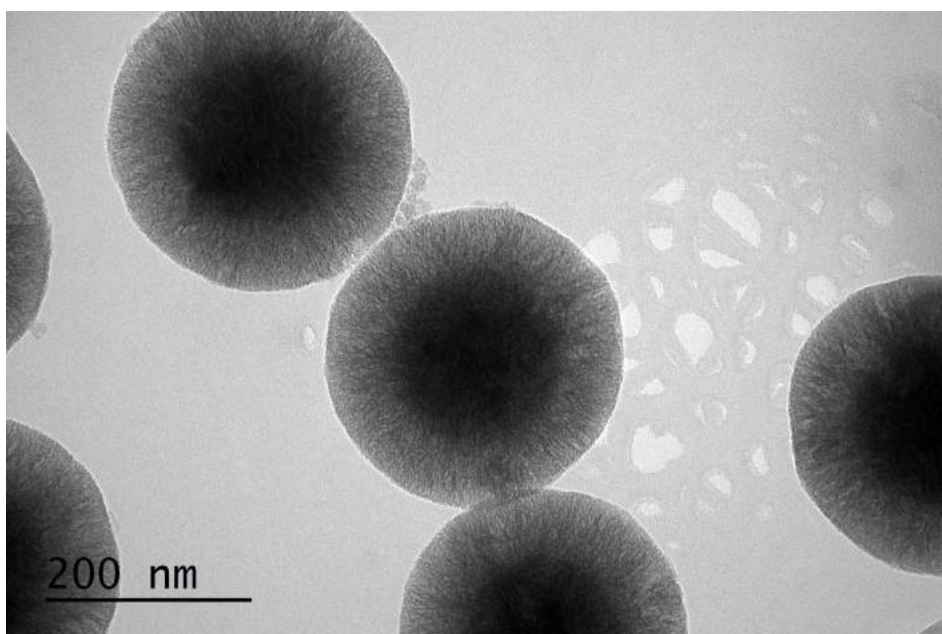


UFR SCIENCES & TECHNIQUES COTE BASQUE
Université de Pau et des Pays de l'Adour
Licence Physique-Chimie

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de silice poreuses



PERROY Louis

Stage effectué du 03/04/2018 au 01/06/2018 à
IPREM Technopole Helioparc
2 Avenue du Président Pierre Angot
64000 Pau
sous la direction scientifique de Monsieur Allouche

« Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité du Laboratoire d'accueil »

Remerciements

Je tiens à remercier premièrement mon maître de stage et professeur Monsieur Joachim Allouche pour m'avoir accepté en tant que stagiaire ainsi que pour sa pédagogie et son calme imperturbable. J'ai énormément appris durant ces 2 mois de stage grâce à lui.

Je remercie également Madame Christelle Miqueu et Monsieur Frédéric Plantier, qui, autre que pour le travail effectué pendant le stage, sont deux excellents professeurs qui m'ont donné goût à la Science au sens large durant cette licence.

Je remercie aussi l'IPREM et sa capacité d'ouverture en accueillant des stagiaires, des masters ou doctorants. Tous les héros ne portent pas de capes, et c'est avec une mention particulière que je remercie tous les chercheurs et enseignants qui nous ont gentiment permis d'entrer au quotidien avec leur badge.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction et de la relecture de ce rapport de stage.

LEXIQUE	4
INTRODUCTION ET CONTEXTE	5
I. SYNTHÈSE.....	7
1. Synthèse NC de silice	7
a. Préparation des NC ⁽³⁾ de Silice par le procédé STÖBER.....	7
b. Protocole expérimental des NC de silice.....	8
2. Synthèse des solutions mères de tensioactifs.....	9
a. Nature et définition des tensioactifs et des micelles.....	9
b. Protocole expérimental des solutions mères de tensioactifs	10
3. Méthode de purification	11
a. Filtration par piège à azote	11
b. Calcination.....	12
4. Synthèse du C₁₈-TAB.....	13
a. Protocole de Yoon.....	13
b. Synthèse C ₁₈ -TAB première coquille.....	13
c. Optimisation du C ₁₈ -TAB première coquille	13
5. Synthèse du C₁₀-TAB.....	15
a. 1 ^{ère} série de test pour le C ₁₀ -TAB première coquille.....	15
b. 2 ^{ème} série de test pour le C ₁₀ -TAB première coquille.....	15
6. Synthèse de nanoparticules non core-shell de C₁₆-TAB, C₁₈-TAB, C₁₀-TAB et C₁₂-TAB	16
a. Synthèse de nanoparticules non core-shell de C ₁₆ -TAB, C ₁₈ -TAB.....	16
b. Synthèse de nanoparticules non core-shell de C ₁₀ -TAB, C ₁₂ -TAB.....	16
II. CARACTERISATION	17
1. Présentation du MEB et du TEM	17
2. Protocole expérimental pour analyse	19
3. Analyse des échantillons	21
a. Analyse du C ₁₈ -TAB.....	21
b. Analyse du C ₁₀ -TAB (1 ^{ère} et 2 ^{ème} série de test)	25
c. Analyse du C ₁₆ -TAB et C ₁₈ -TAB non core-shell.....	29
III. ANALYSE ET DISCUSSION	31
1. Conclusion et possible optimisation pour le C₁₈-TAB	31
2. Explication et suggestion pour le C₁₀-TAB	31
CONCLUSION.....	32
ANNEXES.....	33
BIBLIOGRAPHIE	35
RESUMES.....	36

Lexique

- (1) *Mésoporeux* : La largeur des pores est comprise entre 2 et 50 nm
- (2) *Cn-TAB* : avec $n = 10, 12, 16, 18$: Alkyltriméthylammonium bromide (molécule tensioactive). Nous utiliserons également ce terme pour désigner les particules coeur-coquilles afin de différencier les n .
- (3) *NC de silice* : Nanoparticules coeur de silice
- (4) *TEOS* : Orthosilicate de tétraéthyle (voir annexe)
- (5) *MEB* : Microscope électronique à balayage (voir page 18)
- (6) *TMB* : 1,2,4-Triméthylbenzene, utilisé pour tenter de grossir les nanoparticules C_{18} -TAB
- (7) *TEM*: Transmission Electron Microscopy (Microscope électronique à transmission voir page 17)

Toutes les molécules utilisées dans ce rapport sont référencées en détail à la fin du dossier.

*Tous les mots ayant * auront leur définition à la fin de leur sous partie.*

Introduction et contexte

Présentation de l'IPREM

Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux

L'IPREM est une Unité Mixte de Recherche CNRS / UPPA (UMR 5254) fonctionnelle depuis 2007.

Elle regroupe plus de 200 personnes qui s'intéressent au développement de connaissances fondamentales en physico-chimie, chimie analytique et microbiologie. La recherche au sein de l'IPREM s'appuie sur des applications concernant la structure du vivant, la gestion de l'environnement et les propriétés fonctionnelles de différentes classes de matériaux.

L'IPREM, dont le bâtiment a été construit en 2007 au sein de la technopôle Helioparc à Pau, compte différentes antennes notamment sur la Côte Basque à Anglet, et à Mont de Marsan.

L'IPREM est constitué de 3 pôles de recherche :

- **Pôle 1 : Chimie Analytique, Physique et Théorique**

Développement de nouveaux concepts, outils et méthodes d'analyse, de caractérisation et de modélisation (expérience et théorie).

- **Pôle 2 : Physico-Chimie des Matériaux**

Effectuant mon stage dans la Physico-Chimie des matériaux, je développerai plus particulièrement celle-ci. Ce secteur concerne essentiellement la synthèse et l'élaboration des matériaux. L'objectif est de développer des connaissances fondamentales sur les matériaux afin de, leur réactivité, la relation entre leur structure et leurs propriétés à plusieurs échelles. Ceci grâce à une technologie de pointe telle que la spectroscopie XPS, Auger, ToF-SIMS et la microscopie AFM et STM.

Les domaines d'application visés sont en lien avec l'énergie (matériaux d'électrodes, cellules photovoltaïques, composites pour l'allègement des structures), l'environnement (la détection et le traitement des polluants, les matériaux polymères et procédés écoresponsables) et l'interaction avec le vivant (biomatériaux, processus biologiques).

- **Pôle 3 : Chimie et Microbiologie de l'Environnement**

Compréhension des mécanismes physico-chimiques et (micro) biologiques, de la molécule à l'écosystème, contrôlant le devenir et les effets des contaminants des éléments dans un contexte de changement global.

Ce stage intervient dans la continuité d'un travail de recherche établi dans le cadre d'une collaboration entre l'institut pluridisciplinaire de recherches appliquées (IPRA, F. Plantier, C. Miqueu) et l'Institut des Sciences Analytiques et Physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM, J. Allouche). Ce projet de recherche porte sur le développement d'outils et modèles théoriques pour la caractérisation de matériaux poreux destinés à l'adsorption et le stockage de gaz. Sans entrer dans les détails de toutes les expérimentations et résultats obtenus jusqu'alors, un bref résumé s'impose afin de mieux cerner les tenants et aboutissants de ce stage. Mais avant ceci voici un petit rappel de ce qu'est un matériau hybride mésoporeux.

Les matériaux hybrides sont constitués de matériaux organiques et inorganiques. Il en existe de nombreux types mais au cours de ce stage nous nous intéresserons plus particulièrement aux **Matériaux mésoporeux**. Ces derniers ont une particularité d'adsorption exploitable dans de nombreux domaines tels que la séparation et la purification de gaz. **L'adsorption** est un phénomène caractérisant la capacité d'un matériau à contenir un gaz ou un liquide à sa surface de par les atomes superficiels du matériau.

Ces matériaux poreux possèdent des cavités appelées **pores**. On dénote notamment les pores ouverts et fermés comme montré dans le schéma suivant. Ces « vides » augmentent de façon importante la surface du solide. L'adsorption représentant l'accumulation des liquides et des gaz, on parle alors de **désorption** lors de la libération de ces derniers du solide.

L'objectif à long terme est de développer des nanoparticules de silice mésoporeuses⁽¹⁾. La surface réelle de ce matériau est beaucoup plus importante que son volume apparent. Cette particularité offre une surface d'échange très importante et par conséquent une adsorption possible avec des gaz très intéressante. En effet, en contrôlant le diamètre de ces pores, l'application type serait le stockage de gaz spécifiques parmi des mélanges de gaz. Les pores laisseraient ainsi adsorber certains gaz plutôt que d'autres de par leurs tailles de molécules.

Durant ce stage, nous allons tenter de **synthétiser des nanoparticules cœur de Silice avec coquilles**, et ceci avec différentes tailles de coquilles. Le but de cette synthèse serait de permettre à Christelle Miqueu et Frédéric Plantier d'étudier les propriétés thermodynamiques le long des parois de pores en particulier à la discontinuité de deux tailles de pores différentes. Ayant les profils de densité de petits pores et de plus grands, ils chercheront à étudier celui de la jonction. Et ce, selon différentes géométries et différentes tailles de pores. L'intérêt a été de coupler deux coquilles à une même particule de silice cœur afin d'étudier comment varient les pores à la jonction de ces deux coquilles.

Plusieurs tailles et géométries de nanoparticules ont préalablement été testées. Certaines ont présenté des avantages et d'autres des inconvénients. Cela a été effectué entre du C₁₂-TAB⁽²⁾ et du C₁₈-TAB ou aussi entre du C₈-TAB et C₁₆-TAB.

