

Table des matières

Avant-propos	vii
1 Introduction Matériaux et nanomatériaux : propriétés, élaboration	1
1.1 Propriétés spécifiques des nanoparticules	2
1.1.1 Effets de volume	2
1.1.2 Effets de surface	7
1.1.3 Effets de taille	10
1.2 Nécessités dans l'élaboration des nanoparticules	17
2 L'eau et les cations en solution	19
2.1 L'eau solvant, physicochimie du liquide	20
2.1.1 Structure électronique de la molécule d'eau	20
2.1.2 Structure de l'eau liquide	22
2.1.3 Hydratation des ions, structure des solutions	24
2.1.4 L'eau dans les conditions hydrothermales	30
2.2 Acidité et spéciation des cations en solution aqueuse	32
2.3 Mécanisme de l'hydroxylation des cations en solution et des réactions d'oxydo-réduction	38
2.4 Annexe. Évaluation des charges partielles sur les atomes d'une combinaison	41
3 Condensation des cations en solution : polycations, polyanions	49
3.1 Hydroxylation et condensation des cations	49
3.1.1 Généralités sur la réaction de condensation en solution	49
3.1.2 Les différentes classes de cations vis-à-vis de la condensation	56
3.2 Olation et polycations	58
3.2.1 Mécanisme et considérations structurales	58
3.2.2 Les polycations du chrome III	63

3.3	Oxolation et polyanions	66
3.3.1	Éléments du bloc <i>p</i>	69
3.3.2	Éléments de transition à haut degré d'oxydation : polyoxo-métallates	75
4	Formation des oxydes en solution : structures et mécanismes	111
4.1	Formation du solide : aspect thermodynamique et structural .	112
4.1.1	Éléments divalents : Mg, Ni, Cu, Pd, Pt, Zn	113
4.1.2	Hydroxydes doubles lamellaires	120
4.1.3	Éléments trivalents	123
4.1.4	Éléments tétravalents et pentavalents : Si, Sb	130
4.1.5	Éléments de transition à hauts degrés d'oxydation : V, Mo, W	138
4.1.6	Oxydes polymétalliques	153
4.2	Cinétique de la formation du solide et mécanismes de cristallisation	154
4.2.1	Les étapes de la précipitation	155
4.2.2	Nucléation et croissance : énergétique et dynamique	158
4.2.3	Mécanismes de cristallisation et évolution morphologique des nanoparticules en suspension . . .	168
4.2.4	Effet du chauffage micro-onde sur la nucléation et la cristallisation	180
5	Chimie et physico-chimie de surface des oxydes	185
5.1	Interface oxyde-solution	186
5.1.1	Origine de la charge électrique de surface	186
5.1.2	Acidité de surface : modèle de complexation multisite	188
5.2	Solvatation et structure de l'interface	197
5.2.1	Solvatation des particules	197
5.2.2	Interactions surface-électrolytes	199
5.3	Stabilité des dispersions de nanoparticules vis-à-vis de l'agrégation	204
5.4	Réactivité de surface : adsorption	208
5.4.1	Interactions électrostatiques, complexes à sphère externe	209
5.4.2	Interactions spécifiques, complexes à sphère interne .	210
5.4.3	Adsorption et transferts à l'interface oxyde-solution .	219
5.4.4	Adsorption et énergie de surface : contrôle de la taille et de la morphologie des particules par l'acidité du milieu de synthèse	225

6 Alumines et aluminosilicates	233
6.1 Généralités	233
6.2 Hydroxylation et condensation en solution : les polycations	234
6.3 Formation des phases solides	243
6.3.1 Hydroxydes, oxyhydroxydes et oxydes d'aluminium	244
6.3.2 Aluminosilicates	256
7 Oxydes de fer : un exemple de versatilité structurale	265
7.1 Spéciation du fer et condensation en solution aqueuse	267
7.2 Formation des phases solides	272
7.2.1 Hydroxyde ferreux et dérivés oxydés : feroxyhyte et lépidocrocite	272
7.2.2 Composés ferriques : goethite, hématite, akaganéite	274
7.2.3 Phases mixtes ferriques-ferreuses : rouilles vertes et magnétite	294
7.2.4 Ferrites polymétalliques : spinelles, hexaferrite et grenats	313
8 Dioxydes de titane, de manganèse et de zirconium	319
8.1 Spéciation des cations Ti^{IV} , Mn^{IV} , Zr^{IV} en solution	320
8.2 Oxydes de titane	321
8.2.1 Précipitation de Ti^{IV} en milieu acide ou neutre	323
8.2.2 Transformation de titanates lamellaires	335
8.2.3 Oxydation du Ti^{III} et du Ti^0 en milieu acide ou neutre	339
8.2.4 Synthèse du titanate de baryum $BaTiO_3$	345
8.3 Oxydes de manganèse	348
8.3.1 Les principales phases solides du dioxyde MnO_2	348
8.3.2 Précipitation des oxydes de manganèse	350
8.4 Oxydes de zirconium	363
8.4.1 Variétés cristallines de la zirconite	364
8.4.2 Précipitation de la zirconite	365
8.4.3 Synthèse de la zirconite stabilisée	369
Conclusion	375
Références	377
Index	431