température*
- *Abaissement de température de transition si phase β*
- *[3] substitution au cérium = stabilisation de la phase β*

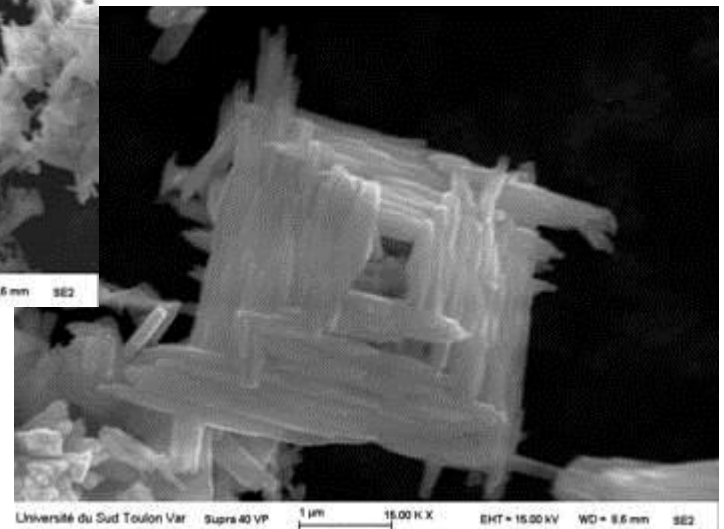
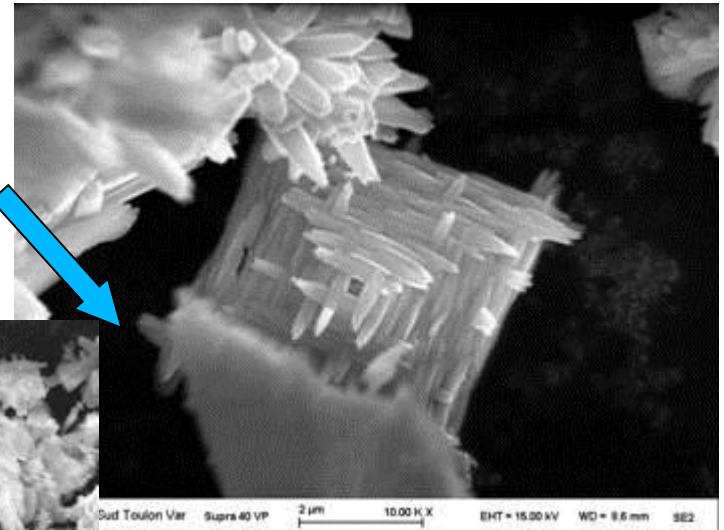
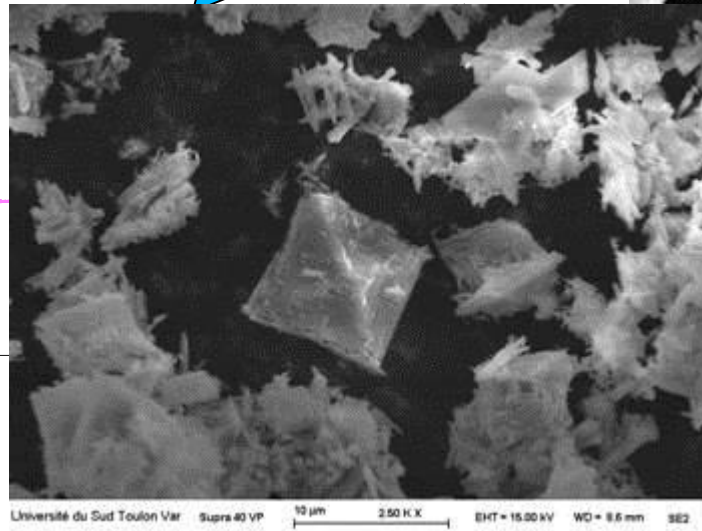
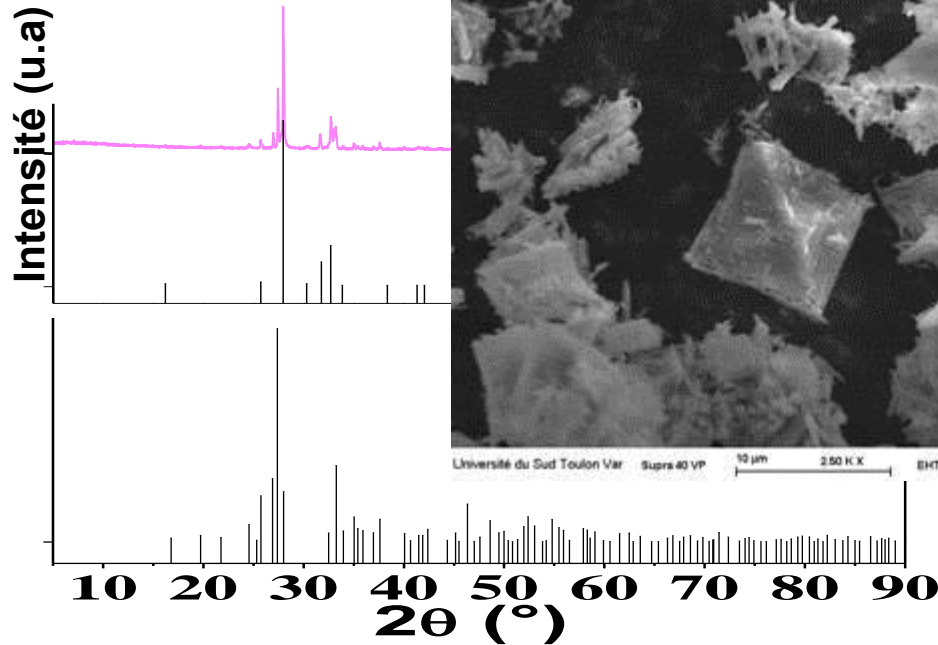
insertion ou effet de proximité?

[3] Étude du système $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pour applications catalytiques et conductimétriques , Lamia Bourja, 2011, Université de Toulon

Protocole de synthèse (5% at. Ce)



Résultats



Auto-assemblage / Auto-organisation :

- **arrangement de briques élémentaires de façon
« spontanée »**

**phénomène quasi-équilibre / hors équilibre
cinétique / diffusion**

- **influence des propriétés des briques élémentaires (taille,
morphologie, propriétés physiques et chimiques) sur la
structure finale**

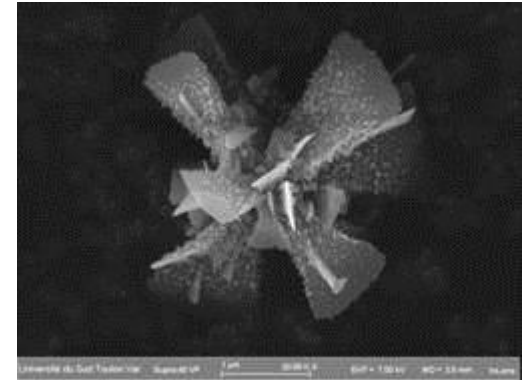
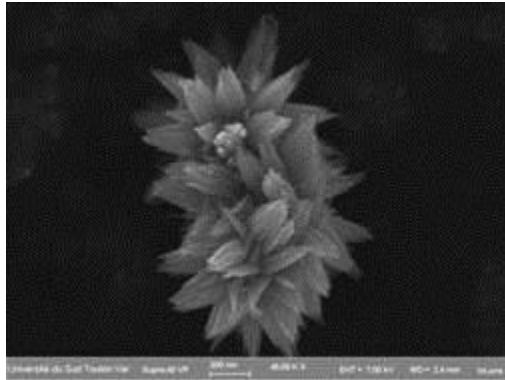
- **Propriétés collaboratives**

arrangement de briques élémentaires de façon « spontanée »:

-influence des conditions de synthèse : précurseurs, solvant, additifs, pH, « dopant », température, temps...

