

Les oxysulfures de lanthanides

Un terrain de jeu pour la nanochimie

Résumé Les oxysulfures de métaux contiennent du soufre à un état d'oxydation négatif. Les oxysulfures de lanthanides cristallins sont utilisés depuis plus de cinquante ans mais les premières synthèses de nanoparticules datent du début du siècle. Cet article discute de la stratégie à adopter pour préparer de telles nanoparticules avec l'exemple de l'oxysulfure de gadolinium. Ces nanoparticules présentent une surface réactive, comme le montre la formation spontanée de sulfates à l'air libre.

Mots-clés Oxysulfures, lanthanides, gadolinium, nanoparticules, absorption des rayons X, réactivité de surface.

Abstract Lanthanide oxysulfides: a playground for nanochemistry

Metal oxysulfides contain sulfur at a negative oxidation state. Crystalline lanthanide oxysulfides have been used for more than fifty years but the first syntheses of nanoparticles were performed in this century. This article describes an appropriate strategy to obtain such nanoparticles with the example of gadolinium oxysulfide. These nanoparticles exhibit a reactive surface, resulting in the spontaneous formation of sulfates in ambient air.

Keywords Oxysulfide, lanthanides, gadolinium, nanoparticles, X-ray absorption spectroscopy, surface reactivity.

Les oxysulfures de métaux

Définition et nomenclature

Un oxysulfure de métal est un composé qui contient au moins un métal, de l'oxygène et du soufre, et dans lequel l'oxygène et le soufre sont tous deux à des états d'oxydation formels négatifs. Sa formule générique est $M_xO_yS_z$, où M est un métal. Il faut distinguer les oxysulfures des sulfates : dans un oxysulfure, le soufre ne forme pas de liaison avec l'oxygène, alors que dans un sulfate, le soufre est oxydé et lié à l'oxygène. Alors que le premier oxysulfure (Ce_2O_2S) a été découvert en 1827 par Mosander et que les premières structures cristallographiques datent de la fin des années 1940 [1-2], deux dénominations coexistent encore en 1951 : « thio-oxyde » et « sulfoxyde », selon une distinction défendue par Eastman en 1951 [3]. La dénomination « oxysulfure » n'a été acceptée qu'à partir des années 1960, grâce aux travaux de Jean Flahaut et collègues. Dans un article de 1958, publié en français dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* [4], Jean Flahaut argumenta que les phases d'oxysulfures de lanthanides Ln_2O_2S cristallisaient dans une même structure et présentaient des propriétés voisines : « Dans une famille aussi homogène que celle que nous avons ici, dans laquelle on rencontre les mêmes propriétés physiques et chimiques d'un bout à l'autre de la série, il n'est évidemment pas logique d'utiliser deux dénominations distinctes. Pour cette raison, nous continuons à les désigner sous le nom habituellement utilisé d'oxysulfure. »

La grande majorité des oxysulfures est d'origine synthétique, et cette famille reste assez peu explorée par comparaison avec les métaux ou les alliages. Même si les premiers travaux remontent à près de deux siècles, ce n'est que dans les années 2000 que des publications mentionnent la synthèse et la caractérisation de nanocristaux d'oxysulfures de métaux. Avant de nous demander pourquoi, analysons un cas d'étude : l'oxysulfure de gadolinium Gd_2O_2S .

Un exemple d'oxysulfure de lanthanide : Gd_2O_2S

Le gadolinium est un élément utile dans le domaine biomédical pour son caractère paramagnétique : il est introduit

comme agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) sous forme de complexe organométallique. Pour des raisons d'intolérance à ces molécules, et aussi dans le cadre plus large du développement de l'imagerie multimodale, des nanocristaux de Gd_2O_2S sont actuellement à l'étude pour les remplacer [5-6].

Gd_2O_2S peut être « construit » à partir de l'oxyde et du sulfure correspondants : Gd_2O_3 et Gd_2S_3 (figure 1). Le soufre est moins électronégatif que l'oxygène ($\chi_S = 2,58$ et $\chi_O = 3,44$ sur l'échelle de Pauling), et il est aussi plus volumineux. Dans Gd_2O_2S , les liaisons Gd-S sont plus longues que les liaisons Gd-O et davantage covalentes. Elles sont cependant légèrement contractées par rapport aux liaisons Gd-S de Gd_2S_3 (figure 1).