Durant mon stage nous essaierons d'optimiser le C₁₈-TAB ainsi que de synthétiser du C₁₀-TAB qui n'a pas encore été testé. Je développerai par conséquent dans une première partie les synthèses ainsi que les protocoles expérimentaux effectués durant tout le stage.

Deuxièmement, tout l'aspect caractérisation, où l'on pourra juger les résultats des synthèses réalisées ainsi que le "comment" obtient-on ces résultats.

Puis finalement dans une partie analyse et discussion nous parlerons des résultats obtenus par rapport aux analyses effectuées durant le stage. Nous y expliquerons les résultats obtenus face aux attentes et les diverses possibilités d'y remédier le cas échéant.

I. Synthèse

1. Synthèse NC de silice

a. Préparation des NC⁽³⁾ de Silice par le procédé STÖBER

Cette méthode de synthèse de silice (SiO₂) développée par Werner Stöber et son équipe est depuis 1968 la plus largement utilisée et reconnue pour préparer des nanoparticules de silice monodisperses*

Il s'agit d'un procédé sol-gel* dans lequel un précurseur de la silice, ici le TEOS⁽⁴⁾, va réagir avec de l'eau et de l'éthanol.

La réaction va se réaliser en deux étapes, l'hydrolyse* et la condensation* :

- Dans une solution alcoolique avec de l'eau et du TEOS, l'eau va hydrolyser les groupements éthoxy et former des groupements silanol (Si-OH) ainsi que de l'éthanol comme montré sur la représentation ci-dessous. Dans notre cas, on catalysera la solution avec de l'ammoniaque.

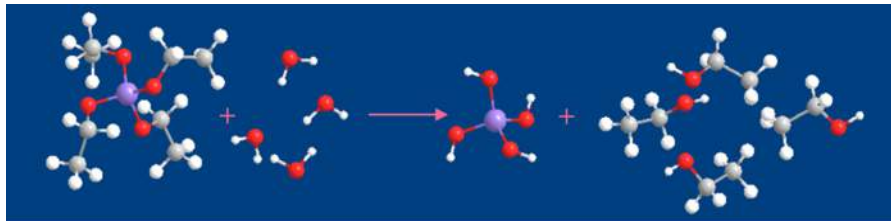
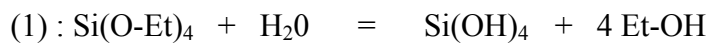


Figure 1 : Étape d'hydrolyse

- La réaction de condensation forme un pont siloxane (Si-O-Si) à partir de la condensation de deux groupements silanol et libère une molécule d'eau. C'est ainsi que se créent les réseaux SiO₂.

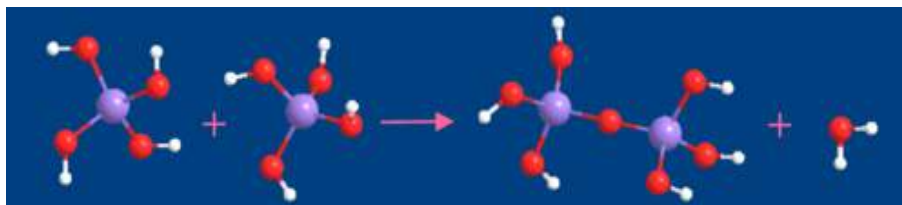
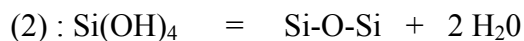


Figure 2 : Étape de condensation

Nous avons rajouté préalablement à l'introduction du TEOS, de l'ammoniaque (NH₄OH) afin de faire varier la taille des particules. L'ammoniac agit comme un catalyseur et n'influe donc pas dans la réaction hydrolyse/condensation. Nous avons réalisé 5 fois cette même opération avec des concentrations différentes afin d'obtenir la taille de nanoparticules de silice souhaitée.

**Condensation* : Une réaction de condensation est une réaction chimique au cours de laquelle deux molécules, ou deux parties d'une même molécule, se combinent pour former une molécule en éliminant une molécule simple.

**Hydrolyse*: Une hydrolyse est une réaction chimique dans laquelle une liaison covalente est rompue par action d'une molécule d'eau.

Procédé sol-gel* : Du nom **Solution-Gélification, ce procédé est le plus connu dans le domaine de la chimie douce. Il consiste à élaborer pour une solution donnée, en condition de température et pression ambiante, **un état appelé sol caractérisé par des petits solides en suspension dans la solution**. Ceux-ci sont la conséquence d'une variation d'un ou plusieurs paramètres qui entraînent un agglomérat de molécules en solution. En prolongeant dans la durée cet état Sol (dit temps de gel), **les nanoparticules en solution peuvent se connecter les unes aux autres emprisonnant du liquide, on arrive alors à l'état Gel**. Au niveau microscopique, ce sont des systèmes réticulés de longues chaînes moléculaires diluées, ne présentant aucun écoulement lorsqu'ils sont à l'état stable. Selon les constituants et la méthode de séchage le gel peut ensuite prendre de multiples facettes comme un solide poreux, une céramique, de la poudre, des aérogels...

Le procédé sol-gel a la vertu de pouvoir **contrôler la taille et la forme** des nanomatériaux qui se forment dans le sol ce qui lui confère un très vaste champ d'application dans une multitude de domaines.

**Monodisperse* : On appelle les particules monodisperses, des particules qui ont des dimensions égales ou très voisines.

b. Protocole expérimental des NC de silice

- Dans un flacon pour un V_{TOT} verser V_{eth} d'éthanol et V_{eau} d'eau et laisser agiter à l'aide d'un barreau aimanté pendant 5 minutes.
- Ajouter V_{NH_4OH} d'ammoniaque à l'aide d'une burette graduée en veillant à fermer le flacon pour ne pas laisser évaporer l'ammoniaque. Laisser agiter 15 minutes.
- Puis finalement verser V_{TEOS} de TEOS et laisser agiter plusieurs heures en gardant le flacon fermée.

	V_{TOT} (1)	V_{eth} (2)	V_{eau} (3)	V_{NH_4OH} (4)	V_{TEOS} (5)
V_1	1 L	900 mL	72 mL	36 mL	54 mL
V_2	590 mL	500 mL	37 mL	23 mL	30 mL
V_3	590 mL	500 mL	35 mL	25 mL	30 mL
V_4	590 mL	500 mL	30 mL	30 mL	30 mL
V_5	590 mL	500 mL	25 mL	35 mL	30 mL

A la suite de ces préparations de Silice, nous avons voulu déterminer laquelle était la plus adaptée à utiliser pour la suite. Nous avons donc préparé des échantillons de chacune afin de les observer au MEB⁽⁵⁾. Obtenant pour V_1 des particules de silice de l'ordre de 150 nm, nous avons souhaité en avoir de plus grandes d'où la réitération de l'expérience avec différentes concentrations. L'ammoniaque jouant sur la taille de la silice nous avons essayé de l'augmenter.

Sans grand succès, nous obtenons finalement la solution de NC de silice V_2 avec une taille de particules variant de 150 nm à 160 nm. Nous utiliserons les nanoparticules cœurs de silice de V_2 tout le stage.

2. Synthèse des solutions mères de tensioactifs

a. Nature et définition des tensioactifs et des micelles

Afin de réaliser les coquilles mésoporeuses, on se sert de tensioactifs qu'on nommera **Cn-TAB⁽¹⁾** avec "**n**" le nombre de carbone. Ces tensioactifs peuvent former des micelles. La formation de micelles se produit à partir d'une température, dite de Krafft, et d'une certaine concentration, appelée **concentration micellaire critique ou CMC***. A partir de cette dernière les tensioactifs vont directement former des micelles. Ce sont des sphères de taille définie par la nature du tensioactif avec les têtes hydrophiles* tournées vers l'extérieur, vers le solvant, et les queues hydrophobes* regroupées à l'intérieur. Ces micelles seront plus ou moins grosses selon la nature du tensioactif et plus particulièrement de la longueur de sa chaîne carbonée.

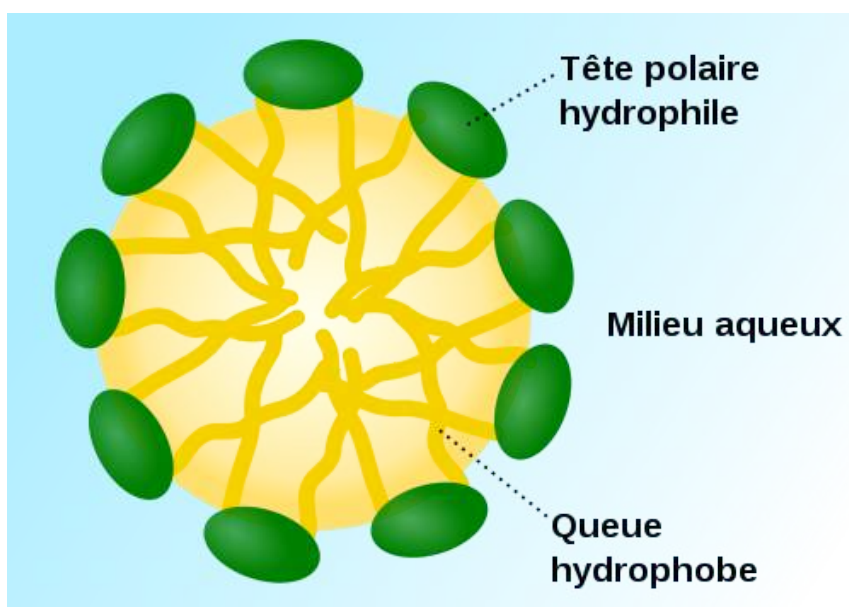


Figure 3 : Schéma d'une micelle

La concentration des tensioactifs est choisie de façon à atteindre une CMC pour laquelle les tensioactifs vont s'organiser en un **réseau hexagonal de micelles cylindriques** autour desquelles va se former le polymère de silice. L'élimination des tensioactifs après formation de la structure de silice permet d'obtenir une silice mésoporeuse.

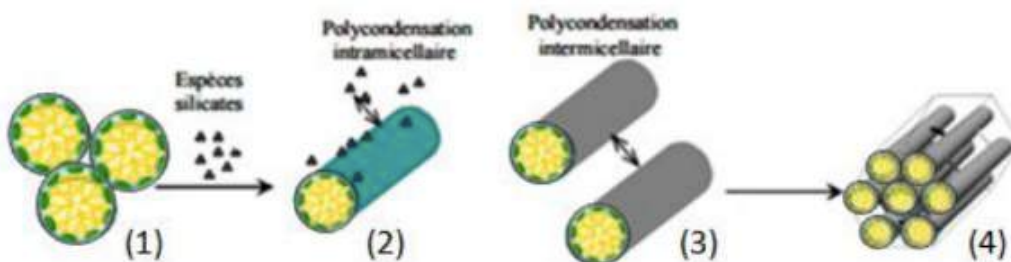


Figure 1 : Mécanisme d'auto assemblage coopératif

Cette méthode de synthèse permet de choisir la taille des pores, taille par ailleurs très régulière à l'intérieur d'une même silice, car la taille des micelles est définie par le choix des

tensioactifs. Le choix du tensioactif permet donc de choisir la structure de la silice mésoporeuse. Le tensioactif joue comme un rôle de moule pour la silice.