-> nature, taille, morphologie de la brique

-> taille, morphologie de l'assemblage



De la brique à l'assemblage : un problème d'échelle

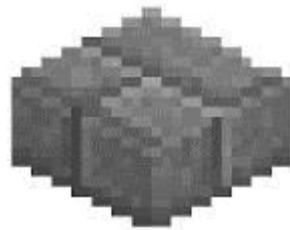
Briques élémentaires « nanostructurées »

Assemblages « microstructurés »

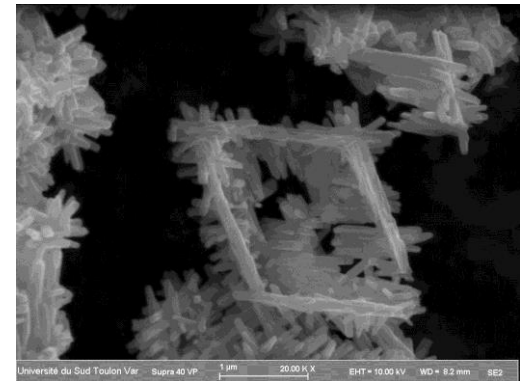
Comment observer les deux ?

Observations nombreuses pour relier paramètres et morphologie

MEB

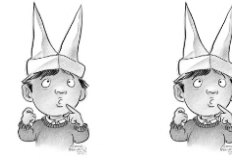
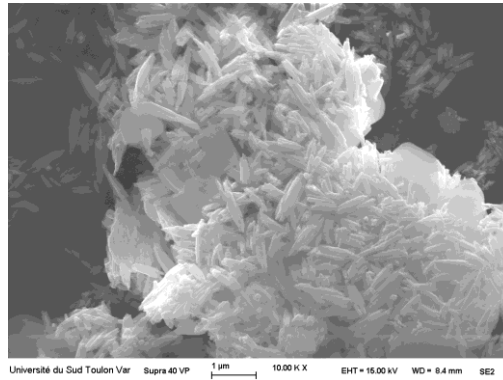


- **briques nanostructurées: pas de métallisation**
- **problème de charge**
- **effet de hauteur de l'échantillon**
- **Assemblage creux**
- **taille nano micro**



vitesse de balayage (charge) ; tension (profondeur de champ); mode SE/ inlens (tailles)

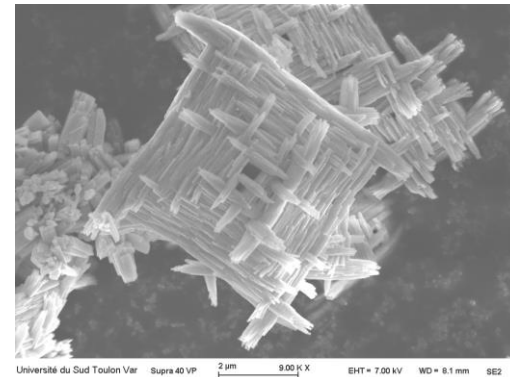
Synthèse reproductible?