Gd_2O_2S adopte une structure hexagonale, dans le groupe d'espace $P-3m1$. On peut la décrire comme une alternance de plans $[Gd_2O_2]^{2+}$ et $[S^{2-}]$ (figure 2). Toutes les phases analogues pour les autres lanthanides (à l'exception du prométhium) ont été décrites pour les composés macroscopiques [4]. Des nanoparticules calibrées en taille ont été reportées pour un nombre plus limité de lanthanides : du lanthane au terbium (à l'exception du cérium et du prométhium) [7] et, plus récemment, de cérium [8].

Pourquoi s'intéresser aux oxysulfures nanométriques ?

Sous forme macroscopique (poudres, films minces), les oxysulfures de lanthanides sont utilisés pour leurs propriétés de luminescence et de phosphorescence, par exemple dans les tubes cathodiques, les scintillateurs, ou encore l'absorption et l'émission laser. La fabrication de nanocristaux ouvre des perspectives dans les domaines des luminophores, de l'IRM et aussi de la catalyse.

Mais il est une raison plus fondamentale qui nous a conduits vers ces composés : si l'on regarde le panorama des nanoparticules dont la synthèse est bien maîtrisée, on trouve au premier chef les oxydes (par exemple TiO_2 , Fe_2O_3) et les métaux (comme l'or), au second rang les chalcogénures et notamment les quantum dots (tels que CdSe), et de façon plus exotique des phases plus covalentes contenant des éléments légers

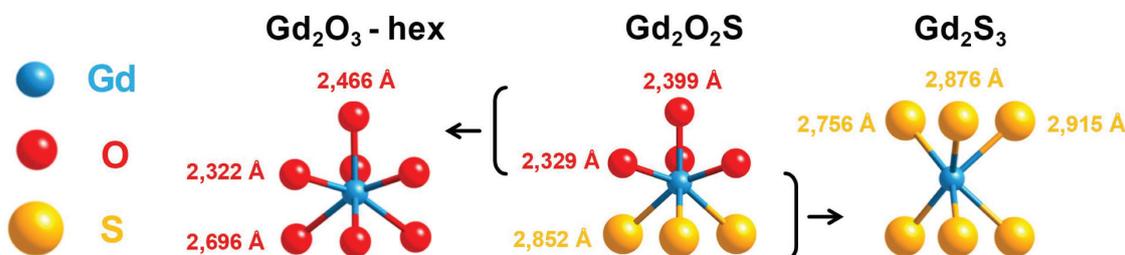


Figure 1 - Environnement local du gadolinium dans Gd_2O_3 (hexagonal, JCPDS 02-1878), Gd_2S_3 (JCPDS 03-2364) et Gd_2O_2S (JCPDS 06-8819).

