



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés

Paulin Buchwalter

► **To cite this version:**

Paulin Buchwalter. Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2013. Français. NNT : 2013MULH4792 . tel-01070720

HAL Id: tel-01070720

<https://theses.hal.science/tel-01070720>

Submitted on 2 Oct 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT

Présentée à
L'Université de Haute Alsace
Ecole doctorale Jean-Henri Lambert (ED 494)

En vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Haute Alsace
Discipline: Chimie des Matériaux

par

Paulin BUCHWALTER

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NANOPARTICULES DE PHOSPHURE DE COBALT DANS DES SOLIDES MESOPOREUX ORGANISES

Soutenue le 22 octobre 2013

Commission d'examen:

Pr. Corinne CHANEAC
Pr. Andreas TAUBERT
Dr. Jean-Louis PAILLAUD
Dr. Pierre BRAUNSTEIN
Dr. Pierre RABU
Dr. Bénédicte LEBEAU
Dr. Jacky ROSE

Rapporteur, Université Pierre et Marie Curie, Paris
Rapporteur, Université de Potsdam
Directeur de thèse, Université de Haute Alsace, Mulhouse
Co-directeur de thèse, Université de Strasbourg
Co-directeur de thèse, Université de Strasbourg
Examineur, Université de Haute Alsace, Mulhouse
Examineur, Université de Strasbourg

A ma famille

Remerciements:

Je remercie ici toutes les personnes qui m'ont aidé, conseillé, ou simplement côtoyé pendant ces années de thèse.

Cette thèse a été réalisée en collaboration entre trois équipes. Je tiens donc à remercier Cathie Vix, directrice de l'Institut de Matériaux de Mulhouse (IS2M), Marc Drillon, précédent directeur de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), et Stefan Haacke, actuel directeur, ainsi que Pierre Braunstein, directeur du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

Je remercie tout particulièrement mes directeurs de thèse Jean-Louis Paillaud, Pierre Rabu et Pierre Braunstein, ainsi que Bénédicte Lebeau et Jacky Rosé, pour la transmission de leur savoir, les discussions et le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de la thèse.

Je tiens également à remercier les professeurs Corinne Chanéac et Andreas Taubert de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres permanents qui m'ont aidé au cours de mes expériences à l'IS2M (Laure Michelin pour la DRX et la fluorescence X, Loïc Vidal pour le MET, Habiba Nouali pour les mesures d'adsorption/désorption d'azote et Rebecca Meyer), à l'IPCMS (Dris Ihiwakrim pour le MET, Cédric Leuvre pour le MEB, Didier Burger pour les ATG, Alain Derory pour le SQUID, et Ovidiu Ersen et Maria Girleanu pour la tomographie électronique) et au LCC (Marc Mermillon-Fournier, Lucie Routaboul, Mélanie Boucher et Soumia Hnini) pour leur disponibilité et leur présence au quotidien, sans oublier Anne Bleuzen (ICMMO, Orsay) pour les mesures d'ATG sous H₂/Ar.

Je pense également à tous les stagiaires, doctorants et post-doctorants que j'ai pu côtoyer pendant cette période, et sans qui la thèse ne serait pas ce qu'elle est: Mathias, Natacha, Taissire, Rafael, Yannick, Atika, et Yassine à l'IS2M; Petit Nico, Brice, Marzena, Waleed, Lai, Laurent, Zo, Marc et Delphine à l'IPCMS; Martin, Alessio, Kirill, Sophie, Thomas, Pengfei, Fan, Valentine, Francesca, Sara, Serena, Mary au LCC; et Christophe (Bobby) au laboratoire POMAM.

Pour finir, je ne saurais oublier mes parents Florence et Francis, mes frères Benjamin et Valentin, Madzia, ma douce, et tous mes amis, qui me soutiennent depuis le début.

J'ai certainement oublié des noms, qu'ils soient remerciés eux aussi.