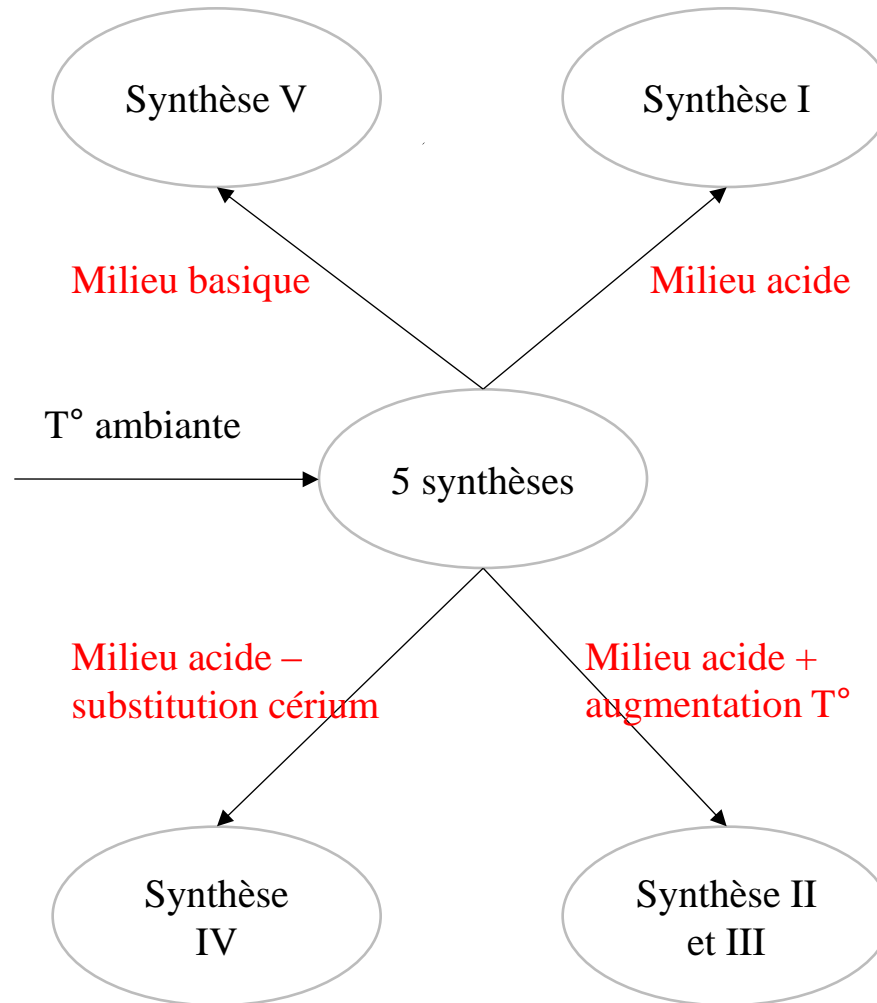


•

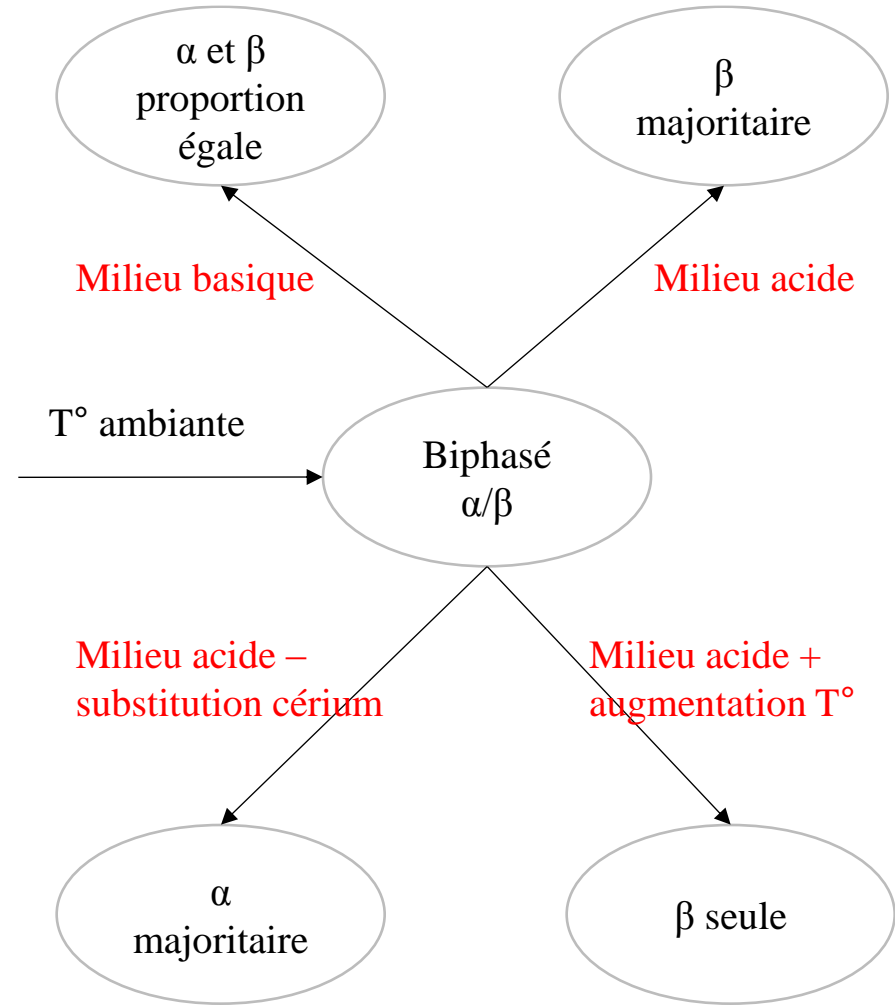
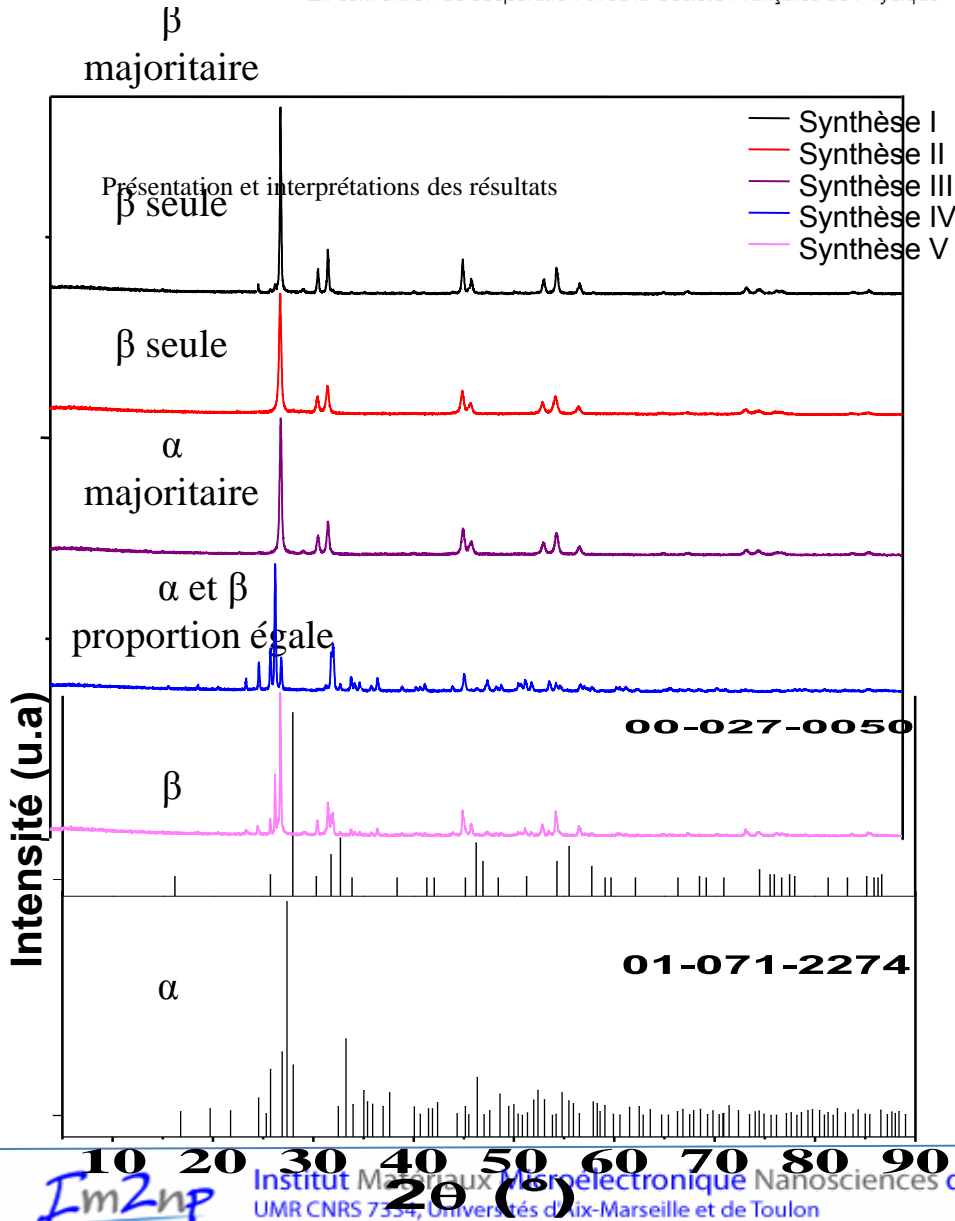
° Inventaire des causes possibles