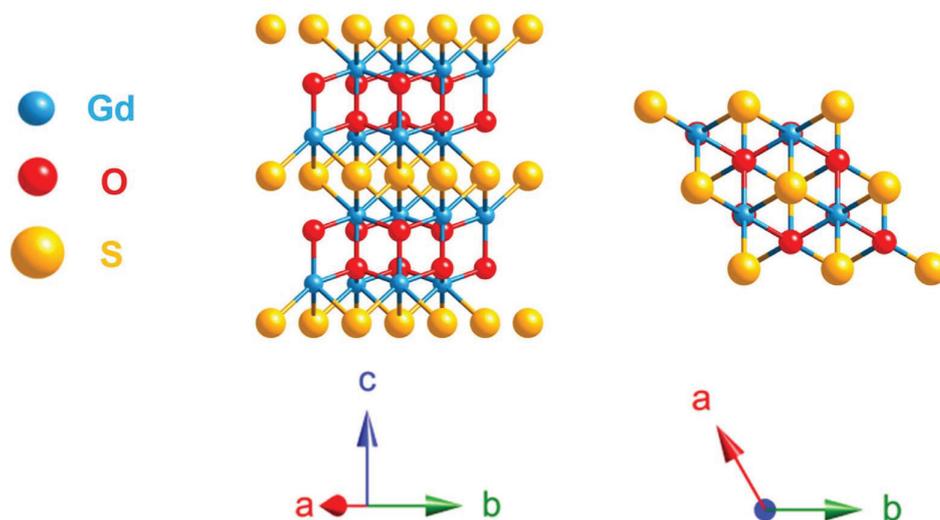


Figure 2 - Structure de la phase Gd_2O_2S . La succession des plans $[Gd_2O_2]^{2+}$ et $[S_2]^{2-}$ est observée à gauche. La structure hexagonale est observée à droite.

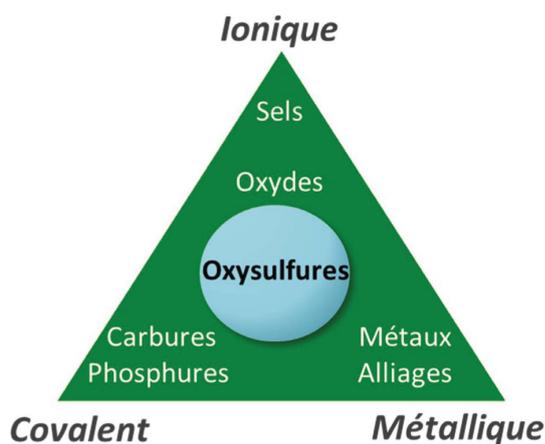


Figure 3 - Représentation simplifiée de la nature des liaisons chimiques dans diverses familles de composés préparés sous forme de nanoparticules.

comme les carbures [9], les phosphures ou les borures de métaux [10].

On peut représenter de façon simplifiée ces différentes familles dans un triangle, en fonction du caractère majoritaire des liaisons chimiques dans les composés (figure 3). Du fait de la présence de deux anions d'électronégativité différente, les oxysulfures apparaissent alors au carrefour de ces composés, c'est-à-dire au centre du triangle. C'est une position privilégiée pour tenter de mettre en lumière l'influence de la composition (par exemple le ratio oxygène/soufre) sur les propriétés des phases. Sur le long terme, nous espérons notamment que celles liées à la surface, comme la réactivité, seront ajustables par ce biais.

Nous nous intéressons dans la suite de cet article aux prémices de ce programme d'étude : la formation de nanocristaux d'oxysulfures de lanthanides. Nous décrirons leur synthèse en solution organique, puis discuterons de leur réactivité

vis-à-vis de l'air à l'aide de spectroscopies disponibles en synchrotron.

Synthèse d'oxysulfures de lanthanides nanométriques

Les oxysulfures macroscopiques sont traditionnellement préparés par les méthodes de la chimie du solide, à haute température. Celles-ci conduisent à un frittage des poudres, incompatible avec la préparation de nanocristaux. Il a donc fallu inventer d'autres voies, employant des précurseurs plus réactifs et des milieux dilués, afin de former des nanoparticules. Plusieurs synthèses sont aujourd'hui disponibles en milieu aqueux comme en milieu organique. Nous avons choisi d'optimiser un processus décrit par Ding et collègues [7], qui présentait l'avantage d'utiliser le soufre élémentaire (S_8), un corps pur, peu coûteux et relativement réactif, comme source de soufre.

Synthèse des nanoparticules

Afin d'éviter l'oxydation du soufre, la réaction est réalisée sous atmosphère inerte (figure 4, en haut). Elle est complète en 30 minutes au reflux du solvant (310 °C).