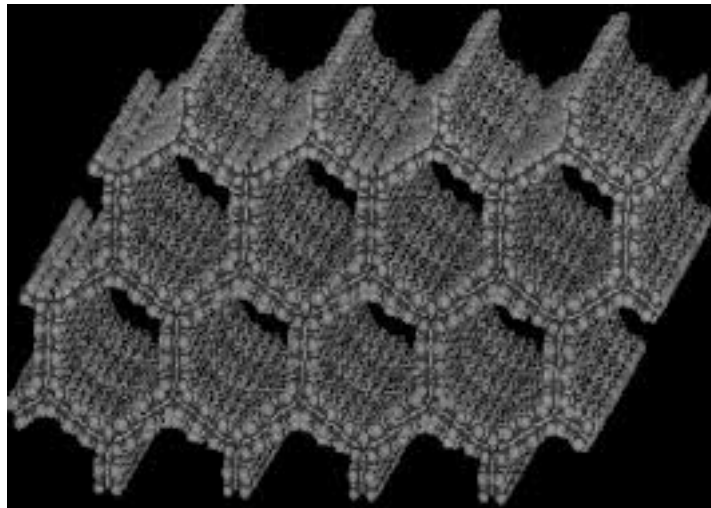


Figure 2 : Matériau mésoporeux de silice après élimination du tensioactif

**CMC* : La concentration micellaire critique CMC est la concentration en tensioactif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément, dans un modèle d'association fermé. C'est une caractéristique importante d'un tensioactif pur en solution

**Hydrophobe* : Caractérise les surfaces qui repoussent l'eau

**Hydrophile* : Caractérise les surfaces qui ont une affinité avec l'eau

b. Protocole expérimental des solutions mères de tensioactifs

Souhaitant observer les effets et les différences entre différents surfactants, il faut créer une **solution mère** de chaque tensioactif au préalable. Le protocole est le même pour tous.

- Le but est de réaliser des solutions avec le même nombre de moles de surfactant donc il faut calculer et peser au préalable les diverses poudres.
- Il est nécessaire ensuite de diluer cette poudre dans **deux tiers d'éthanol et un tiers d'eau**, ici on prend 66,6 mL d'éthanol et 33,3 mL d'eau. Laisser ensuite la solution agiter plusieurs heures jusqu'à ce que la poudre soit totalement dissoute.

3. Méthode de purification

a. Filtration par piège à azote



Figure 6 : Montage de la filtration par piège à azote - Source : photo personnelle

Cette manipulation a pour objectif d'**éliminer** une grande partie du tensioactif, de l'eau et de l'éthanol présents dans les différentes solutions que nous aurons à filtrer.

Nous l'utiliserons plusieurs fois lors de préparation d'échantillons.

Fonctionnement :

Afin de ne laisser passer que les déchets, nous déposons un filtre de 22 μm en haut du récipient. Les particules de silice bien plus épaisses ne passeront pas le filtre. La pompe sert à faire le vide à l'intérieur du récipient (1). Dans ce récipient viennent se stocker les composés dont l'on cherche à se débarrasser.

Le vide étant fait, la filtration a lieu. L'eau, l'éthanol et le tensioactif de la solution de silice coulent dans le récipient (1). Afin d'éviter que les vapeurs contenues dans le récipient ne viennent endommager la pompe, le piège à azote intervient. Stocké dans la bouteille bleu (3), l'azote qui est à -196°C va venir condenser les vapeurs dans la colonne (4) afin qu'elles ne parviennent pas à la pompe.

Le filtrat ainsi obtenu est une galette sèche et blanche caractéristique de la silice.

b. Calcination

Dans la continuité de l'objectif de purifier le produit, nous éliminerons par la suite les restes d'ammoniaque en laissant durant 3h la poudre dans l'étuve à 120°C (Température d'ébullition de l'ammoniaque à 38°C).

Finalement, afin d'éliminer toutes traces de carbone restantes dans le produit, nous laissons reposer la poudre durant 5 heures dans le four ci-dessous à 600°C.



Figure 7 : Four pour calcination à 600°C - Source : photo personnelle

4. Synthèse du C₁₈-TAB

a. Protocole de Yoon

En se basant sur le protocole dit de YOON, nous avons réalisé plusieurs échantillons sur le C₁₈-TAB.

Protocole de YOON généralisé à tous les échantillons (seuls les volumes varient par la suite et non pas le procédé) :

- Diluer V_{S1} (Solution de silice sélectionnée au départ correspondant à V₂ page 8) dans V_{Eau} et laisser agiter 5 minutes à l'aide d'un barreau aimanté.
- Ajouter V_{Surfactant} et laisser agiter durant 30 minutes
- Verser finalement en agitant doucement V_{TEOS} en faisant attention à ne pas en renverser sur les parois du flacon. Maintenir sous agitation durant 12 heures.

Ce protocole doit respecter la composition chimique en pourcentage suivante :

V _{S1} (%)	30,11 %
V _{Surfactant} (%)	9,03 %
V _{TEOS} (%)	0,65 %
V _{eau} (%)	60,21 %

b. Synthèse C₁₈-TAB première coquille

Nous avons testé en premier lieu un échantillon de C₁₈-TAB en respectant le protocole de Yoon avec les volumes suivants :

- V_{S1} = 40 mL
- V_{eau} = 80 mL
- V_{Surfactant} = 12 mL
- V_{TEOS} = 1,716 mL

Nous avons ensuite passé cet échantillon à la filtration par piège à azote ainsi qu'au four. Au final, nous obtenons une poudre blanche.

c. Optimisation du C₁₈-TAB première coquille

Suite à cela, nous allons essayer de faire grossir les membranes en rajoutant un agent grossissant, le **TMB**⁽⁶⁾. Nous avons cherché à produire une série d'échantillons afin d'analyser le comportement du TMB. Cette expérience comporte 5 échantillons dont le premier un

échantillon de C₁₈-TAB sans ajout de TMB mais avec un volume de réactifs équivalent aux autres.

Ensuite nous avons choisi de réaliser les échantillons en quantité suivante :

	ÉCHANTILLON N°1	ÉCHANTILLON N°2	ÉCHANTILLON N°3	ÉCHANTILLON N°4	ÉCHANTILLON N°5
V _{S1}	6 mL	6 mL	6 mL	6 mL	6 mL
V _{eau}	12 mL	12 mL	12 mL	12 mL	12 mL
V _{Surfactant}	1,8 mL	1,8 mL	1,8 mL	1,8 mL	1,8 mL
V _{TEOS}	0,2564 mL	0,2564 mL	0,2564 mL	0,2564 mL	0,2564 mL
V _{TMB}	0 µL	27 µL	55 µL	110 µL	164 µL

Ces échantillons ont été par la suite **filtrés avec piège à azote puis calcinés**. Les différentes poudres blanches obtenues ont ensuite été transférées à Anglet pour analyse, ainsi qu'au TEM et au MEB.

Remarque :

Ces volumes de TMB correspondent à un comparatif molaire par rapport au tensioactif C₁₈-TAB.

Le détail des calculs pour le volume de TMB est explicité dans les annexes.

Nous avons choisi arbitrairement de prendre **0,2564 mL de TEOS** soit, deux fois la composition chimique établie précédemment. Le TEOS influençant la taille de la coquille nous avons choisi cette valeur intermédiaire entre le TEOS x1 et le TEOS x3 afin d'avoir une taille raisonnable de la coquille et qu'elle soit bien visible mais pas trop grosse afin d'éviter des problèmes de structures.

5. Synthèse du C₁₀-TAB

a. 1^{ère} série de test pour le C₁₀-TAB première coquille

Selon le protocole de Yoon également, nous avons préparé des échantillons de silice avec une première coquille pour le tensioactif C₁₀-TAB. Le but recherché ici est de voir comment la solution varie lorsque on modifie la concentration en solution mère.

	ÉCHANTILLON N°1	ÉCHANTILLON N°2	ÉCHANTILLON N°3	ÉCHANTILLON N°4
V _{Si}	6 mL	6 mL	6 mL	6 mL
V _{eau}	12 mL	12,3 mL	12,5 mL	12,56 mL
V _{Surfactant}	1,8 mL	0,9 mL	0,3 mL	0,1 mL
V _{TEOS}	0,2564 mL	0,2564 mL	0,2564 mL	0,2564 mL
V _{éthanol}	0 mL	0,6 mL	1 mL	1,12 mL

Nous avons premièrement testé avec les volumes standard du protocole de Yoon respectant la composition chimique. Afin de respecter cette dernière, nous avons ajusté les volumes d'eau et d'éthanol pour les échantillons n°2, n°3, n°4.

De même que pour le C₁₈-TAB nous avons purifié chacun des échantillons avec la filtration par azote et la calcination au four.

b. 2^{ème} série de test pour le C₁₀-TAB première coquille

Toujours dans l'objectif d'obtenir une solution monodisperse et utilisable pour appliquer une deuxième coquille nous avons effectué une deuxième série de test d'échantillons. Après avoir joué sur le volume de tensioactif, nous allons cette fois-ci faire varier d'autres paramètres tels que le rapport eau/éthanol ainsi que le volume de départ de la solution de Silice (V_{Si}). Nous conservons la valeur du volume de tensioactif de 0,9 mL ainsi que le volume de TEOS. On appliquera évidemment encore une fois le protocole de Yoon à la lettre afin de voir les évolutions possibles en n'intervenant que sur les concentrations de réactifs.

	ÉCHANTIL- LON N°5	ECHANTIL- LON N°6	ECHANTIL-- LON N°7	ECHANTIL-- LON N°8	ECHANTIL-- LON N°9	ECHANTIL- LON N°10
V _{Si}	6 mL	6 mL	6 mL	6 mL	4 mL	2 mL
V _{eau}	12,30 mL	8,94 mL	5,08 mL	1,22 mL	12,3 mL	12,3 mL
V _{Surfactant}	0,90 mL	0,90 mL	0,90 mL	0,90 mL	0,90 mL	0,90 mL
V _{TEOS}	0,2564 mL	0,2564 mL	0,2564 mL	0,2564 mL	0,2564 mL	0,2564 mL
V _{éthanol}	0,60 mL	3,96 mL	7,82 mL	11,68 mL	0,60 mL	0,60 mL
Rapport Eau/ Ethanol	Compo standard	50% / 50 %	30% / 70%	10% / 90%		

Ces échantillons n'ont pas été purifiés par les méthodes de filtration ou de calcination. Nous les avons directement analysés au MEB.

6. Synthèse de nanoparticules non core-shell de C_{16} -TAB, C_{18} -TAB, C_{10} -TAB et C_{12} -TAB

Une particule de silice **non core-shell** ne sera pas constitué d'une nanoparticule cœur de silice en son sein, mais uniquement de pores.

a. Synthèse de nanoparticules non core-shell de C_{16} -TAB, C_{18} -TAB

Toujours dans le cadre du travail de recherche de Christelle Miqueu et Frédéric Plantier, nous avons préparé des solutions de nanoparticules non core-shell afin qu'ils puissent les analyser et compléter leur modèle théorique.