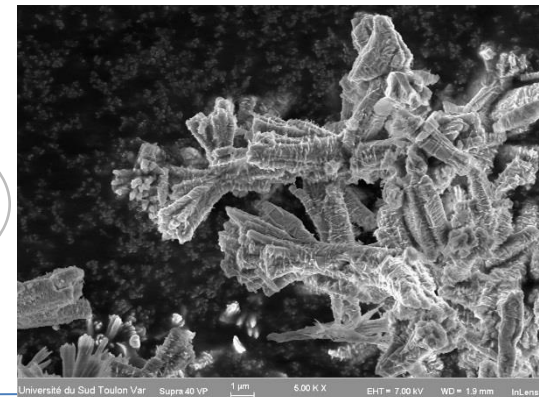
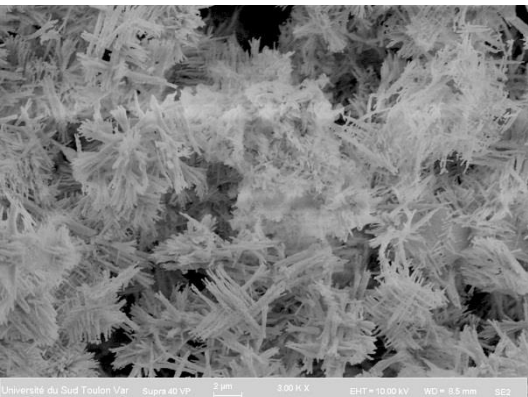
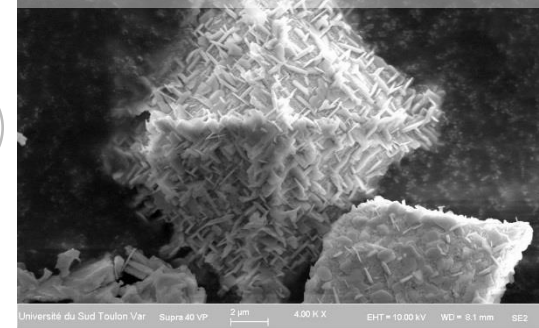
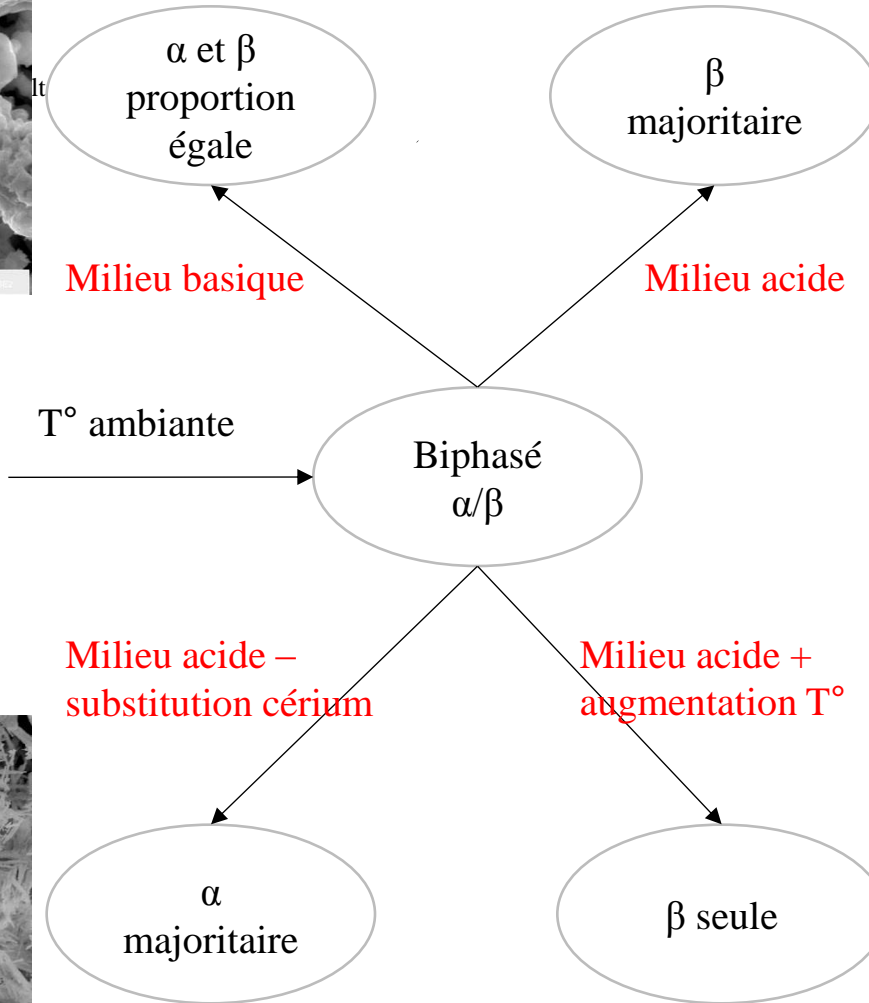
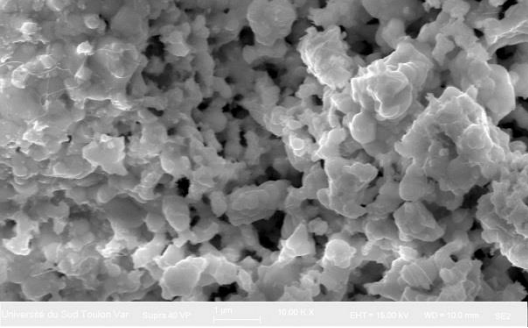
pH?
température?
Humidité?
Précurseur ?





" Le MEB, un outil d'exploration polyvalent", Nice, 1er et 2 Juillet 2015

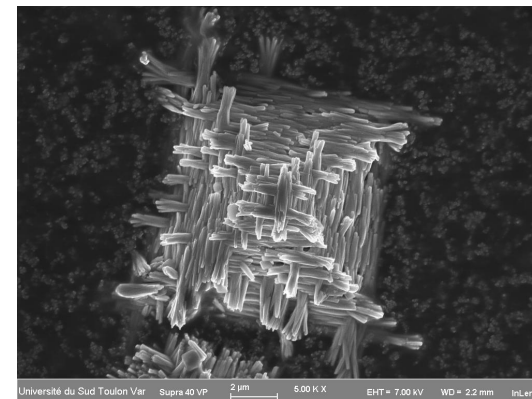
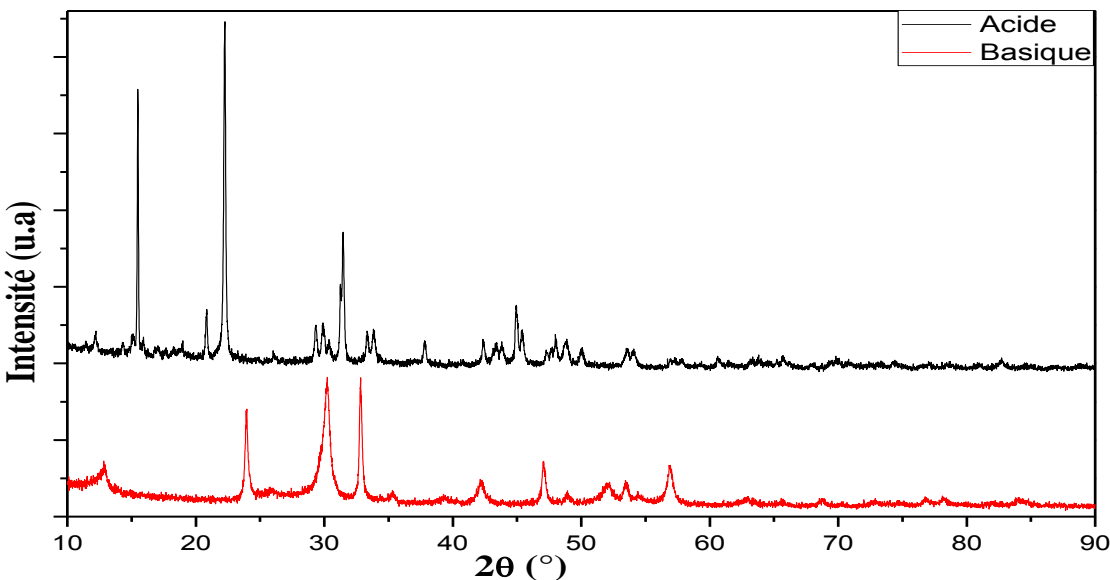