La source de lanthanide est un complexe homoleptique d'acétylacétonate (acac) qui présente le degré d'oxydation III attendu dans la structure finale. Le soufre (solide jaune) est introduit en quantité stœchiométrique vis-à-vis de la phase visée. La réaction est conduite en milieu organique, le 1-octadécène jouant le rôle de solvant. L'oleyamine sert à favoriser la dissolution du soufre et la formation d'intermédiaires sulfures [11]. Elle peut aussi initier la décomposition du précurseur de lanthanide par coordination et condensation sur le ligand acétylacétonate, libérant ainsi H_2O [12]. Il est probable qu'une partie de cette eau sert de source d'oxygène. L'acide oléique est aussi susceptible de réagir avec le précurseur

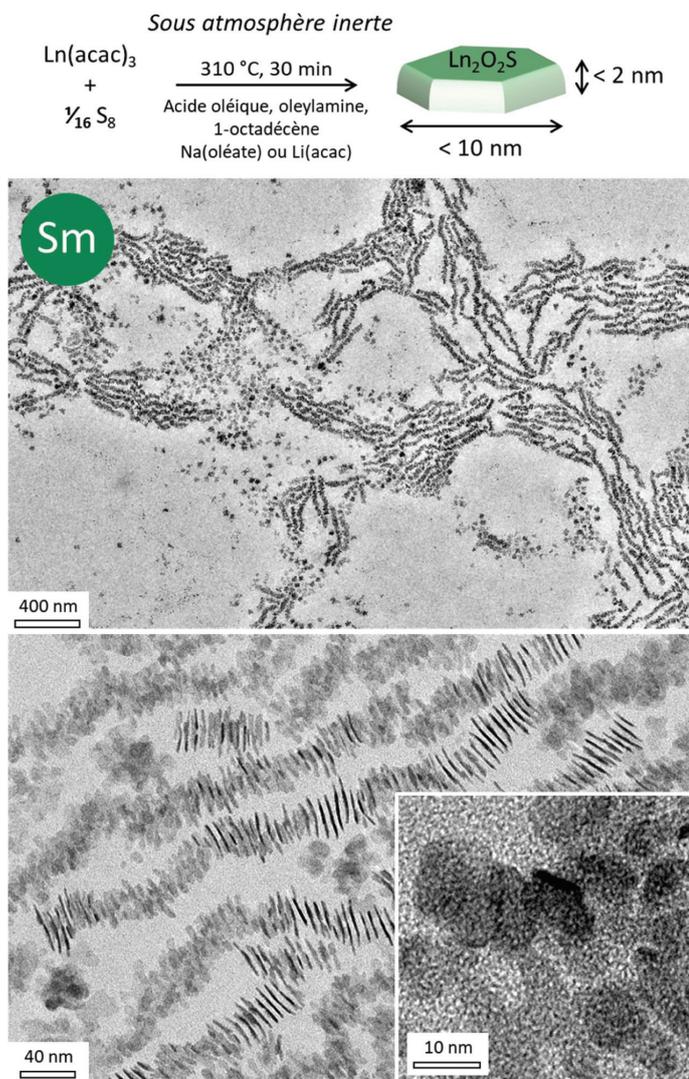


Figure 4 - En haut : synthèse de nanoparticules d'oxysulfures de lanthanides. Sur la nanoplaquette finale, les ligands de surface sont omis. En bas : clichés de microscopie électronique de nanoparticules de $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$. Certaines nanoparticules sont posées sur leur face basale, d'autres sont sur la tranche.

métallique pour former des complexes d'oléate. Nous avons montré par infrarouge et spectrométrie de masse que les nanoparticules formées sont recouvertes de ligands oléates. Un dernier composé s'est révélé empiriquement nécessaire : une source de cations sodium ou lithium. Sans elle, le rendement de la réaction est quasi nul et les nanoparticules ne sont pas bien cristallisées. Le rôle de l'alcalin fait actuellement l'objet d'une étude dédiée.

En fin de réaction, les nanoparticules sont séparées de la solution par centrifugation et lavées dans un mélange de solvants de polarités différentes (par exemple, éthanol/tétrahydrofurane ou éthanol/hexanes). On obtient une poudre de nanoparticules.

