
Examen

Matériaux et nanomatériaux

Frédéric LEROUGE, Stéphane PAROLA & Vincent WIECZNY

Durée. 2 h 00 - Documents non autorisés

Autour des nanoparticules de fluorure de lanthanides

Au cours des dernières décennies, les nanoparticules de fluorure de lanthanides se sont imposées comme des matériaux prometteurs : l'introduction d'agents dopants au sein de leur structure cristalline induit des propriétés de luminescence hors du commun. Pour améliorer les performances de tels matériaux, des travaux conséquents ont donc été menés pour optimiser les voies de synthèse et ainsi en contrôler la taille et la cristallinité.

A. Différentes voies de synthèse pour les nanoparticules de fluorure de lanthanides

Parmi les nanomatériaux de fluorure de lanthanides, on compte notamment les nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 ainsi que les nanoparticules de fluorure mixte d'yttrium et d'erbium $NaY_xEr_{1-x}F_4$, dont on se propose d'étudier les voies de synthèse respectives.

Synthèse des nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 . S. KARPATI *et coll.* proposent un procédé de synthèse de nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 , dont on cherche à analyser le protocole expérimental donné en **FIGURE 1**.

Synthesis of gadolinium fluoride nanoparticles. 4.83 g (0.013 mol) of $GdCl_3 \cdot 6 H_2O$ was stirred at room temperature in 2 mL of ethylene glycol (EG) until complete dissolution and was further diluted with 3 mL of 2-pyrrolidinone. This solution was added to a solution of 1.1 mL (0.0316 mol) 50% hydrofluoric acid HF in 24 mL of 2-pyrrolidinone. The mixture was then heated up to 170 °C for 1.5 h in a 50 mL autoclave reactor. The obtained suspension was cooled down to room temperature and the particles were precipitated in acetone. The colloidal nanoparticles were purified by several centrifugation-redispersion cycles using methanol as washing solvent. After purification, the spheroidal and slightly elongated nanoparticles (average diameter 16 ± 5 nm) were suspended in water for further use.



FIGURE 1 – Protocole expérimental de la synthèse de nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 proposé par S. KARPATI *et coll.*. Figure adaptée de *Nanoscale*, 2021, **13**, 3767-3781.

1. Expliquer pourquoi les particules de fluorure de gadolinium GdF_3 synthétisées par S. KARPATI *et coll.* peuvent être définies comme des nanomatériaux.
2. Expliquer si les nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 peuvent être considérées comme des céramiques. Justifier.
3. Parmi les différents types de procédé de synthèse de nanoparticules par voie chimique, préciser la nature du procédé mis en œuvre par S. KARPATI *et coll.*. Expliciter les intérêts d'avoir recours à un tel type de procédé de synthèse.

4. Préciser les trois fonctions de la 2-pyrrolidinone dans le cadre de la synthèse mise en œuvre par S. KARPATI *et coll.*.

Synthèse des nanoparticules de fluorure mixte d'yttrium et d'erbium $\text{NaY}_x\text{Er}_{1-x}\text{F}_4$. Les nanomatériaux de fluorure de lanthanides peuvent également être obtenus via des procédés menés à température ambiante. Dans le cas de la synthèse des nanoparticules de fluorure mixte d'yttrium et d'erbium $\text{NaY}_x\text{Er}_{1-x}\text{F}_4$, G. YI *et coll.* procèdent, entre autres, par mise en contact d'une solution aqueuse de chlorure d'yttrium YCl_3 et de chlorure d'erbium ErCl_3 et d'une solution aqueuse de fluorure de sodium NaF . L'analyse élémentaire des nanoparticules synthétisées révèle la composition finale $\text{NaY}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{F}_4$.

5. Préciser la nature du procédé de synthèse employé par G. YI *et coll.*. Établir l'équation-bilan de la réaction de synthèse des nanoparticules de composition $\text{NaY}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{F}_4$.

Au cours du procédé de synthèse, G. YI *et coll.* ont recours à un ajout d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), dont la structure est représentée en **FIGURE 2 (a)**, au sein du milieu réactionnel. Les chercheurs ont étudiés l'influence du ratio molaire $\text{EDTA}/\text{Ln}^{3+}$ sur la taille moyenne des nanoparticules, où Ln^{3+} fait référence à la fois l'yttrium Y^{3+} et l'erbium Er^{3+} . Les résultats de l'étude sont représentés en **FIGURE 2 (b)**.