Corrélation morphologie phase :
Pyramide → β - Bi_2O_3 (majoritaire)
Fagot → α - Bi_2O_3

Présentation et interprétations des résultats

Avant traitement thermique

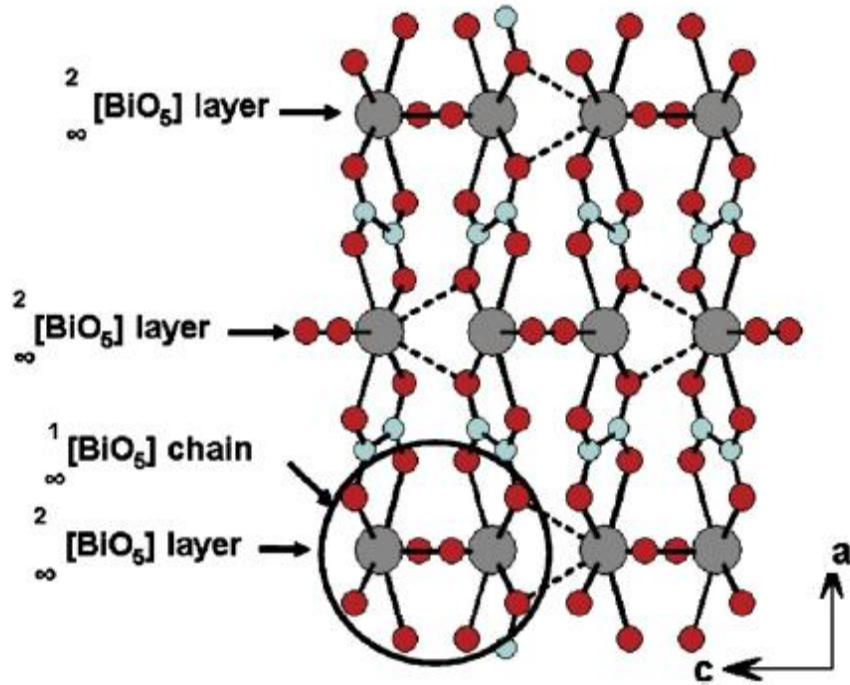


Milieu acide → oxalate de bismuth
(BiOHC_2O_4) \cdot 2. H_2O
(synthèse I, II, III, IV)

Basique → hydroxyde de bismuth
 $\text{Bi}(\text{OH})_3$
(synthèse V)

Oxalates

- **Oxalates métalliques = famille importante des biomatériaux (présents dans roches, sols, organismes vivants)**
- **Appelés « cristaux organiques » ils associent l'oxalate $C_2O_4^{2-}$ et cation métallique**
- **Les travaux de Serezhkin ont permis de recenser plus de 800 oxalates différents , classés en 15 familles**
- **Très souvent leur structure cristalline est en ruban avec alternance cation / oxalate**



- Oxygène
- Bismuth
- Partie composée de C, O, H

Alternance couche inorganique / organique
Formation chaîne « infinie »

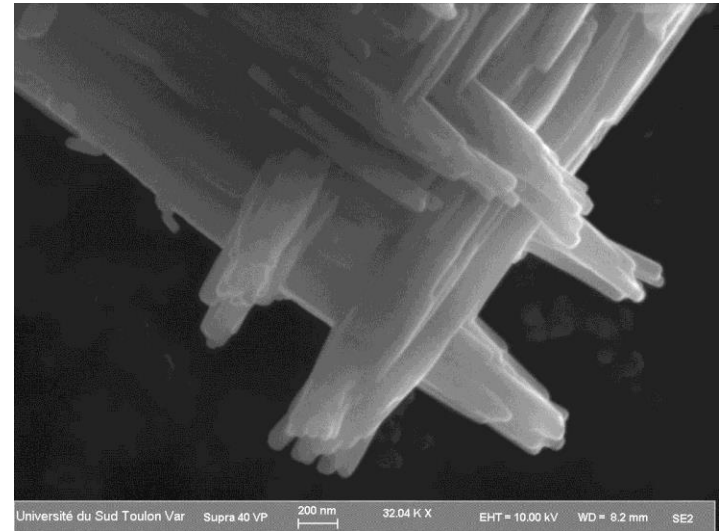
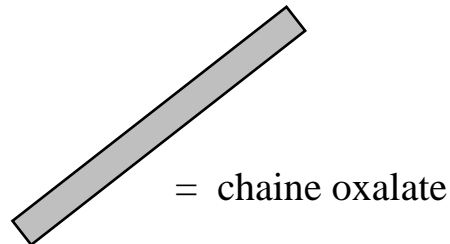
Si la couche bleue organique part → β - Bi_2O_3 formée ?

[6]

Résultats :

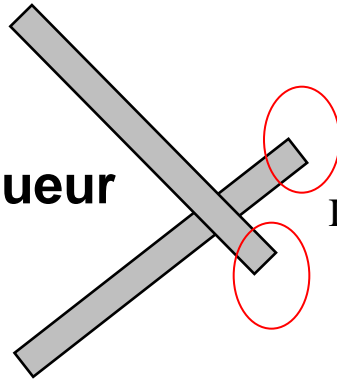
Briques = rubans de 100 nm de large longueur et épaisseur variables

Assemblage direct en pyramides ?

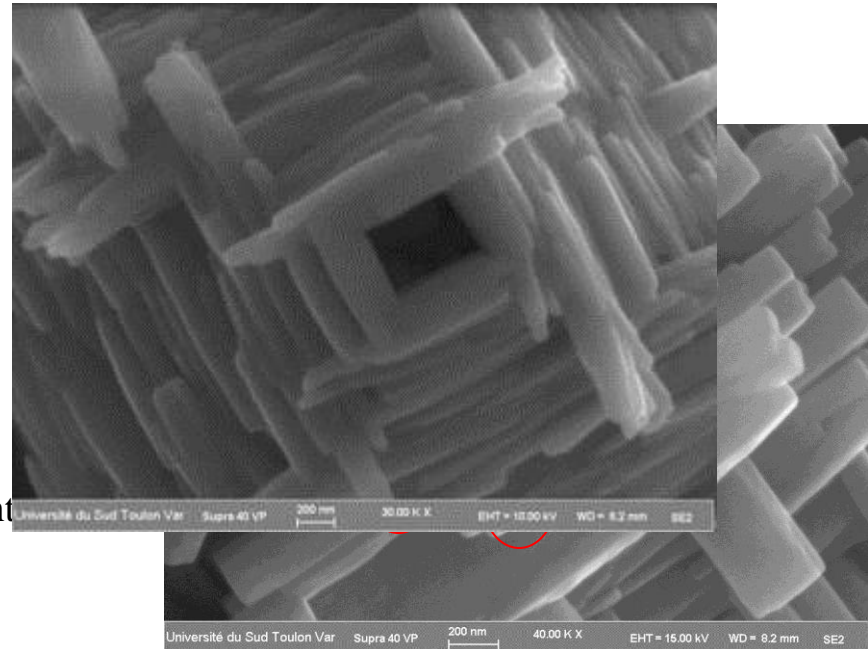


Pourquoi ce décalage ?