Caractérisation des poudres de nanocristaux

Pour les lanthanides suivants : Gd, Sm, Pr, Eu et Er, la diffraction des rayons X sur poudre (non présentée ici) a confirmé la cristallinité des nanoparticules ainsi que leur anisotropie [8, 13]. Les nanoparticules présentent en effet une morphologie plaquettaire, en accord avec la structure lamellaire de $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Leur épaisseur est de seulement trois mailles cristallines environ. La microscopie électronique confirme ces caractéristiques (figure 4, en bas) : les nanoplaquettes sont observées sur la tranche ou bien posées à plat. Du fait de la présence des

ligands oléates à leur surface, elles s'auto-assemblent spontanément pour former des nanofils de plusieurs dizaines de nanomètres de longueur, observés à plus faible grossissement au microscope. Ceux-ci sont cependant fragiles et ne résistent pas à plusieurs cycles de lavage des poudres.

D'après l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS en anglais), la composition des poudres révèle la présence de cations alcalins en quantité variable selon les échantillons. Elle montre aussi que les nanoparticules contiennent moins de soufre qu'attendu. Ceci nous a conduit à proposer que les couches terminales des plaquettes sont de type $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$, la compensation de charge étant assurée par les anions oléates [13].

De nouvelles phases à l'échelle nanométrique

En suivant un protocole de synthèse similaire, nous avons étendu le catalogue des nanocristaux d'oxysulfures en y ajoutant $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, mais aussi des composés bicationiques tels que $(\text{Gd,Ce})_2\text{O}_2\text{S}$ et $(\text{Pr,Ce})_2\text{O}_2\text{S}$ [8, 13].

Bien qu'il soit l'élément de la première phase d'oxysulfure jamais fabriquée, le cérium est un cas à part dans la série des lanthanides. En effet, c'est le seul qui forme communément des composés en adoptant le degré d'oxydation IV, comme c'est le cas dans la cérine CeO_2 . Pour former les nanoparticules de $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, il a été nécessaire non seulement d'effectuer la synthèse sous atmosphère inerte, mais surtout d'isoler et de stocker les nanoparticules dans les mêmes conditions. Suite à cette observation, nous avons démarré une ligne d'investigation sur la réactivité à l'air des oxysulfures.

Réactivité des nanoparticules vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène

Nous avons choisi comme composés modèles la famille $(\text{Gd,Ce})_2\text{O}_2\text{S}$, pour laquelle toute la gamme de composition est accessible. Dans ces nanoparticules, le gadolinium et le cérium forment une solution solide [8]. Deux éléments sont particulièrement susceptibles de s'oxyder : le cérium, comme mentionné ci-dessus, mais aussi le soufre, formellement au degré d'oxydation -II dans la structure $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

Pour étudier ce phénomène, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), sensible à l'état d'oxydation. Vu l'épaisseur très réduite des objets, nous considérons que cette technique dite « de surface » sonde en fait l'intégralité de la nanoparticule. L'XPS peut être utilisée en présence d'une phase gazeuse (oxygène ou vapeur d'eau) : on parle alors de NAP-XPS (pour « near-ambient-pressure » XPS ; voir [14] à ce sujet).

Nous avons exposé sur la ligne TEMPO-B du synchrotron SOLEIL des nanoparticules de GdCeO_2S à quelques millibars de vapeur d'eau puis d'oxygène, à température ambiante. L'analyse des spectres a montré l'oxydation partielle du Ce(III) en Ce(IV) et l'oxydation partielle du S(-II) en S(IV) (sulfite) et S(VI) (sulfate). Le gadolinium conserve son degré d'oxydation (III) au cours de l'expérience. Ces changements d'état d'oxydation expliquent la dégradation des nanoparticules exposées à l'air libre.

De façon plus surprenante, la même analyse sur $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, une phase généralement décrite comme stable à l'air dans la littérature, a révélé la formation significative de sulfites et sulfates. Celle-ci ne s'accompagne pourtant pas d'un changement de structure cristallographique : nous proposons donc que le phénomène se limite à quelques sites de surface et ne remet pas en cause l'intégrité structurale de la nanoparticule.