On a réalisé cette synthèse à partir du protocole expérimental suivant:

- Premièrement, préparer une solution de soude NaOH à 2 molarités. Pour ceci peser **1,6 g** d'hydroxyde de sodium en perle dans un pilulier. Compléter avec $V_{\text{eau}} = 20 \text{ mL}$ puis laisser agiter avec un barreau magnétique pendant 5 minutes (jusqu'à dissolution totale du solide).
- Préparer ensuite deux flacons et verser dans l'un **0,5 g** de C_{16} -TAB et dans l'autre **0,54 g** de C_{18} -TAB (voir annexes pour calculs de détermination des masses).
- Verser ensuite $V_{\text{eau}} = 240 \text{ mL}$ dans chacun des flacons puis laisser agiter durant 15 minutes.
- Ajouter $V_{\text{NaOH}} = 1,75 \text{ mL}$ dans chaque flacon et maintenir sous agitation.
- Faire chauffer les deux flacons en bain-marie à 80°C tout en laissant agiter avec un barreau aimanté dans chacun des flacons.
- Une fois les 80°C atteint, attendre 10 minutes puis verser $V_{\text{TEOS}} = 2,5 \text{ mL}$ dans chaque flacon goutte à goutte lentement. Laisser finalement agiter et chauffer à 80°C durant 2 heures.

b. Synthèse de nanoparticules non core-shell de C_{10} -TAB, C_{12} -TAB

Nous avons réitéré ce protocole expérimental par la suite durant le stage avec cette fois-ci pour objectif de synthétiser des nanoparticules non core-shell C_{10} -TAB et C_{12} -TAB. Le protocole est identique à **l'exception des masses** de C_{10} -TAB et C_{12} -TAB qui sont de **$m_{C10} = 0,384 \text{ g}$** et **$m_{C12} = 0,423 \text{ g}$** .

Nous avons passé ces échantillons à la centrifugeuse avant de les filtrer avec piège à azote car il y avait des difficultés de filtration. Un problème est survenu ensuite lors de la calcination du C_{12} -TAB, des traces noires sont apparues à la surface de la poudre blanche. Nous l'avons donc remis une journée dans le fou à 700°C mais ces tâches sont restées, nous n'en connaissons pas l'origine. **Nous n'avons pas eu le temps d'observer ces particules au microscope.**

II. Caractérisation

1. Présentation du MEB et du TEM

Le TEM⁽⁷⁾, ou le **microscope électronique à transmission** est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. La technique consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et à utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image électronique de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui la transforme en image optique dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre.



Figure 8 : Microscope électronique à transmission (TEM)

Le **MEB**, ou le microscope électronique à balayage utilise une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions **électrons-matière**. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.



Figure 9 : Microscope électronique à balayage (MEB) - Source : photo personnelle

2. *Protocole expérimental pour analyse*

En ce qui concerne la préparation des échantillons pour l'**analyse au MEB** :

- Prélever 3 gouttes de chaque solution avec une pipette et les verser ensuite dans un tube Eppendorf. En complétant ce dernier d'éthanol, placer ces échantillons dans la centrifugeuse.



Figure 10 : Centrifugeuses utilisés - Source : photo personnelle

- Après quelques minutes passées dans la centrifugeuse, les particules de silice sont au fond du tube. Enlever alors le surnageant avec une pipette et recommencer le lavage en remettant de l'éthanol. En veillant notamment à **bien secouer** le tube afin d'homogénéiser la solution avant de la remettre dans la centrifugeuse (on utilisera entre autre un bain à ultrason)
- Une fois ce lavage répété 3 fois, placer une goutte de chacun des échantillons sur une petite feuille de papier aluminium dans une étuve à 120°C.
- Attendre quelques minutes. Déposer finalement ces échantillons sur le porte échantillon afin de l'analyser au MEB.

Pour l'**analyse au TEM**, mon maître de stage s'est chargé de faire l'observation et nous a communiqué les images prises.

Il a fallu néanmoins préparer les échantillons au préalable.

Cela consiste simplement à prendre un petit grain de poudre filtré et calciné et à le dissoudre dans 1mL d'éthanol grâce à cette sonde à ultrason. Il est important de laver la sonde après chaque utilisation afin d'éviter tout transfert de particules non semblable.



Figure 11 : Sonde à ultrason - Source : photo personnelle

3. *Analyse des échantillons*

a. Analyse du C18-TAB

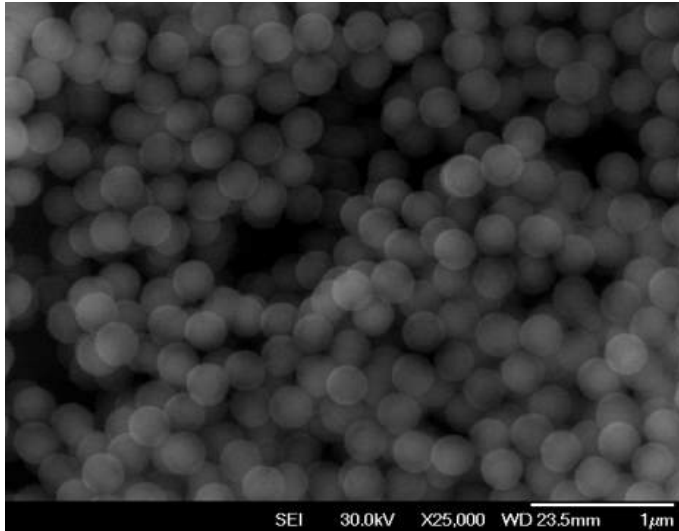


Image MEB n°1
($V_{TMB} = 0\mu\text{L}$ de TMB)

Comme on peut le voir sur l'image, les particules font toutes la même taille. On observe donc une bonne monodispersité comme on s'y attendait sans ajout de TMB.

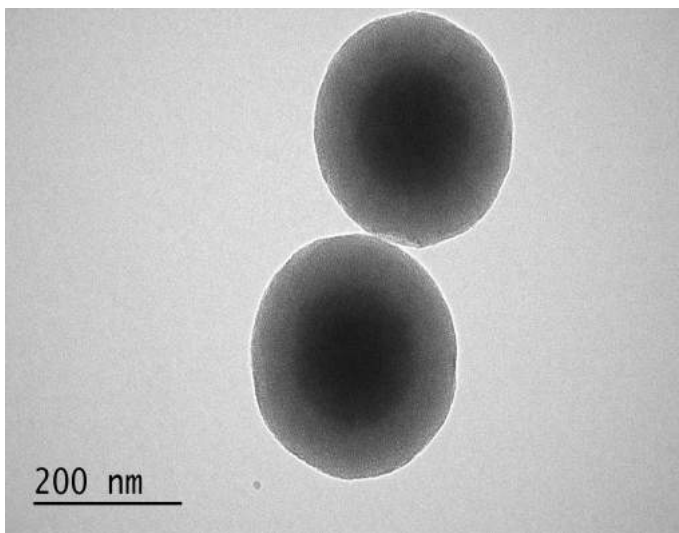


Image TEM n°1
($V_{TMB} = 0\mu\text{L}$ de TMB)

Structure parfaite, la silice cœur est bien sphérique et les pores sont bien ordonnés.

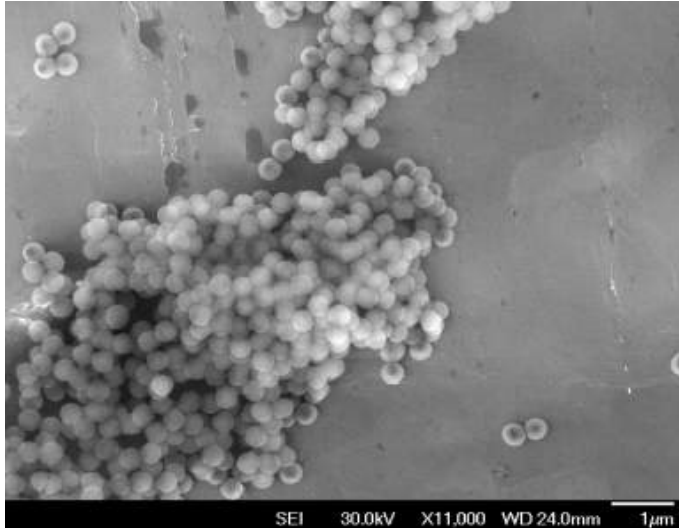


Image MEB n°2
($V_{TMB}=27\mu\text{L}$ de TMB)

On observe une monodispersité des molécules qui se conserve avec l'ajout de $27\mu\text{L}$ de TMB. La grande majorité des particules avec cœur de silice se sont formées.

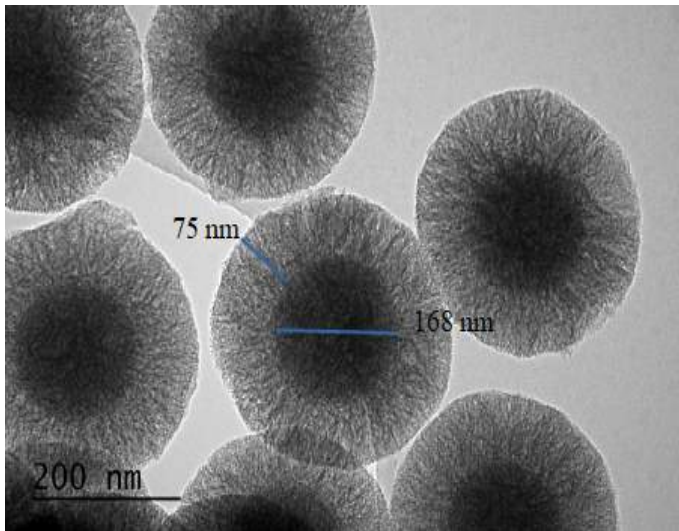


Image TEM n°2
($V_{TMB}=27\mu\text{L}$ de TMB)

Nous pouvons remarquer une augmentation de la taille de la coquille et de la silice. On assiste cependant à de légers défauts dans la structure du cœur et de la coquille.

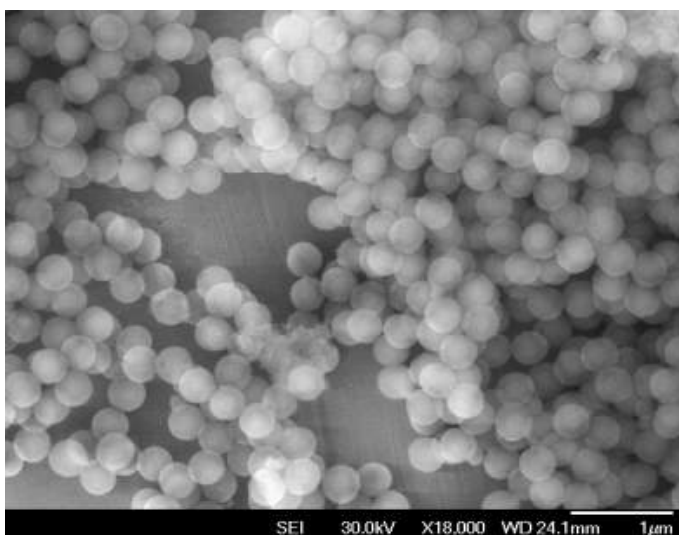


Image MEB n°3
($V_{TMB}=55\mu\text{L}$ de TMB)

La monodispersité n'est plus vraiment respectée à cause des défauts de structure internes dont la plupart des particules présentent les effets.