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I: Recherche Bibliographique | 3 |
| 1. Les nanoparticules | 3 |
| 1.1. Généralités..... | 3 |
| 1.2. Quelques méthodes de synthèse | 5 |
| 2. Les phosphures de métaux | 7 |
| 2.1. Généralités et historique..... | 7 |
| 2.2. Propriétés et applications des phosphures | 10 |
| 2.3. Quelques synthèses de phosphures de métaux | 12 |
| 2.3.1. Nanoparticules libres..... | 12 |
| 2.3.2. Nanoparticules supportées | 14 |
| 2.4. Le cas du phosphure de cobalt Co_2P | 14 |
| 2.4.1. Structure | 15 |
| 2.4.2. Propriétés physiques et chimiques | 16 |
| 2.4.3. Synthèses..... | 18 |
| 3. Les solides poreux inorganiques | 23 |
| 3.1. Généralités..... | 23 |
| 3.2. Les zéolithes et solides microporeux apparentés..... | 24 |
| 3.3. Les solides mésoporeux organisés (SMO) | 25 |
| 3.3.1. Le procédé sol-gel | 25 |
| 3.3.2. Les tensioactifs..... | 27 |
| 3.3.3. Les interactions entre les tensioactifs et la phase inorganique | 30 |
| 3.3.4. Les SMO: état de l'art..... | 32 |
| 3.3.5. La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15 | 36 |
| 3.3.5.1. Structure et caractéristiques texturales..... | 36 |
| 3.3.5.2. Synthèse | 37 |
| 3.3.5.3. Taille des pores | 38 |
| 3.3.5.4. Microporosité..... | 40 |
| 3.3.5.5. Mécanisme de formation..... | 41 |
| 3.3.5.6. Applications | 41 |
| 4. Insertion de précurseurs de nanoparticules dans des matrices poreuses..... | 42 |
| 4.1. Incorporation de précurseurs de nanoparticules par synthèse directe | 43 |
| 4.2. Modification post-synthèse de matrices poreuses | 45 |
| 4.2.1. "Ship-in-a-bottle" | 46 |
| 4.2.2. Imprégnation | 47 |
| 4.2.3. Fonctionnalisation de surface..... | 51 |
| 4.2.4. Dépôt en phase vapeur | 52 |
| 5. Objectifs de la thèse | 53 |
| Chapitre II: Synthèses et Techniques Expérimentales | 63 |
| 1. Techniques de caractérisation..... | 63 |
| 1.1. Spectroscopie infrarouge (IR) | 63 |
| 1.1.1. Principe | 63 |
| 1.1.2. Appareillage | 64 |
| 1.2. Analyses thermogravimétriques (ATG) | 65 |
| 1.3. Diffraction de rayons X (DRX)..... | 66 |

| | |
|---|----|
| 1.3.1. Principe | 66 |
| 1.3.2. Appareillage | 67 |
| 1.4. Manométrie d'adsorption d'azote..... | 68 |
| 1.4.1. Principe | 68 |
| 1.4.1.1. Mesure de surface spécifique: théorie BET | 70 |
| 1.4.1.2. Mesure de la taille des pores: théorie BJH et BdB..... | 71 |
| 1.4.1.3. Estimation de la microporosité: "méthode t" | 71 |
| 1.4.2. Appareillage | 72 |
| 1.5. Microscopies électroniques | 72 |
| 1.5.1. A balayage (MEB) | 72 |
| 1.5.1.1. Principe | 72 |
| 1.5.1.2. Appareillage | 74 |
| 1.5.2. En transmission (MET)..... | 75 |
| 1.5.2.1. Principe et appareillage..... | 75 |
| 1.5.2.2. Autres fonctionnalités | 76 |
| 1.6. Spectrométrie de fluorescence X..... | 77 |
| 1.6.1. Principe | 77 |
| 1.6.2. Appareillage | 78 |
| 1.7. Mesures magnétiques | 78 |
| 1.7.1. Rappels sur le magnétisme..... | 78 |
| 1.7.2. Appareillage | 82 |
| 2. Synthèse de précurseurs | 83 |
| 2.1. Clusters organométalliques | 83 |
| 2.1.1. $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ | 83 |
| 2.1.2. $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppa})]$ | 85 |
| 2.1.3. $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\text{dppa})_2]$ | 87 |
| 2.1.4. $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2]$ | 88 |
| 2.2. Silices mésoporeuses organisées | 90 |
| 2.2.1. Synthèse | 90 |
| 2.2.2. Caractérisations | 90 |
| 2.3. Imprégnation | 93 |
| 2.4. Traitements thermiques | 93 |

Chapitre III: Synthèse de phosphures de cobalt à partir de clusters organométalliques 97

| | |
|---|-----|
| 1. Résumé de l'étude..... | 97 |
| 2. Publication: Stoichiometric molecular single source precursors to cobalt phosphides..... | 97 |
| 3. Conclusion..... | 134 |