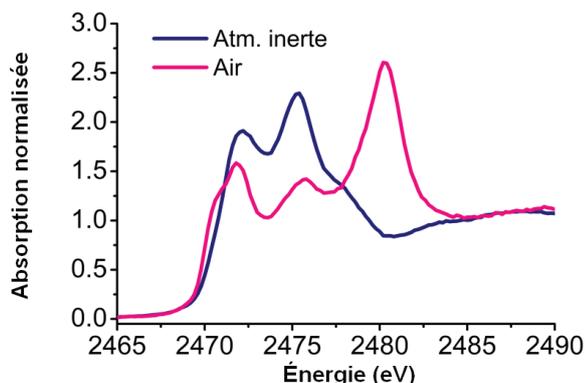


Figure 5 - Spectres d'absorption des rayons X au seuil K du soufre de nanoparticules de Gd_2O_2S , avant (en bleu) et après (en rose) exposition à l'air.

Afin de vérifier ce résultat, nous avons utilisé une autre spectroscopie : l'absorption des rayons X, dans une gamme spectrale peu usitée, celle des rayons X « tendres » (c'est-à-dire ni « durs », ni « mous », entre 1 500 et 3 000 eV environ). Les mesures ont été réalisées sur la ligne LUCIA à SOLEIL et ont permis d'analyser le seuil K du soufre, vers 2 470 eV.

La figure 5 présente les spectres obtenus sur des nanoparticules de Gd_2O_2S n'ayant jamais vu l'air, ou y ayant été exposées. On observe comme différence majeure la présence d'une forte absorption vers 2 480 eV dans le spectre du composé exposé à l'air, attribuée à des espèces oxydées du soufre.

Ce résultat confirme ainsi l'observation faite par NAP-XPS. Il incite également à méditer sur la notion de « stabilité à l'air » dans le cas d'objets aussi petits que nos nanoplaquettes : il est presque outrancier de parler de « surface » lorsque « l'intérieur » se limite à une ou deux mailles cristallines. Cet exemple montre aussi à quel point le passage à l'échelle nanométrique force à revisiter la nature même des oxysulfures : non-stœchiométrie et présence de soufre oxydé (probablement en surface ou sur le pourtour des plaquettes) ne sont pas négligeables et auront des conséquences sur les propriétés d'usage des composés.

Challenges et opportunités

Nous avons décrit le processus de synthèse, de caractérisation et d'analyse *in situ* de nanoparticules d'oxysulfures de lanthanides obtenues par voie colloïdale. Nous nous sommes attachés à discuter des mécanismes en jeu dans la synthèse et l'évolution des composés exposés à l'air : ces travaux ne font que débiter et nous proposerons dans les prochains mois une vision plus aboutie de ces questions.

Nous travaillons désormais dans deux directions : l'étude de la toxicité des nanoparticules, en lien avec leur design, qui engage une réflexion sur le comportement des objets en milieux aqueux et biologiques, et l'ouverture vers les métaux de transition, pour lesquels peu d'oxysulfures macroscopiques sont connus et que nous ciblons directement à l'état de nanoparticules.

De façon plus générale, les nanoparticules d'oxysulfures de lanthanides sont désormais des candidats prometteurs pour l'imagerie médicale bimodale, mais aussi pour le développement de catalyseurs, électrocatalyseurs et photocatalyseurs. Ces opportunités résultent directement de leurs dimensions réduites et ouvrent donc un champ d'exploration nouveau par rapport aux usages traditionnels des oxysulfures macroscopiques. Comme nous l'avons montré, il faudra néanmoins maîtriser la réactivité de surface de ces phases pour en tirer le

meilleur parti. De surcroît, les compositions chimiques des nanoparticules ne sont pas strictement identiques à celles des phases macroscopiques, et la dimension réduite des cristaux autorise certains défauts et distorsions. La quête de phases métastables à cette échelle pourrait s'avérer fructueuse.

Les auteurs remercient les organismes de financement qui ont contribué aux travaux décrits ici : l'ANR, via le Cluster d'excellence MATISSE (Sorbonne Université, ANR-11-IDEX-0004-02) et dans le cadre du projet OxySUN, Sorbonne Université (notamment pour une bourse de thèse dans le programme IPV), le CNRS, le Collège de France, le synchrotron SOLEIL pour des temps de faisceau sur TEMPO et LUCIA.