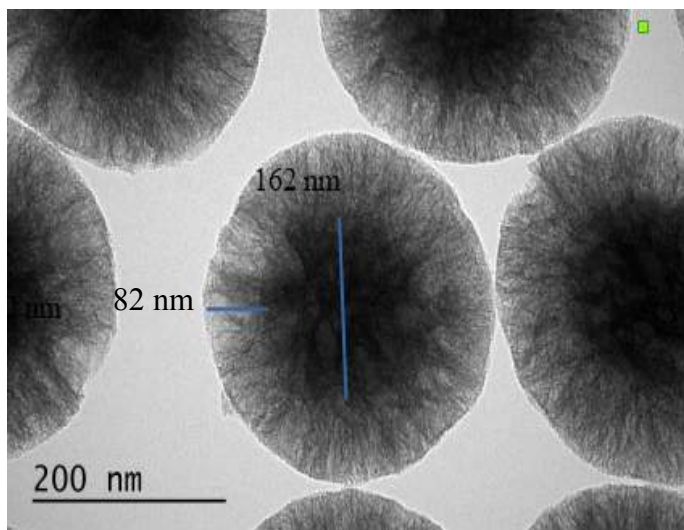


Image TEM n°3
($V_{TMB}=55\mu\text{L}$ de TMB)

La silice cœur n'est plus sphérique comme on peut le voir à l'irrégularité à la jonction entre la silice et sa coquille. Les pores sont désordonnés.

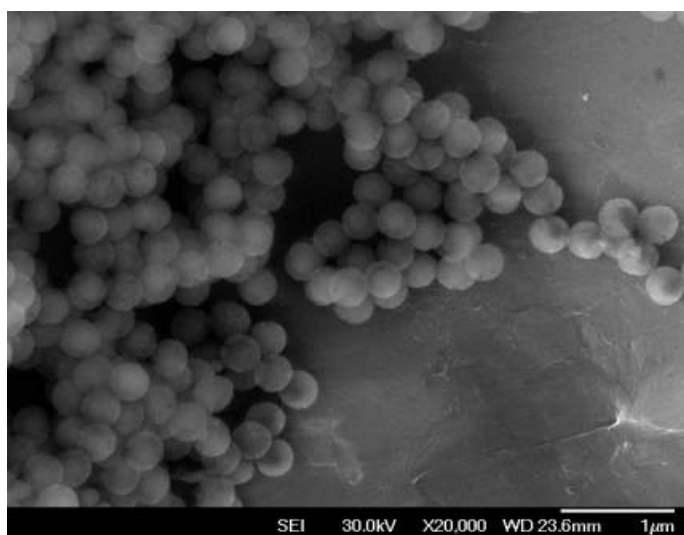


Image MEB n°4
($V_{TMB} = 110\mu\text{L}$ de TMB)

La monodispersité des molécules est encore conservée mais en regardant attentivement nous pouvons voir de légers défauts de structure.

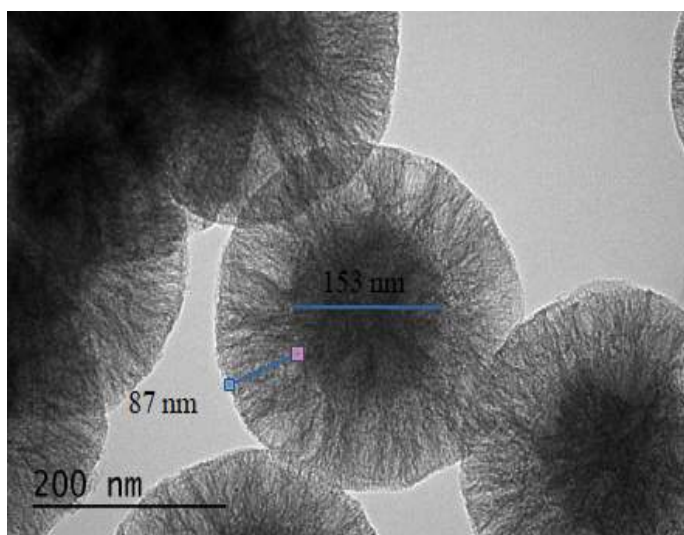


Image TEM n°4
($V_{TMB} = 110\mu\text{L}$ de TMB)

On constate une augmentation de la taille de la coquille. Cela est probablement due au désordre des pores qui s'entremêlent et qui ferait augmenter la taille de cette dernière.

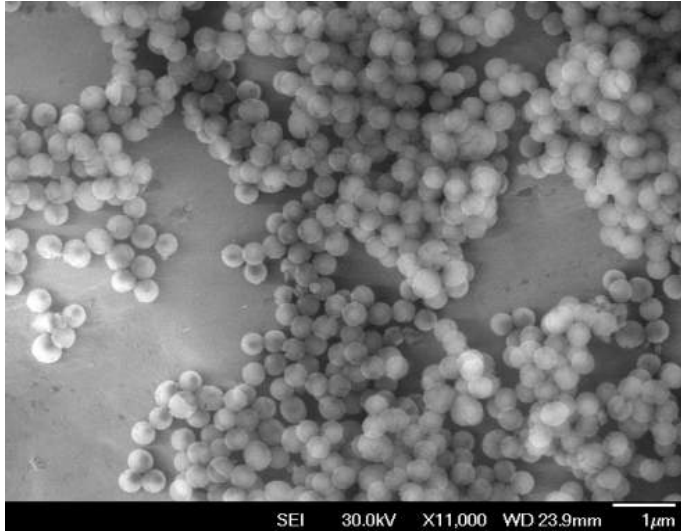


Image MEB n°5
($V_{TMB} = 164\mu\text{L}$ de TMB)

Toutes les particules
 présentent des défauts de
 structure, elles ne sont plus
 monodisperses.

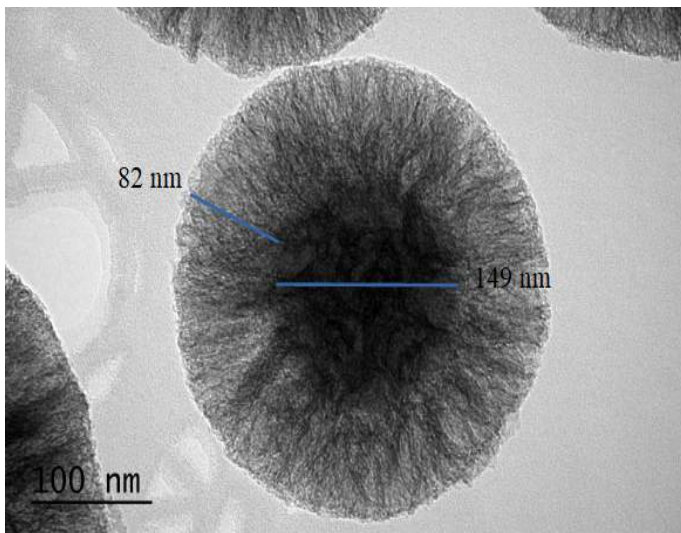


Image TEM n°5
($V_{TMB} = 164\mu\text{L}$ de TMB)

Le désordre des pores sur cet
 échantillon est encore plus
 marqué que précédemment.

D'après les essais et observations effectuées nous pouvons en déduire que plus l'ajout de TMB est important, plus la structure des pores se désorganise. L'ajout de TMB n'a pas permis ici de grossir les particules sans modifier la structure des pores. L'échantillon n°2 à $27\mu\text{L}$ de TMB semble être le moins touché par ces effets de désordre. Suite à ces résultats nous avons voulu savoir comment réagissait la structure des particules entre 0 et $27\mu\text{L}$ et s'il était possible de trouver un volume idéal de TMB qui puisse permettre de grossir les particules tout en gardant la structure poreuse des nanoparticules de silice. Nous avons donc tenté en prenant un volume de $13,5\mu\text{L}$ de TMB.

Voici le résultat en image :

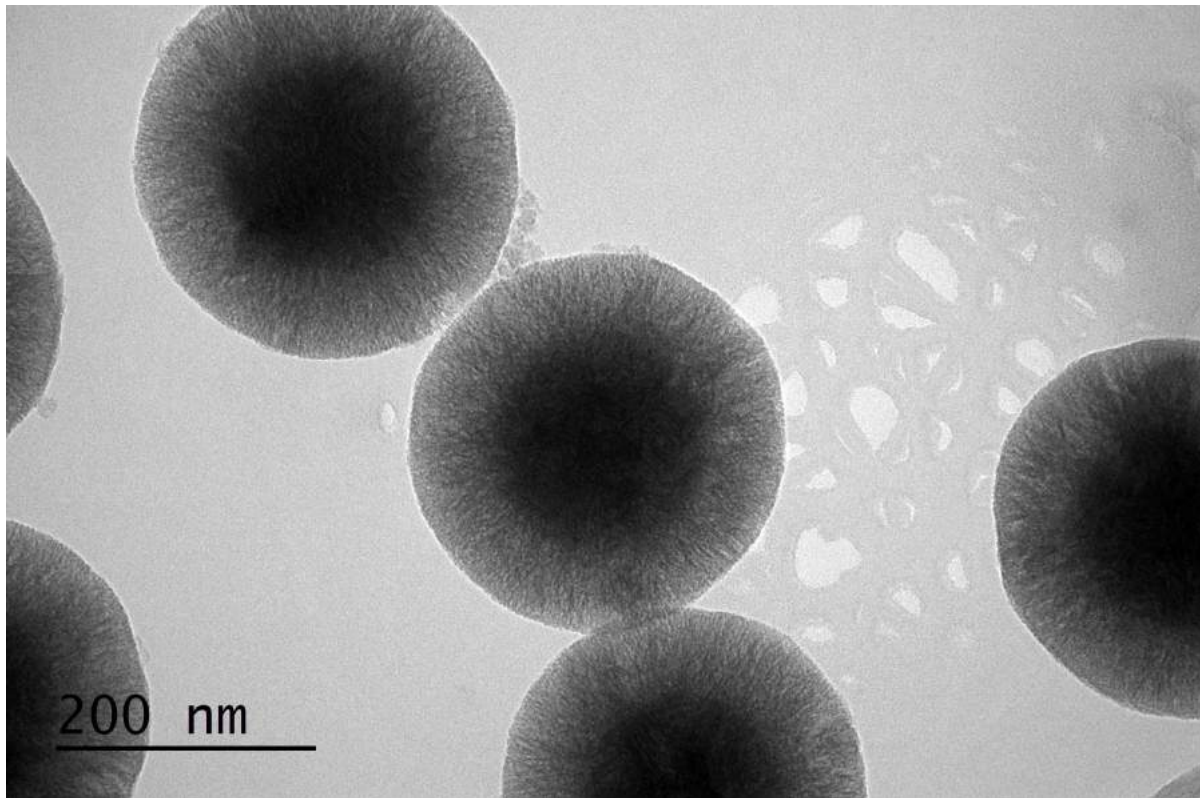
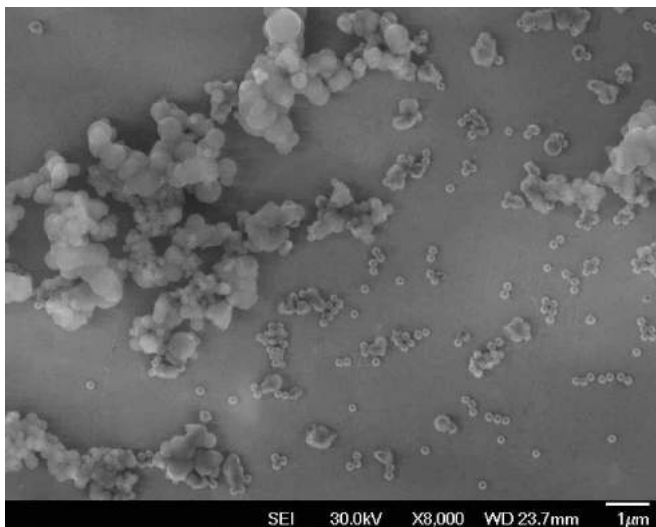