Adaptation de la longueur
du ruban ?

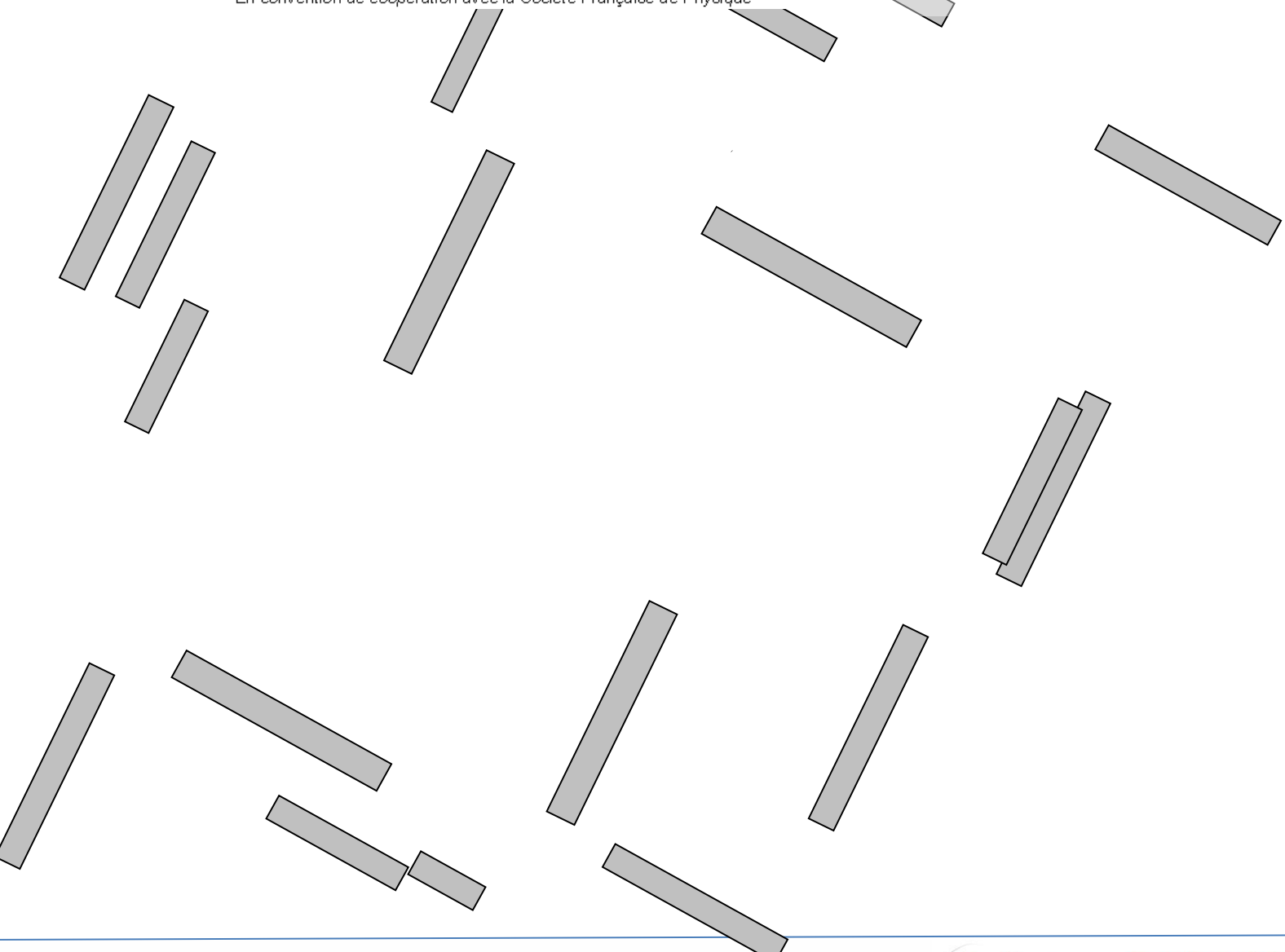


Int

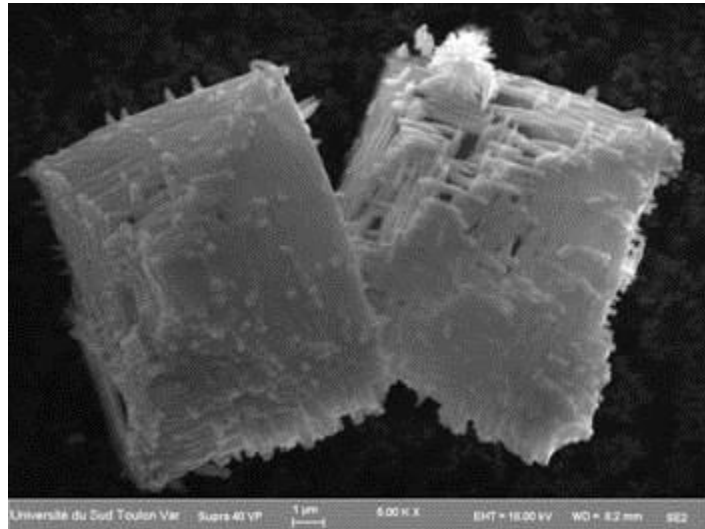




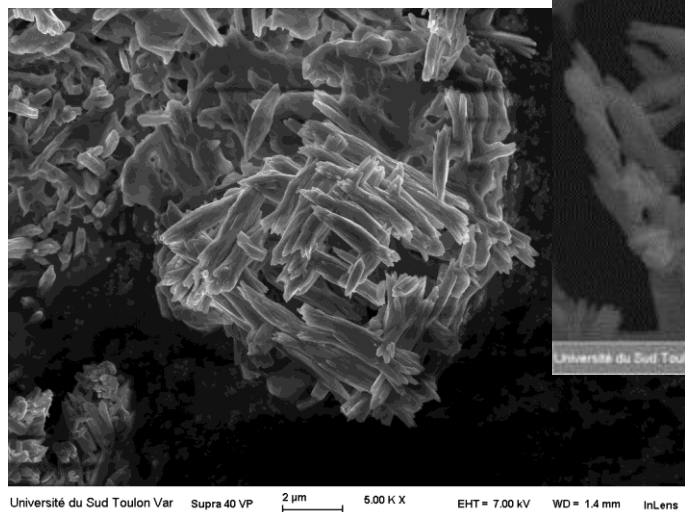
En convention de coopération avec la Société Française de Physique