Chapitre IV: Synthèse de nanoparticules par imprégnation de clusters de cobalt dans la silice mésoporeuse SBA-15 135 |

| | |
|--|-----|
| 1. Tests préliminaires | 135 |
| 1.1. Préparation des échantillons..... | 135 |
| 1.1.1. Imprégnation | 136 |
| 1.1.2. Traitements thermiques | 136 |
| 1.1.3. Influence de la température sur la silice SBA-15..... | 138 |
| 1.2. Caractérisation des échantillons | 141 |
| 1.2.1. Atmosphère neutre: Ar | 141 |

| | |
|---|---------|
| 1.2.2. Atmosphère réductrice: H ₂ /N ₂ | 144 |
| 2. Transfert d'échelle | 153 |
| 2.1. Préparation des échantillons..... | 153 |
| 2.1.1. Imprégnation | 153 |
| 2.1.2. Traitement thermique | 153 |
| 2.2. Caractérisation des échantillons | 153 |
| 3. Publication: Characterization of cobalt phosphide nanoparticles derived from molecular clusters in mesoporous silica | 161 |
| 3.1. Résumé de la publication | 161 |
| 3.2. Publication..... | 161 |
| 4. Conclusion..... | 200 |
| Conclusion générale | 203 |
| Annexe 1: Imprégnation de clusters bimétalliques Pd-Mo dans la SBA-15 et essais de transfert d'échelle | 205 |
| Annexe 2: Un nouveau cluster bimétallique trinuéculaire | 215 |

Introduction générale

Les nanoparticules font l'objet d'études extrêmement diverses et variées de nos jours, et ce depuis plusieurs décennies maintenant. En effet, leur petite taille (comprise entre 1 et 100 nm) induit une plus grande proportion d'atomes de surface que dans les matériaux à l'état massif, ce qui a pour conséquences de conférer à ces objets des propriétés physiques et chimiques nouvelles. Ainsi, certains nano-objets possèdent des propriétés magnétiques, luminescentes, optoélectroniques, semi-conductrices, ou encore catalytiques. Le panel de méthodes de synthèse à disposition des chercheurs est tel qu'il est possible de cibler très précisément les propriétés désirées, en contrôlant la taille et la composition chimique des nanoparticules.

Il peut être utile, dans certains cas, d'employer des matrices inorganiques pour contrôler la taille, la répartition, la dispersion et l'accessibilité des nanoparticules, et également d'éviter l'aggrégation en amas de plusieurs particules. En effet, une application telle que la catalyse requiert une dispersion de taille de particules plutôt fine, et surtout, une bonne accessibilité aux espèces actives. Ceci peut être réalisé en dispersant les nanoparticules dans des matrices poreuses. Celles-ci sont généralement constituées de silice (MCM-41, SBA-15), d'alumine, ou encore de carbone. Mais il existe de nombreuses autres matrices-hôtes possibles, comme les zéolithes ou les xérogels de silice.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est l'élaboration de nanoparticules de phosphures de métaux de taille, distribution et composition contrôlées. Pour ce faire, des précurseurs moléculaires ont été incorporés dans des matrices mésoporeuses organisées par imprégnation, puis réduits à haute température. Ces précurseurs sont des clusters organométalliques comprenant quatre centres métalliques, ainsi que des ligands carbonyle et un ou plusieurs ligands phosphorés. La composition de ces clusters à l'état moléculaire permet de déterminer, *a priori*, la composition des nanoparticules obtenues. Les solides mésoporeux organisés utilisés lors de cette étude sont de type SBA-15, car c'est un matériau dont les paramètres physiques (taille de pores, épaisseur de parois, surface spécifique, etc.) peuvent être contrôlés avec précision. De plus, il présente une taille de pore très régulière et une stabilité thermique bien supérieure aux autres matériaux de la même famille.

Cette thèse fait suite aux travaux de Fanny Tihay-Schweyer et Sarah Grosshans-Vièles. Elle a été réalisée en collaboration entre trois laboratoires. Les solides mésoporeux ont été synthétisés et caractérisés (diffraction de rayons X, manométrie d'adsorption/désorption d'azote) à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), au sein de l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC). La synthèse des clusters organométalliques et leur imprégnation dans les solides mésoporeux ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), à Strasbourg. Enfin, les traitements thermiques, ainsi que la caractérisation des matériaux obtenus (microscopies électroniques, mesures magnétiques) ont été réalisés à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), au sein du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI).