Figure 12 : Image TEM n°6 ($V_{\text{TMB}} = 13,5\mu\text{L}$ de TMB)

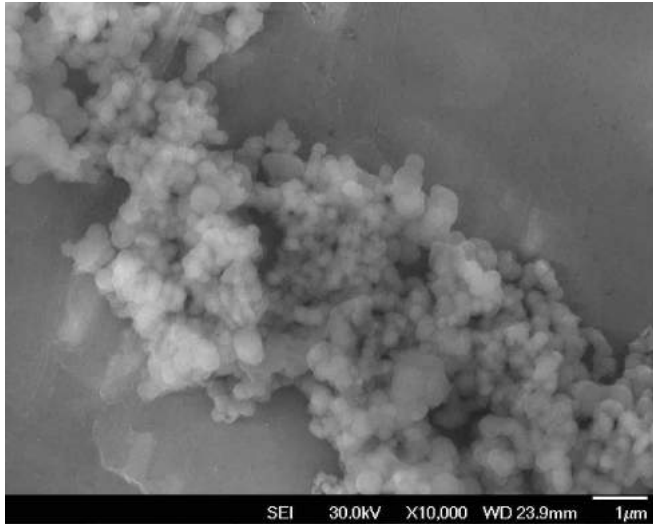
On peut observer ici une bonne structure si ce n'est peut-être la silice cœur qui tend légèrement à se déformer. Les pores semblent être bien alignés et les particules sont monodisperses. Taille semblable au C_{18} -TAB sans ajout de TMB.

b. Analyse du C_{10} -TAB (1^{ère} et 2^{ème} série de test)



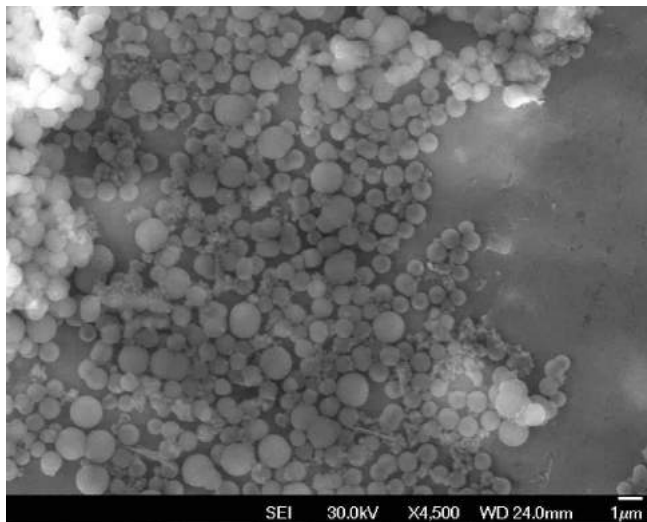
Échantillon n°1 : C_{10} -TAB 1,8 mL de surfactant

- Monodispersité non respectée
- Agrégat présent
- Pas ou peu de structure cœur-coquille
- Présence de silice cœur qui n'a pas réagit
- Structure aléatoire



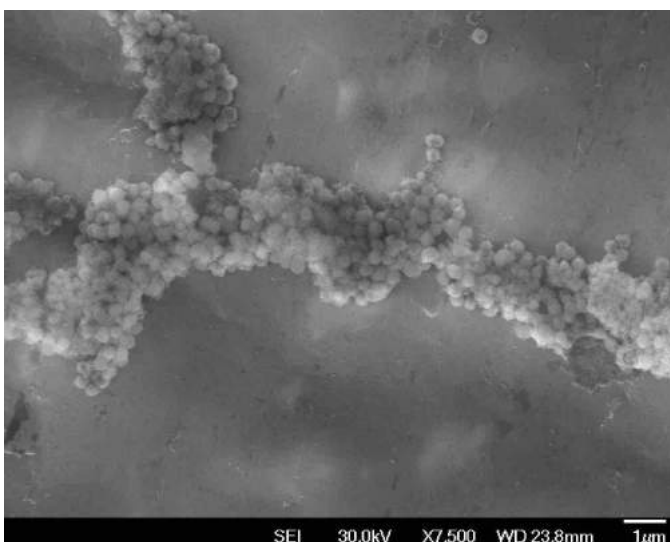
Échantillon n°2 : C₁₀-TAB 0,9 mL de surfactant

- Monodispersité non respectée
- Agrégat présent
- Pas ou peu de structure cœur-coquille
- Structure aléatoire



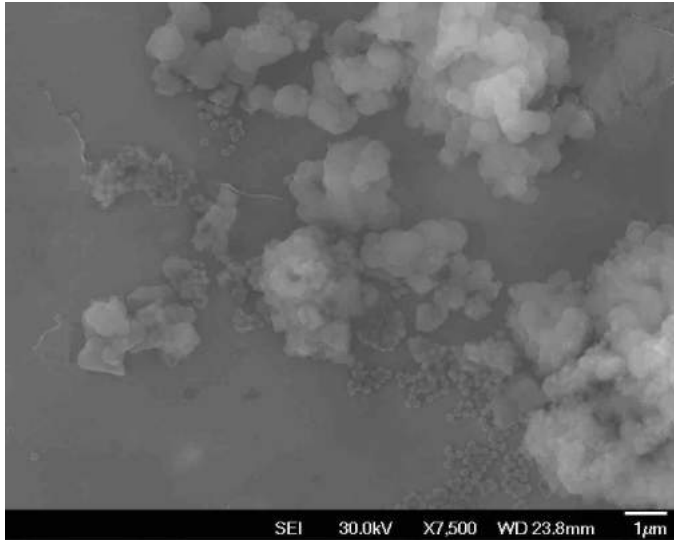
Échantillon n°3 : C₁₀-TAB 0,3 mL de surfactant

- Monodispersité non respectée
- Agrégat présent
- Pas ou peu de structure cœur-coquille
- Présence de silice cœur qui n'a pas réagit
- Structure aléatoire



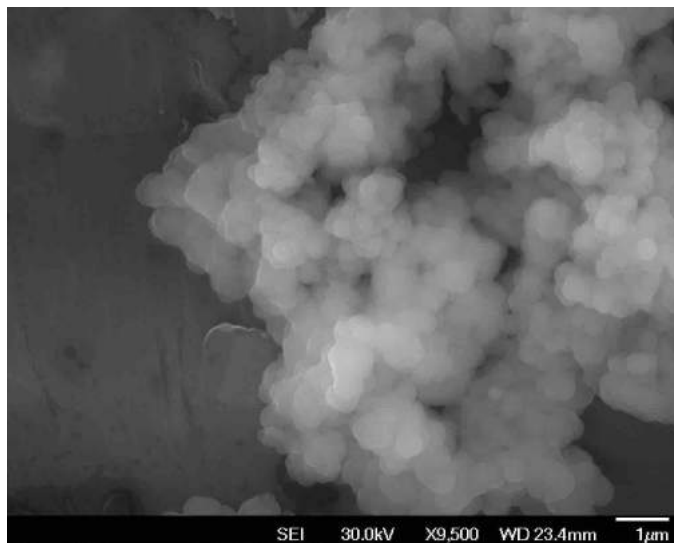
Échantillon n°4 : C₁₀-TAB 0,1 mL de surfactant

- Monodispersité non respectée
- Agrégat présent
- Pas ou peu de structure cœur-coquille
- Structure aléatoire



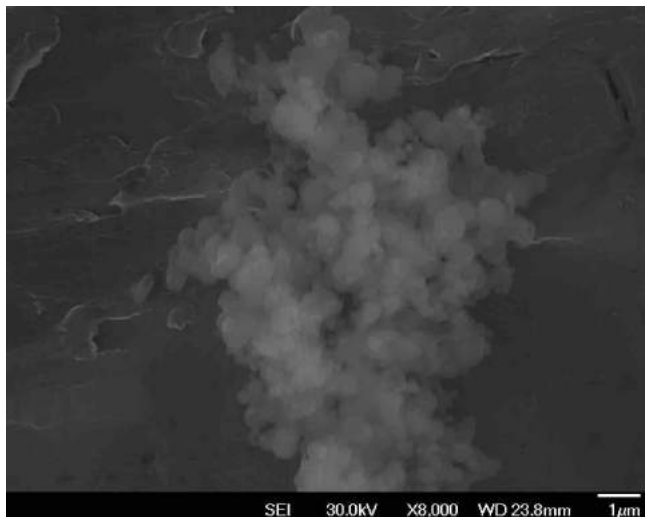
Échantillon n°5 : C₁₀-TAB 0,9 mL de surfactant - Rapport Eau/Ethanol normal

- Monodispersité non respectée
- Agrégat présent
- Pas ou peu de structure cœur-coquille
- Présence de silice cœur qui n'a pas réagit
- Structure aléatoire



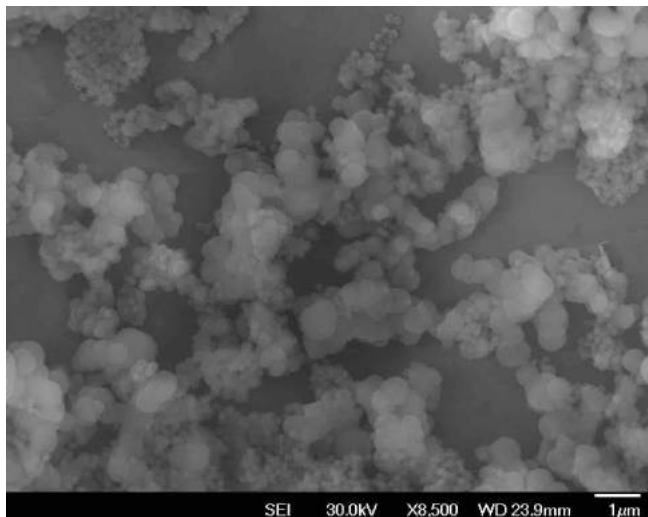
Échantillon n°6 : C₁₀-TAB 0,9 mL de surfactant - Rapport Eau/Ethanol 50/50

- Monodispersité non respectée
- Agrégat présent
- Pas ou peu de structure cœur-coquille
- Structure aléatoire



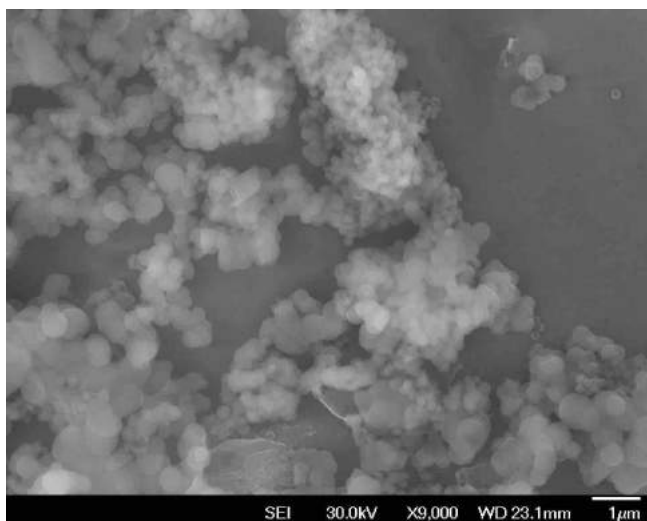
Échantillon n°7 : C₁₀-TAB 0,9 mL de surfactant - Rapport Eau/Ethanol 30/70