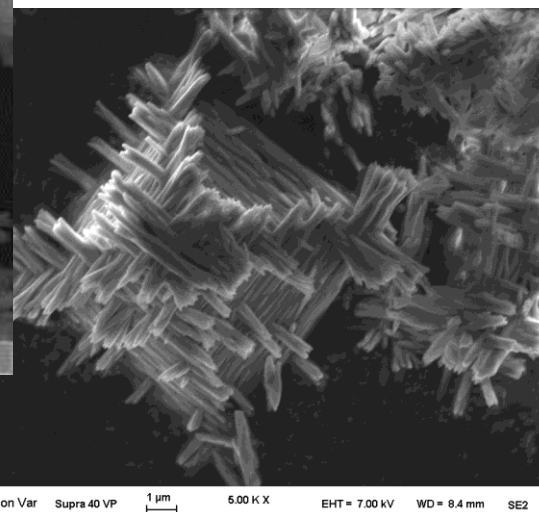
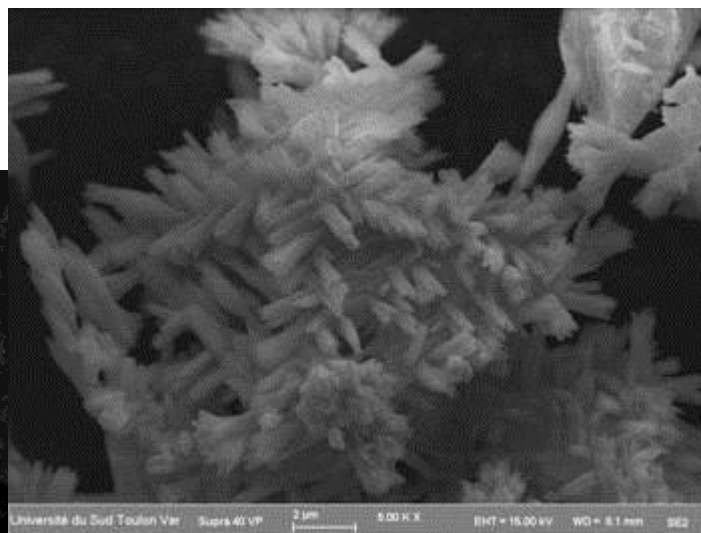
Pourquoi ce décalage ?



nanostructuration?

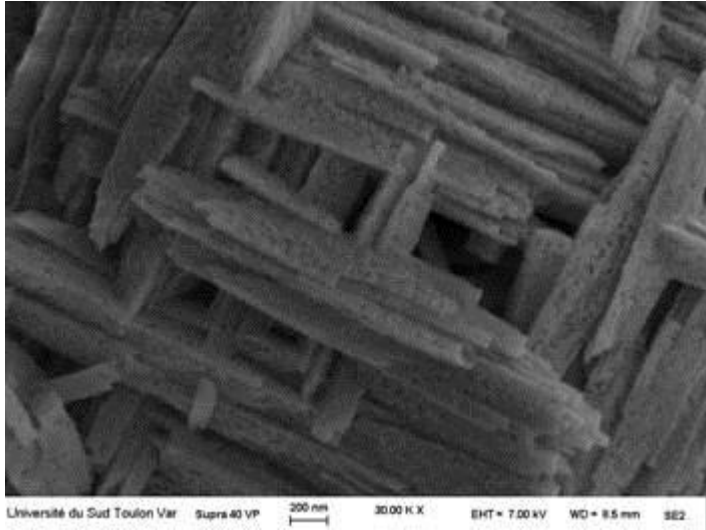


0 minute de repos

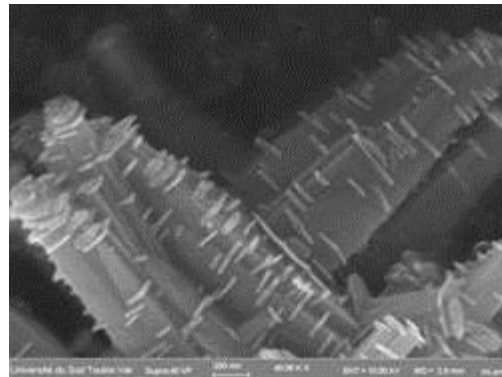
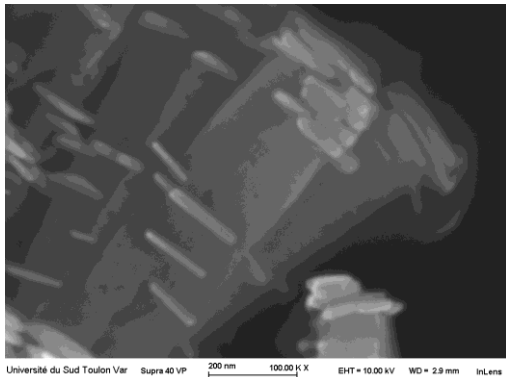
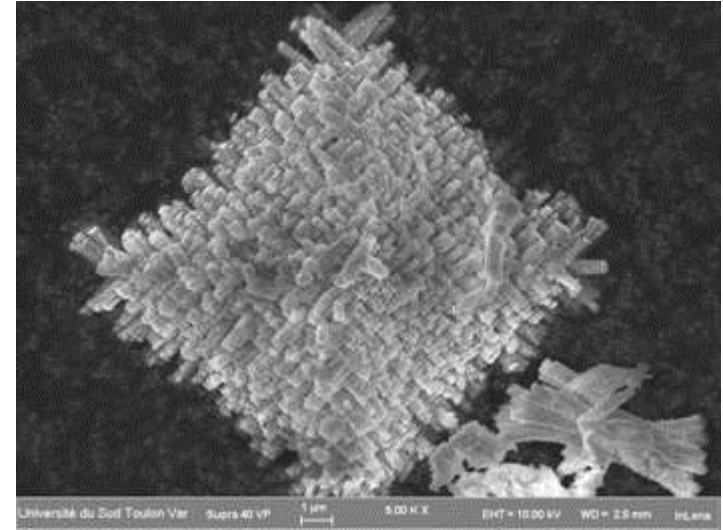