Dans un premier chapitre, nous ferons un état de l'art sur les nanoparticules de phosphures de métaux, et en particulier le phosphure de cobalt. Nous verrons également quelques généralités sur les matériaux poreux et mésoporeux, ainsi que les différentes techniques disponibles à ce jour pour imprégner des précurseurs dans les matrices poreuses.

Le second chapitre fera l'objet d'une présentation des différentes techniques de caractérisations que nous avons employées pour analyser les échantillons préparés. Il sera également consacré aux protocoles expérimentaux utilisés pour préparer les différents matériaux étudiés pendant ces travaux de thèse.

Le chapitre suivant sera dédié à l'étude du comportement des clusters précurseurs non supportés. Des paramètres tels que la composition chimique du cluster, la température maximale ou la nature de l'atmosphère (oxydante, neutre ou réductrice) utilisée lors du traitement thermique seront étudiés.

Le dernier chapitre présentera l'étude de la formation de nanoparticules de phosphure de cobalt supportées dans des silices de type SBA-15, en s'appuyant sur les résultats obtenus dans le chapitre précédent. Là encore, la température du traitement thermique et l'atmosphère utilisée sont des paramètres primordiaux.

Deux annexes sont présentées en fin de manuscrit. L'une traite d'un coup d'essai sur la préparation de nanoparticules de phosphures de métaux en transfert d'échelle, à partir d'un précurseur organométallique différent de ceux vus précédemment. La seconde décrit un cluster trinucéaire obtenu non intentionnellement, dont la structure cristalline a pu être résolue.

Chapitre I: Recherche Bibliographique

Sommaire

| | |
|--|----|
| 1. Les nanoparticules | 3 |
| 1.1. Généralités..... | 3 |
| 1.2. Quelques méthodes de synthèse | 5 |
| 2. Les phosphures de métaux | 7 |
| 2.1. Généralités et historique | 7 |
| 2.2. Propriétés et applications des phosphures | 10 |
| 2.3. Quelques synthèses de phosphures de métaux | 12 |
| 2.3.1. Nanoparticules libres | 12 |
| 2.3.2. Nanoparticules supportées..... | 14 |
| 2.4. Le cas du phosphure de cobalt Co_2P | 14 |
| 2.4.1. Structure | 15 |
| 2.4.2. Propriétés physiques et chimiques..... | 16 |
| 2.4.3. Synthèses | 18 |
| 3. Les solides poreux inorganiques | 23 |
| 3.1. Généralités..... | 23 |
| 3.2. Les zéolithes et solides microporeux apparentés..... | 24 |
| 3.3. Les solides mésoporeux organisés (SMO) | 25 |
| 3.3.1. Le procédé sol-gel | 25 |
| 3.3.2. Les tensioactifs | 27 |
| 3.3.3. Les interactions entre les tensioactifs et la phase inorganique | 30 |
| 3.3.4. Les SMO: état de l'art..... | 32 |
| 3.3.5. La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15..... | 36 |
| 3.3.5.1. Structure et caractéristiques texturales | 36 |
| 3.3.5.2. Synthèse..... | 37 |
| 3.3.5.3. Taille des pores..... | 38 |
| 3.3.5.4. Microporosité | 40 |
| 3.3.5.5. Mécanisme de formation | 41 |
| 3.3.5.6. Applications..... | 41 |
| 4. Insertion de précurseurs de nanoparticules dans des matrices poreuses..... | 42 |
| 4.1. Incorporation de précurseurs de nanoparticules par synthèse directe | 43 |
| 4.2. Modification post-synthèse de matrices poreuses | 45 |
| 4.2.1. "Ship-in-a-bottle" | 46 |
| 4.2.2. Imprégnation | 47 |
| 4.2.3. Fonctionnalisation de surface | 51 |
| 4.2.4. Dépôt en phase vapeur..... | 52 |
| 5. Objectifs de la thèse | 53 |

Ce chapitre bibliographique, divisé en trois parties majeures, a pour but d'établir l'état de l'art et les objectifs de nos travaux. Les nanoparticules, et en particulier les phosphures de métaux, dont Co_2P fait partie, seront l'objet de la première partie. Ensuite, quelques éléments de compréhension et quelques caractéristiques sur les matériaux poreux organisés seront décrits. Ces matériaux nous seront utiles par la suite comme matrice pour supporter les nanoparticules préalablement étudiées. Enfin, nous verrons quelles techniques d'imprégnation sont à notre disposition pour insérer les clusters précurseurs dans les matrices hôtes.