Sophie Carenco remercie chaleureusement l'ensemble des collègues, au LCMCP, à Sorbonne Université, au synchrotron SOLEIL, et au-delà, sans qui la ligne de recherche décrite ci-dessus n'aurait pas vu le jour et n'aurait pas non plus d'avenir.

- [1] Pitha J.J., Smith A.L., Ward R., The preparation of lanthanum oxysulfide and its properties as a base material for phosphors stimulated by infrared, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, p. 1870.
- [2] Zachariasen W.H., Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VII. The crystal structure of Ce_2O_3 , La_2O_3 and Pu_2O_3 , *Acta Crystallogr.*, **1949**, 2, p. 60.
- [3] Eastman E.D., Brewer L., Bromley L.A., Gilles P.W., Lofgren N.L., Preparation and properties of the oxide-sulfides of cerium, zirconium, thorium and uranium, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, p. 3896.
- [4] Flahaut J., Guittard M., Patrie M., Les oxysulfures, des éléments du groupe des terres rares, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1958**, 180, p. 990.
- [5] Rosticher C., Viana B., Fortin M.-A., Lagueux J., Faucher L., Chanéac C., Gadolinium oxysulfide nanoprobes with both persistent luminescent and magnetic properties for multimodal imaging, *RSC Adv.*, **2016**, 6, p. 55472.
- [6] Ajithkumar G., Yoo B., Goral D.E., Hornsby P.J., Lin A.-L., Ladiwala U., Dravid V.P., Sardar D.K., Multimodal bioimaging using rare earth doped Gd_2O_3 : Yb/Er phosphor with upconversion luminescence and magnetic resonance properties, *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1, p. 1561.
- [7] Ding Y., Gu J., Ke J., Zhang Y.-W., Yan C.-H., Sodium doping controlled synthesis of monodisperse lanthanide oxysulfide ultrathin nanoplates guided by density functional calculations, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 12330.
- [8] Larquet C., Nguyen A.-M., Ávila-Gutiérrez M., Tinat L., Lassalle-Kaiser B., Gallet J.-J., Bournel F., Gauzzi A., Sanchez C., Carenco S., Synthesis of Ce_2O_3 and $Gd_{2(1-y)}Ce_yO_3$ nanoparticles and reactivity from *in situ* X-ray absorption spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, p. 14227.
- [9] Rensnig D., Moldovan S., Ersen O., Beaunier P., Portehault D., Sanchez C., Carenco S., An expeditious synthesis of early transition metal carbide nanoparticles on graphitic carbons, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 9546.
- [10] Carenco S., Portehault D., Boissière C., Mézailles N., Sanchez C., Nanoscaled metal borides and phosphides: recent developments and perspectives, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, p. 7981.
- [11] Thomson J.W., Nagashima K., Macdonald P.M., Ozin G.A., From sulfur-amine solutions to metal sulfide nanocrystals: peering into the oleylamine-sulfur black box, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 5036.
- [12] Carenco S., Labouille S., Bouchonnet S., Boissière C., Le Goff X.-F., Sanchez C., Mézailles N., Revisiting the molecular roots of a ubiquitously successful synthesis: nickel(0) nanoparticles by reduction of $[Ni(acetylacetonate)_2]$, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, p. 14165.
- [13] Larquet C., Thèse de doctorat, Sorbonne Université, **2018**.
- [14] Carenco S., Observer la surface d'une nanoparticule pendant l'acte catalytique, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 93.

Clément LARQUET a été doctorant (thèse soutenue en sept. 2018), **Anh-Minh NGUYEN** et **Thi Kim-Chi LE** sont doctorants, et **Mario ÁVILA-GUTIÉRREZ** a été étudiant en master (2015), dans l'équipe de **Sophie CARENCO***, chargée de recherche au CNRS au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). **Sophie Carenco a reçu la Médaille de bronze du CNRS et le prix Jeune chercheur de la division Chimie physique en 2018.**

© Délégation PMA/CNRS-Photobibliothèque



S. Carenco

*LCMCP, Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, 75005 Paris.
sophie.carenco@sorbonne-universite.fr
www.sophiecarenco.cnrs.fr - @SophieCARENCO