- Monodispersité non respectée
- Agrégat présent
- Pas ou peu de structure cœur-coquille
- Structure aléatoire



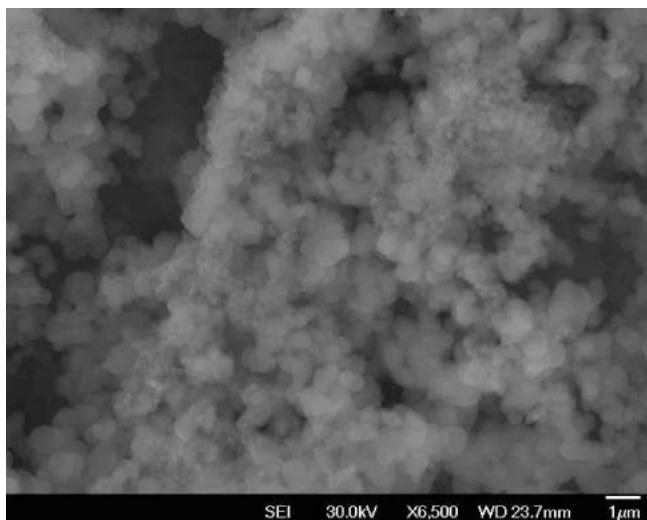
Échantillon n°8 : C₁₀-TAB 0,9 mL de surfactant - Rapport Eau/Ethanol 10/90

- Monodispersité non respectée
- Agrégat présent
- Pas ou peu de structure cœur-coquille
- Structure aléatoire
- Présence de silice cœur qui n'a pas réagit



Échantillon n°9 : C₁₀-TAB 0,9 mL de surfactant avec V_{S1} = 4 mL

- Monodispersité non respectée
- Agrégat présent
- Pas ou peu de structure cœur-coquille
- Structure aléatoire



Échantillon n°10 : C₁₀-TAB 0,9 mL de surfactant avec V_{S1} = 4 mL

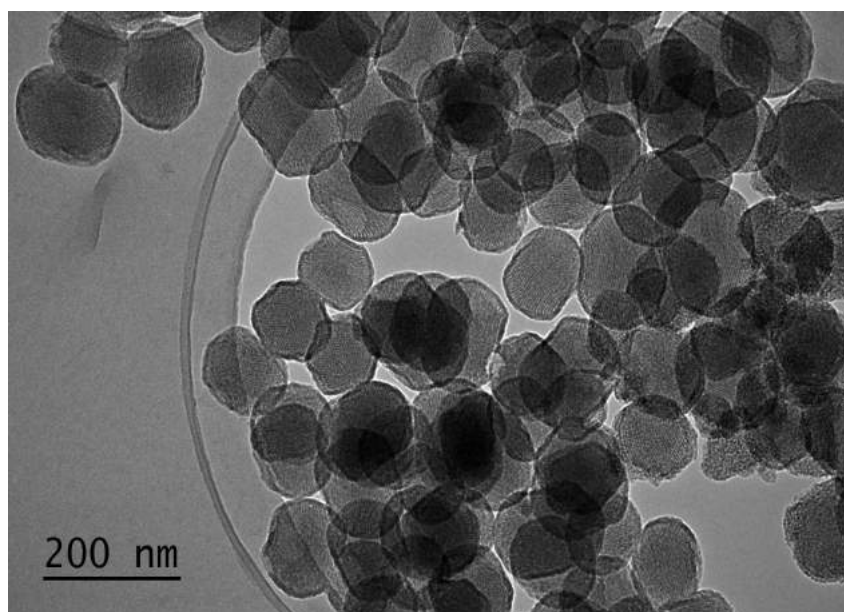
- Monodispersité non respectée
- Agrégat présent
- Pas ou peu de structure cœur-coquille
- Structure aléatoire

Un rapide coup d'œil à ces clichés permet de comprendre qu'il n'y a en effet pas de particules monodisperses. Il n'y a qu'à quelques endroits "aléatoires" des structures cœur-coquille qui se sont formées. Il y a aussi une très forte présence d'agrégats non souhaités.

Dans certaines images comme pour l'échantillon numéro 5 nous pouvons voir des particules cœur de silice qui n'ont pas réagi. Malgré plusieurs tentatives et essais, nous n'avons pas réussi à synthétiser du C₁₀-TAB de la façon souhaitée. Nous sommes donc dans **l'incapacité d'exploiter ces échantillons pour une structure à double coquille.**

c. Analyse du C₁₆-TAB et C₁₈-TAB non core-shell

Image du TEM pour le C₁₆-TAB non core-shell :



Nous pouvons observer à gauche une certaine irrégularité de taille des particules non core-shell

En regardant de plus près sur l'image en dessous nous pouvons constater une très bonne régularité des pores. Les stries blanches régulières sont les pores. Sur certaines particules nous voyons des points, ce sont les tubes cylindriques (pores) vu de face.

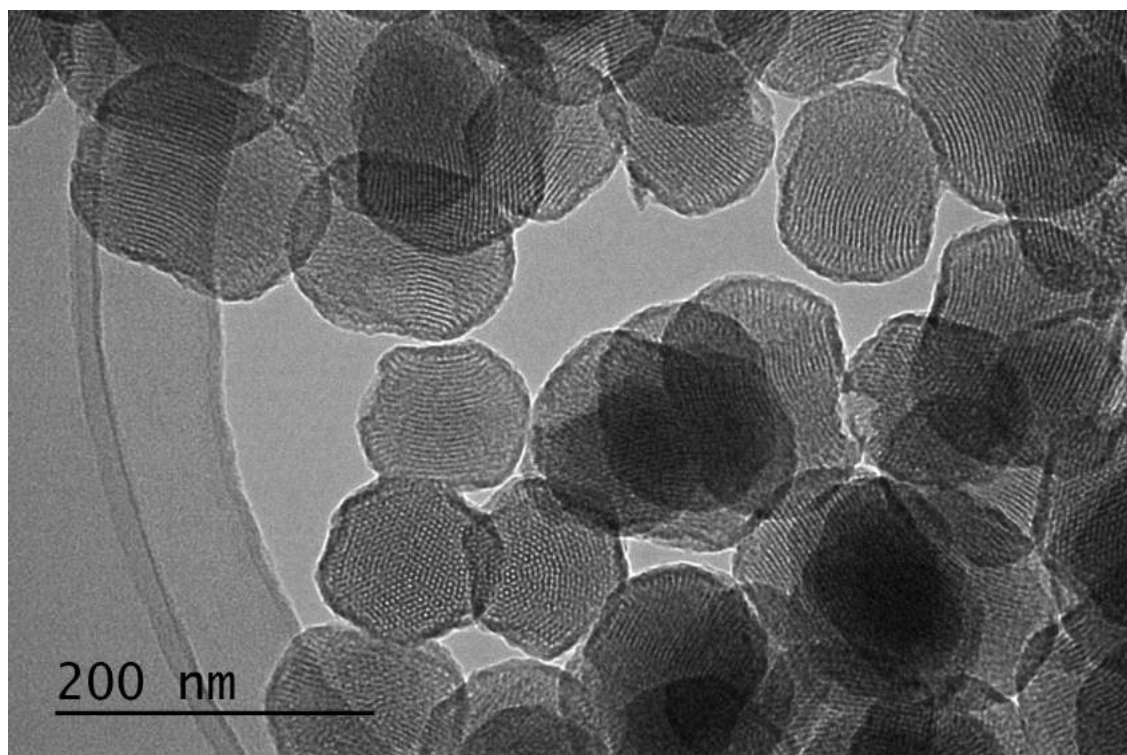
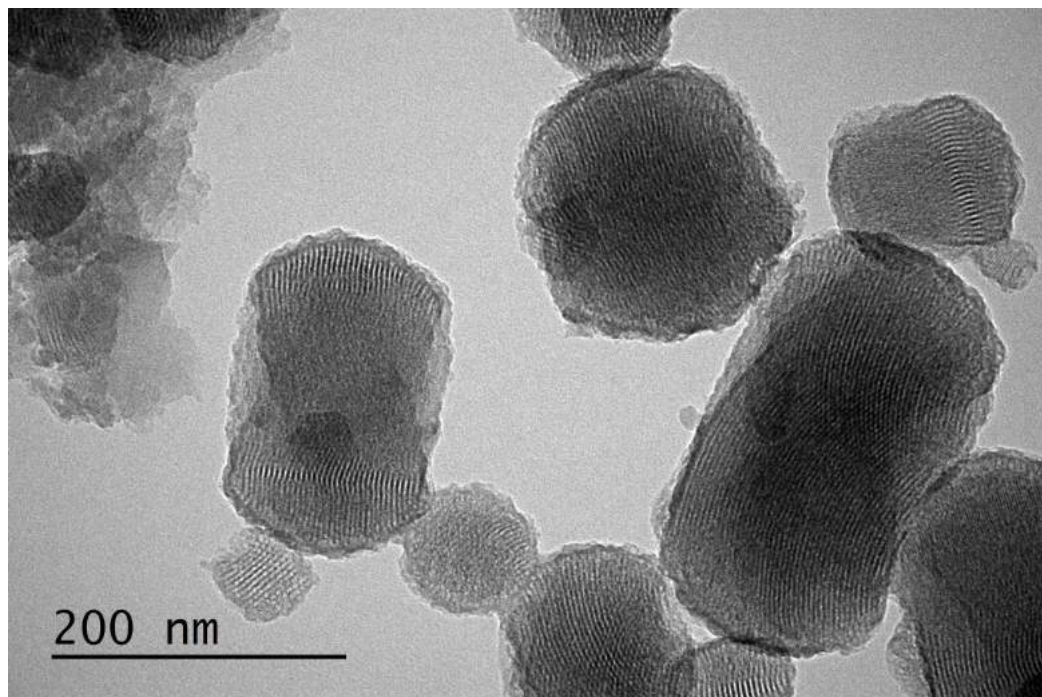
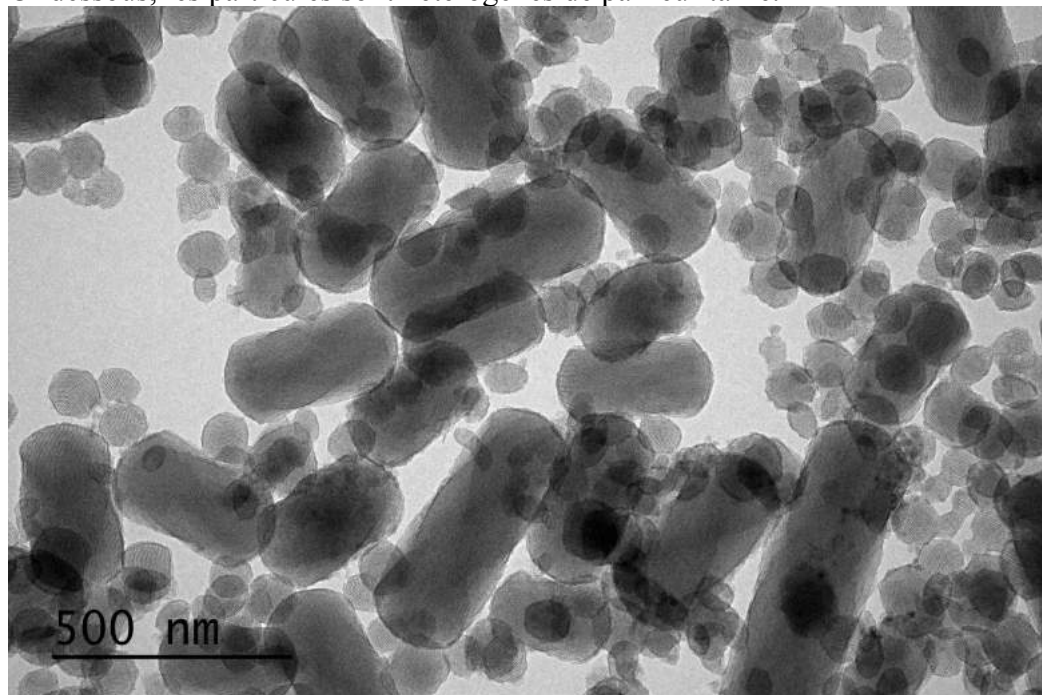


Image du TEM pour le C₁₆-TAB non core-shell:



Ci-dessus, nous constatons une régularité de l'alignement des pores.