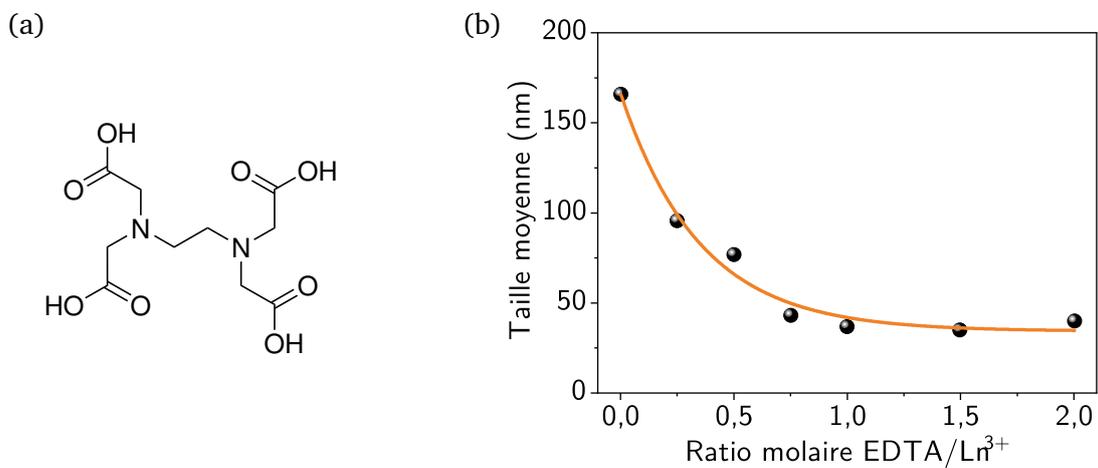


FIGURE 2 – (a) Structure de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA). (b) Évolution de la taille moyenne des nanoparticules de fluorure mixte d'yttrium et d'erbium. en fonction du ratio molaire EDTA/lanthanide Ln^{3+} avec $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+} + \text{Er}^{3+}$. Figure adaptée de *Nano Letters*, 2004, 4, 11, 2191–2196

6. Décrire le rôle de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) dans la préparation des nanoparticules de fluorure mixte d'yttrium et d'erbium.
7. En vous aidant de la **FIGURE 3**, expliquer l'influence de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) sur les nanoparticules synthétisées par G. YI du point de vue du mécanisme de LAMER.

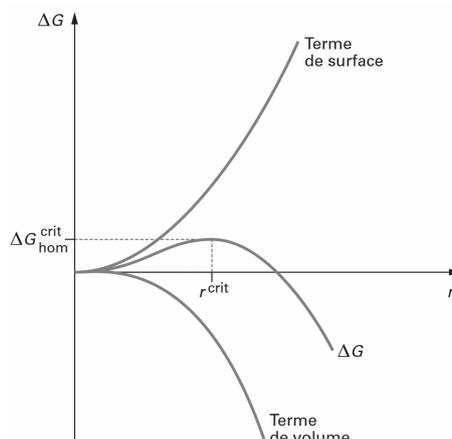


FIGURE 3 – Évolution de l'enthalpie libre d'activation en fonction du rayon particulaire. Figure issue de Puel F, Veesler S., Mangin D., *Cristallisation : aspects théoriques*, *Techniques de l'ingénieur*, 2015, 2710, 5

B. Éluclaidation de la structure cristalline des nanoparticules de fluorure de gadolinium

À l'issue de la synthèse, S. KARPATI *et coll.* ont cherché à déterminer la nature de la phase cristalline des nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 . Une analyse par diffraction des rayons X sur un échantillon de poudre des nanoparticules synthétisées [FIGURE 4 (a)] ainsi qu'une acquisition d'images de microscopie électronique en transmission – haute résolution (MET-HR) [FIGURE 4 (b)] ont été menées.