240 minutes de repos

Dissolution au centre / Recristallisation aux extrémités



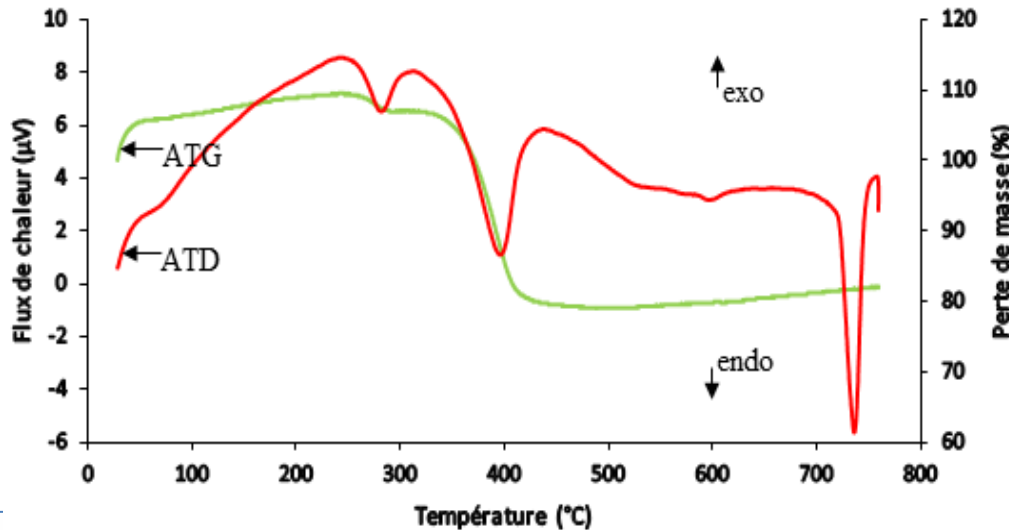
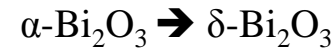
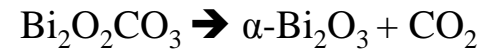
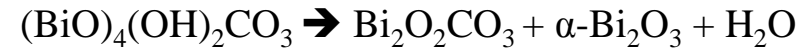
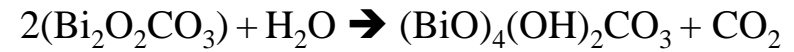
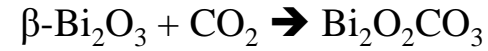
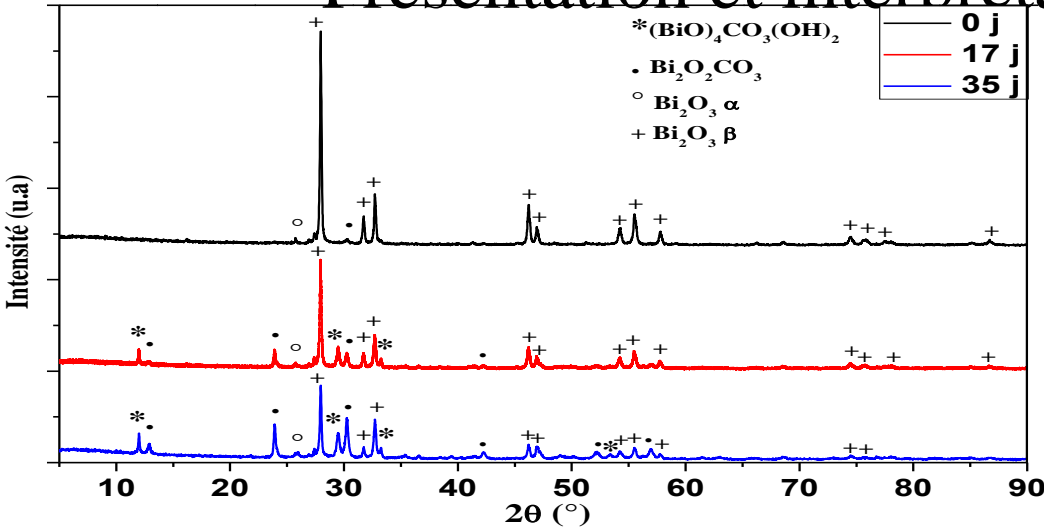
Carbonatation
spontanée



alternance cation / oxalate du ruban -
> « interface s » lors du recuit
Forme triangulaire: diffusion en
profondeur puis en largeur

Carbonatation :

Présentation et interprétations des résultats

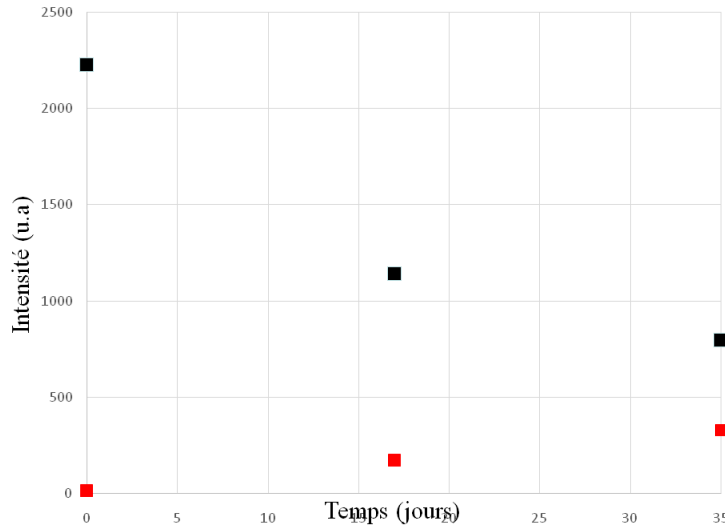


Intérêt : capteur humidité / CO₂

Conductivité entre α-Bi₂O₃ et β-Bi₂O₃ suffisante pour détecter un signal

Présentation et interprétations des résultats

Intensité raie de diffraction en fonction du temps

■ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ■ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ se forme au détriment de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ reste constante



Conclusion : le MEB a permis:

- Étude d'un phénomène d'auto-assemblage avec architecture surprenante
- Mise au point d'une synthèse reproductible
- Mise en évidence du rôle des paramètres sur l'auto-assemblage
- Proposition de mécanisme de formation et d'assemblage

Perspectives :

- Approfondissement de l'étude de ce mécanisme
- Etudier et exploiter les propriétés de Bi_2O_3 sous cette architecture



Merci pour votre attention



- [1] H. Chen, Q. Wang, C. Kou, Y. Sui, Y. Zeng, Fei Du, One-pot synthesis and improved sensing properties of hierarchical flowerlike SnO₂ assembled from sheet and ultra-thin rod subunits, *Sensors and Actuators B* 194 (2014) 447– 453.
- [2] M. Yao, P. Hu, Y. Cao, W. Xiang, X. Zhang, F. Yuan, Y. Chen, Morphology-controlled ZnO spherical nanobelt-flower arrays and their sensing properties, *Sensors and Actuators B* 177 (2013) 562– 569.
- [3]] Y. Zhao, X. Song, Z. Yin, Q. Song, One-step self-assembled synthesis of CuO with tunable hierarchical structures and their electrocatalytic properties for nitrite oxidation in aqueous media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 396 (2013) 29–38.
- [4] K. Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (δ -Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, thèse, université Paris-Est, 2008, 162p.
- [5] H. Cheng, B. Huang, J. Lu, Z. Wang, B. Xu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi₂O₃ polymorphs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 15468–15475.
- [6] M. Rivenet , P. Roussel, F. Abraham, One-dimensional inorganic arrangement in the bismuth oxalate hydroxide Bi(C₂O₄)OH, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 2586– 2590.

L'auto-assemblage est un phénomène pendant lequel des parties élémentaires d'un matériau (appelées briques élémentaire), s'assemblent de façon spontanée pour former des structures présentant un haut degré d'organisation. Dans le domaine des matériaux, l'auto-assemblage est un domaine en plein essor : bien contrôlé, il pourrait permettre à l'avenir de conférer à des matériaux des propriétés ne pouvant être obtenues pour le massif. Cependant, la compréhension des phénomènes intervenant pendant l'auto-assemblage reste encore limitée. Ce travail présente le processus d'auto-assemblage d'un oxyde de bismuth, pour lequel nous avons obtenu des résultats très intéressants : en effet, nos briques élémentaires, de fines écailles rectangulaires, s'assemblent spontanément sous forme de pyramides creuses à base carrée. La microscopie électronique nous a permis bien entendu de visualiser les formes obtenues pour nos assemblages, mais bien plus encore, couplée aux résultats d'autres études, elle nous a permis de comprendre dans quelles conditions nous allons obtenir telle ou telle forme d'assemblage. Nous avons ainsi pu proposer un mécanisme d'architecturation, mais aussi associer les morphologies d'assemblages observées aux phases cristallines de notre oxyde.

I. Introduction et étude bibliographique

II. Présentation et interprétations des résultats

III. Conclusion et perspectives