1. Les nanoparticules

1.1. Généralités

Les nanoparticules (NPs) sont des objets dont la plus grande dimension est inférieure à 100 nm. Plus généralement, tout objet dont au moins une dimension est à l'échelle du nanomètre peut être considéré comme un nano-objet. En général, des propriétés nouvelles apparaissent pour des objets d'une taille typiquement inférieure à 100 nm.

L'intérêt de ces objets réside dans leurs propriétés physico-chimiques. En effet, en plus d'avoir la plupart des qualités du matériau massif, les NPs sont plus réactives chimiquement, grâce à un plus grand nombre d'atomes en surface (nombreuses applications en catalyse hétérogène: raffinage du pétrole,¹ pots catalytiques à trois voies Rh-Pd-Pt,² etc.), présentent des propriétés magnétiques bien souvent différentes (stockage de données³), ont parfois une résistance mécanique hors du commun (nanotubes de carbone), et leur taille permet de nombreuses applications, notamment dans le corps humain, grâce à des NPs d'oxyde de fer fonctionnalisées par des dendrimères (amélioration de contraste en IRM,⁴ ciblage de cellules cancéreuses,⁴ agent de transport de médicaments,⁵ etc.), ou encore comme additifs dans certaines peintures pour protéger les voitures et autres bâtiments qui en sont enduits, et même pour rendre des textiles hydrophobes et oléophobes.⁶

La synthèse et l'utilisation des NPs ont été l'objet de travaux innombrables, que ce soit des NPs organiques⁷ ou inorganiques.⁸ Si les premières présentent essentiellement des applications dans la libération d'agents biologiques dans le corps humain, les dernières constituent le gros de la recherche dans le domaine, puisque les applications possibles sont quasiment infinies (enregistrement magnétique, catalyse, libération de médicaments et agents antibactériens, agents de contraste en IRM, produits cosmétiques, dispositifs électroniques, etc.). Il existe des NPs pour presque tous les éléments du tableau périodique: on en trouve constituées de métal pur, d'autres faites d'alliages de métaux, d'oxydes métalliques, de pnictogénures (nitrides, phosphures, arséniures) et de chalcogénures (sulfures, sélénures, tellures) de métaux, ou encore de lanthanides, d'actinides ou de leurs oxydes.

Les NPs peuvent prendre des formes extrêmement variées, allant de la sphère à l'oursin ou la fleur, en passant par le cube, le fil, ou encore le bâtonnet. On sait même faire de nos jours, des NPs creuses, ou cœur-coquille (**Figure 1**), présentant un cœur fait d'un matériau, et une coquille faite d'un autre matériau, ou de l'oxyde du premier.

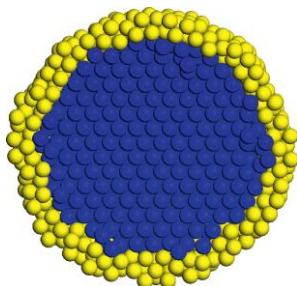


Figure 1. Représentation schématique d'une nanoparticule cœur-coquille. Le cœur de titane est enrobé d'aluminium.⁹

A l'origine, les NPs, bien qu'inconnues en tant que telles, étaient utilisées pour des revêtements de céramiques, et ce dès l'antiquité (Grèce, Rome, Mésopotamie, Moyen-Orient, etc.). Plus tard, dans ses travaux de 1857,¹⁰ Faraday fut le premier à parler scientifiquement des NPs, expliquant ses expériences sur l'or: il observa les propriétés optiques et électriques de feuillets d'or nanométriques. Et c'est finalement aux XX^e et XXI^e siècles que ce sujet a pris toute son ampleur.

Toutes ces propriétés attrayantes ont fait des NPs un sujet de recherche très en vogue ces deux dernières décennies, comme en atteste la **Figure 2**. Cependant, les phosphures de métaux, encore relativement peu étudiés, constituent un sujet en pleine expansion, car leurs caractéristiques particulières en font des candidats de choix pour un certain nombre d'applications. Il faut noter que des références sur les NPs existaient déjà depuis les années 1930, mais elles étaient alors nommées « particules ultrafines » (PUF). Ce n'est que dans les années 1990 que le terme nanoparticule est devenu prépondérant, et que le nombre de publications sur les NPs a dépassé celui sur les PUF.