Ci-dessous, les particules sont hétérogènes de par leur taille.



III. Analyse et discussion

Dans la partie caractérisation, nous avons identifié les caractéristiques et particularités des solutions obtenues. Nous détaillerons dans celle-ci les causes, les effets, les hypothèses et les conclusions à en tirer.

1. Conclusion et possible optimisation pour le C₁₈-TAB

Durant ce stage, nous avons réalisé toutes nos expériences avec de la silice d'une taille relativement petite. Nous nous attendions à une taille **entre 200 nm et 300 nm** pour les NC de silice.

Pour cette raison, nous avons voulu faire grossir ces particules en utilisant du TMB et ainsi juger si ce rajout pouvait optimiser la formation des particules cœur-coquille. Comme nous avons pu le voir avec les images précédemment, les effets du TMB sont visibles de par notamment une **augmentation de la taille de la coquille**, mais également la **dégradation de la silice cœur** qui perd sa géométrie sphérique qu'elle avait sans ajout de TMB. Mon hypothèse personnelle est que le TMB réagirait en partie avec la silice cœur et créerait cette désagrégation. S'ensuivrait une déformation de structure des pores due à la silice se propageant dans la coquille. Cet enchevêtrement de pores augmenterait ainsi la taille de la coquille mais perdrait la structure souhaitée.

Ainsi, nous n'avons pas atteint l'objectif de former une double coquille avec du C₁₈-TAB. L'optimisation pour obtenir des particules de C₁₈-TAB serait de commencer la synthèse avec des NC de silice d'une taille plus considérable.

2. Explication et suggestion pour le C₁₀-TAB

Concernant la synthèse du C₁₀-TAB, nous nous sommes heurtés à des résultats troublants. Avec certes plusieurs essais de synthèse avec des concentrations de réactifs différentes, nous n'avons pas obtenus de particules correctes et utilisables pour une suite. Cela est-il dû à la taille des NC de silice ? Il est possible qu'un facteur présent dès le départ des synthèses ait causé ces agrégats et cette non monodispersité. L'ammoniaque bien qu'un peu vieux au début des réactions a été changé au cours du stage, et nous en avons utilisé un plus récent pour la deuxième série de test. Le protocole ayant été refait à l'identique à chaque tentative (en changeant juste les volumes) le problème proviendrait soit d'un réactif ayant mal réagi, soit tout simplement d'une incompatibilité du protocole de Yoon avec ce surfactant, ou soit même de la taille des NC de silice.

Malgré nos essais pour obtenir de bonnes particules, je pense qu'il faudrait continuer les tests avec ce surfactant en essayant avec de nouveaux volumes, et pourquoi pas y incorporer de nouvelles molécules qui empêcheraient ces agrégats de se former.

Conclusion

L'objectif de ce stage était de synthétiser des NC de silice avec coquille. Malgré un départ compromettant avec la taille relativement faible des NC de Silice, nous avons tout de même tenté des synthèses afin d'optimiser et de tester certaines particules cœur-coquille notamment avec des solutions mères de tensioactifs C₁₀-TAB et C₁₈-TAB. Les conclusions pour ces deux particules ont été énoncées précédemment et montrent les limites du procédé.

J'ai toujours été fasciné par l'infiniment grand et l'infiniment petit, et effectuer mon stage de Licence 3 dans ce centre de recherche m'a permis d'apprendre des choses passionnantes et de mieux comprendre le fonctionnement et la réalité à être confronté à une thématique précise et concrète. Les meilleurs moments que j'ai pu passer à l'IPREM étaient durant les phases d'observations des appareils tels que le MEB ou le TEM. J'ai vu cette expérience comme la découverte d'un nouveau monde à chaque nouvelle analyse.

Nous avons également eu la chance d'avoir un laboratoire assez personnel avec tout le matériel nécessaire. Travailler dans le même bureau qu'un doctorant, m'a également beaucoup apporté. J'ai apprécié le fait de voir dans le concret le travail des chercheurs. A ce jour, mon seul regret est celui de ne pas avoir pu remplir l'objectif qui était de former des NC avec double coquille.

Néanmoins, ce fut une expérience enrichissante sur de très nombreux points, autant sur le plan personnel que professionnel.

Annexes

Calcul du volume de TMB ajouté pour les divers échantillons de C₁₈-TAB :

Données :

Masse molaire du TMB = 120g/mol

Densité du TMB = 0,876 g/cm³

Nombre de mol de C₁₈-TAB = 0,0002 mol

1) Ajout de TMB à 1 pour 1 par rapport au nombre de mol de C₁₈-TAB.

$$n_{C_{18}-TAB} = n_{TMB}$$

$$n_{TMB} \times M_{TMB} = m_{TMB}$$

$$0,0002 \times 120 = 24mg$$

$$V_{TMB} = \frac{m_{TMB}}{d_{TMB}} = \frac{0,024}{0,876} = 0,027cm^3$$

$$V_{TMB} = 27\mu L$$

2) Ajout de TMB à 2 pour 1 par rapport au nombre de mol de C₁₈-TAB.

$$2 \times n_{C_{18}-TAB} = n_{TMB}$$

Donc $V_{TMB} = 55 \mu L$ (Arrondi au dixième de μL)

3) Ajout de TMB à 4 pour 1 par rapport au nombre de mol de C₁₈-TAB.

$$4 \times n_{C_{18}-TAB} = n_{TMB}$$

$$\text{Donc } V_{TMB} = 110\mu L$$

4) Ajout de TMB à 6 pour 1 par rapport au nombre de mol de C₁₈-TAB.

$$6 \times n_{C_{18}-TAB} = n_{TMB}$$

$$\text{Donc } V_{TMB} = 164\mu L$$

Molécules utilisées :

Abréviations utilisées dans le rapport	Détails avec nomenclature chimique	Formule brute	Masse molaire (g/mol)
Ammoniaque	Ammoniaque	NH ₄ OH	35,04
Azote liquide	Diazote (-196°C)	N ₂	28,01
C ₁₀ -TAB	Decyltriméthylammonium bromide (C10)	C ₁₃ H ₂₆ BRN	275,90
C ₁₂ -TAB	Dodecyltriméthylammonium bromide (C12)	C ₁₅ H ₃₄ BrN	308,34
C ₁₆ -TAB	Hexadecyltriméthylammonium bromide (C16)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364,45
C ₁₈ -TAB	Octadecyltriméthylammonium bromide (C18)	C ₂₁ H ₄₆ Br N	392,52
Eau	Eau	H ₂ O	18,01
Ethanol	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07
Soude	Hydroxyde de sodium	NaOH	39,99
TMB	1,2,4-Triméthylbenzene	C ₉ H ₁₂	120,19
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle	Si(C ₂ H ₅ O) ₄	208,33

Bibliographie

Sources du protocole expérimental pour les nanoparticules non core-shell :

- "Effect of Surface Functionalization of MCM-41-Type Mesoporous Silica Nanoparticles on the Endocytosis by Human Cancer Cells" Ecrit par Igor Slowing, Brian G. Trewyn, and Victor S.-Y. Lin publié le 28 juin 2006
- "Bioresponsive Mesoporous Silica Nanoparticles for Triggered Drug Release" Ecrit par Neetu Singh, Amrita Karambelkar, Luo Gu, Kevin Lin, Jordan S. Miller, Christopher S. Chen, Michael J. Sailor, and Sangeeta N. Bhatia publié le 7 octobre 2011

Sources du contenu :

- Wikipédia
- Science amusante
- Futura-Sciences
- Physique-unice
- Researchgate
- "Synthèse et caractérisation de nanomatériaux hybrides mésoporeux" de Benjamin ROCCHIA
- dictionnaire pour certain mots de vocabulaire
- youtube

Résumés & Abstract

Lors de mon stage de 2 mois à l'IPREM, sur le site Helioparc à Pau, j'ai eu l'occasion d'apprendre un grand nombre de choses sur le métier de la recherche en laboratoire en compagnie de mon maître de stage Monsieur Joachim Allouche. Ce présent rapport développe l'aspect expérimental du sujet de recherche auquel j'ai été confronté, à savoir la synthèse de nanoparticules de silice mésoporeuses. En parlant de synthèse, toutes les manipulations effectuées et résultats obtenus durant ce stage y sont également référencés. Le but de cette étude, à long terme, est d'augmenter la capacité et la qualité d'adsorption de certains matériaux mésoporeux. Face à un long travail de recherche tel que celui-ci, mon objectif fut de synthétiser certaines nanoparticules de silice mésoporeuses avec des tailles de pores différentes afin de permettre à Madame Christelle Miqueu et Monsieur Frédéric Plantier de les analyser sur le site de Montauray à Anglet. Malgré la complexité du sujet qui m'a demandé quelques jours d'imprégnation, j'ai très vite appris et compris le fonctionnement du métier de chercheur. J'en sors avec un excellent ressenti et grandi d'une formidable expérience au cours de laquelle j'ai pu découvrir et apprendre beaucoup de choses. Notamment avoir la possibilité d'observer l'infiniment petit avec une telle précision est quelque chose qui m'a passionné. L'accueil et la sympathie de toutes les personnes présentes à l'IPREM contribuent également à l'enthousiasme que j'ai eu durant ce stage.

For my 2-month internship at IPREM, on the Helioparc site in Pau, I had the opportunity to learn a lot about the job of laboratory research with my internship supervisor Mr. Joachim Allouche. This report develops the experimental aspect of the research subject that I was dealing with, namely the synthesis of mesoporous silica nanoparticles. Speaking of synthesis, all the manipulations and results obtained over this internship are also referenced. In the long term, the purpose of this study is to increase the adsorption capacity and quality of certain mesoporous materials. Faced with a long research work like this one, my objective was to synthesize some mesoporous silica nanoparticles with different pore sizes in order to allow Mrs Christelle Miqueu and Mr Frédéric Plantier to analyze them on the Montauray site in Anglet. Despite the complexity of the subject that required a few days of impregnation, I quickly learned and understood the job of researcher. I leave this intership with an excellent feeling and grew up with a great experience in which I could discover and learn many things. Especially having the opportunity to observe the infinitely small with such precision is something that fascinated me. The welcome and sympathy of everybody at IPREM also contribute to the enthusiasm I had during this internship.

Stage - IPREM - Nanoparticules - Silice - Mésoporeux - Synthèse - Caractérisation