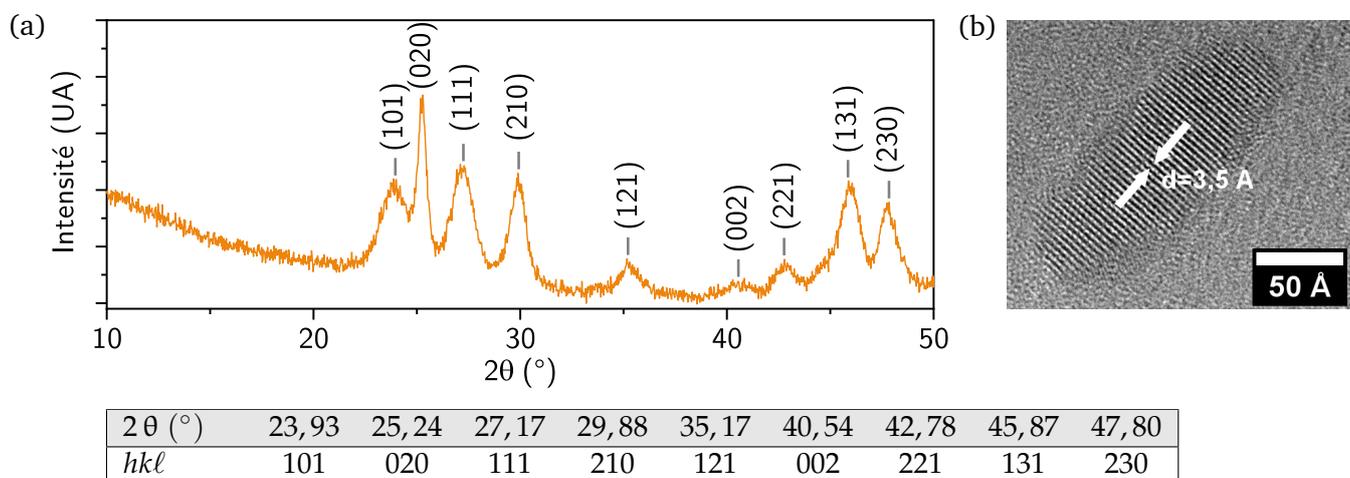


FIGURE 4 – Analyses des nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 . (a) Diffractogramme des rayons X acquis sur un échantillon de poudre de nanoparticules synthétisées pour la raie K_α de l'élément cuivre ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Les annotations numériques correspondent à l'attribution des indices de MILLER (hkl) propres à chaque pic de diffraction. Le tableau rassemble la position expérimentale des différents pics de diffraction. (b) Image de microscopie électronique en transmission – haute résolution (MET-HR) d'une nanoparticule de fluorure de gadolinium GdF_3 . Les flèches indiquent la distance interréticulaire mesurée entre deux franges claires. Figure adaptée de *Nanoscale*, 2021, 13, 3767-3781.

8. L'interprétation de la position 2θ des pics de diffraction repose sur la loi de BRAGG. Énoncer la loi de BRAGG en précisant la signification des différents paramètres et en les mettant en évidence sur un schéma adapté. Expliquer en quoi elle permet d'accéder à des informations structurales sur la maille cristalline de l'échantillon.

Les auteurs ont pu identifier que les nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 synthétisées cristallisent selon un système dont les paramètres de maille vérifient $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

9. Montrer que l'analyse du diffractogramme des rayons X sur l'échantillon de poudre permet d'affirmer que seul le système cristallin orthorhombique est envisageable pour les nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 . Justifier.
10. Déterminer les paramètres de maille b et c associés respectivement aux indices de MILLER k et ℓ .
11. Montrer que les plans cristallins observés en microscopie électronique à transmission – haute résolution (MET-HR) appartiennent à la famille de plans réticulaires (020).

Une étude plus fine du diffractogramme permet de remonter au paramètre de maille a , associé à l'indice de MILLER h , qui vérifie numériquement $a = 6,57 \text{ \AA}$.

12. Sachant que la masse volumique du fluorure de gadolinium vaut $\rho_{GdF_3} = 7,06 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, déterminer la population Z_{GdF_3} de la maille.
13. Déterminer le mode de réseau de cristallisation des nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 parmi les modes de réseau primitif (P), centré (I), à bases centrées (A, B ou C) ou à faces centrées (F). Justifier.

Pour aller plus loin dans l'élucidation de la structure de la maille, les auteurs ont menés des simulations de diffractogrammes de rayons X. La comparaison des résultats expérimentaux aux simulations numériques ont permis aux auteurs d'identifier explicitement la structure cristalline des nanoparticules de fluorure de gadolinium GdF_3 synthétisées. Entre autres, le TABLEAU 1 rassemble les données simulées pour la structure cristalline identifiée vue comme un cristal parfait indéfiniment étendu.

Pic de diffraction d'angle 2θ ($^\circ$)	Indices de MILLER hkl	Intensité simulée normalisée I_{norm}
23,63	011	28,22
24,00	101	67,08
25,23	020	69,49
27,17	111	100,00
29,53	210	76,63
35,11	121	23,95
40,53	002	13,14
42,39	221	20,07
44,79	112	26,91
45,46	301	31,19
45,67	131	42,08
47,21	230	36,15
47,34	311	19,87
48,34	022	13,44

TABLEAU 1 – Données simulées du diffractogramme associée à la structure cristalline identifiée des nanoparticules de fluorure de gadolinium synthétisées pour la raie la raie K_α de l'élément cuivre ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). La position des pics de diffraction a été estimée numériquement à partir des paramètres de maille déterminés préalablement. Les intensités de pic ont été normalisées relativement au pic de diffraction le plus intense, pour lequel $I_{norm} = 100,00$. Seuls les pics d'intensité supérieure à $I_{norm} = 10,00$ ont été listés.

Le diffractogramme des rayons X sur l'échantillon de poudre de fluorure de gadolinium GdF_3 présente des signaux larges du fait du caractère nanoparticulaire de l'échantillon : en effet, la structure nanoparticulaire s'éloigne du modèle du cristal parfait de dimension infinie.

14. La comparaison des intensités expérimentales et simulées met en évidence une différence de comportement notable : le signal le plus intense expérimentalement correspond au pic (020) alors que, numériquement, il s'agit du pic (111). Proposer une explication.

Données. Masses molaires, $M(Gd) = 157,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(F) = 19,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

FIN DE L'EXAMEN