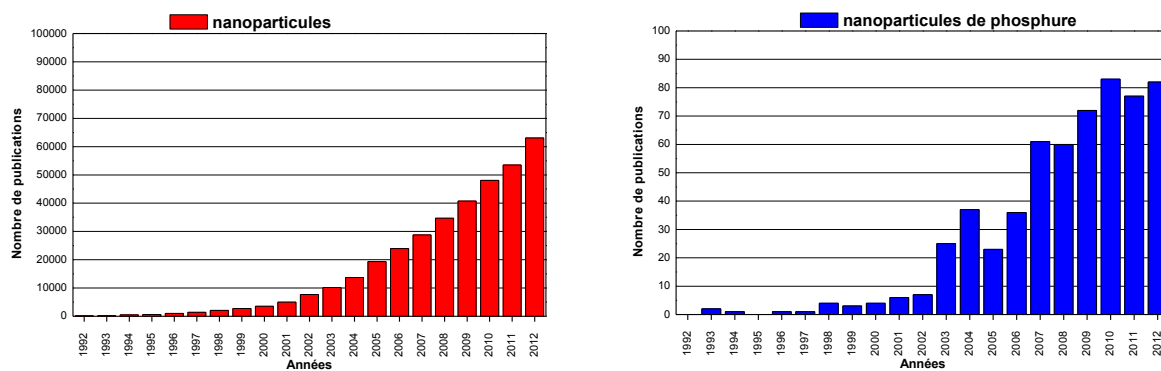


Figure 2. Variation du nombre de publications portant sur les nanoparticules au cours des 20 dernières années (données Sci-Finder).¹¹

1.2. Quelques méthodes de synthèse

De nombreuses voies sont possibles pour la synthèse de nanoparticules, selon l'approche envisagée. En effet, on peut distinguer la voie physique, aussi appelée approche « top down », de la voie chimique, ou approche « bottom up ». Ainsi, pour la voie physique, on part d'objets macroscopiques, que l'on divise pour obtenir des objets plus petits (moulin à billes, lithographie, ablation laser, sputtering, croissance épitaxiale, etc.), tandis que pour la voie chimique, on utilise des précurseurs moléculaires, qui en s'assemblant, forment des édifices plus grands (CVD, décomposition thermique, co-précipitation, réduction d'oxydes, technique sol-gel, auto-assemblage supramoléculaire, etc.).

Nous présentons ici brièvement quelques méthodes chimiques. Cette liste n'a pas vocation à être exhaustive.

L'utilisation de microémulsions a permis d'obtenir divers types de NPs. Ce procédé, qui consiste à former des micelles par un mélange d'eau, de tensioactif, d'un éventuel cotensioactif, et d'huile, a permis d'obtenir des NPs d'or¹² et d'argent¹³ par exemple, en mélangeant deux microémulsions différentes, chacune contenant les réactifs nécessaires.

Une autre technique pour obtenir des NPs consiste en la décomposition thermique de complexes métal-surfactant dans un solvant à haut point d'ébullition, ou d'un complexe organométallique. Par exemple, la décomposition de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence d'acide oléique et de triphénylphosphine à 220 °C permet d'obtenir des NPs de cobalt,¹⁴ tandis que des NPs d'oxydes de fer (magnétite et maghémite) ont été obtenues par décomposition d'oléate de fer dans des solvants à haut point d'ébullition.¹⁵

Les synthèses hydrothermales et solvothermales comptent parmi les moyens les plus utilisés pour synthétiser des NPs. Toutes sortes de NPs ont pu être obtenues par cette voie. Cette technique à relativement haute température et haute pression permet d'obtenir des nanomatériaux dans des conditions bien plus abordables que lors de réactions à l'état solide, tout en jouant sur des paramètres (pH, solubilité, tensioactif, temps de réaction, etc.) pour modifier les formes des nano-objets.

Une autre méthode très commune est la synthèse sol-gel. Principalement employée pour la synthèse d'oxydes, cette technique met en œuvre des étapes d'hydrolyse, puis de condensation/polymérisation pour former un réseau tridimensionnel appelé "gel". Un traitement thermique est ensuite nécessaire pour obtenir les NPs. On peut noter la synthèse de NPs de TiO_2 ,¹⁶ et de CeO_2 ¹⁷ par cette méthode.

Peut-être moins répandue, la méthode par transfert de phase consiste à transférer une espèce d'une phase polaire (eau) à une phase non-polaire (solvant organique), ou l'inverse, pour ensuite effectuer d'autres traitements (comme une réduction), qui n'auraient pas eu intérêt à être faits dans la phase polaire. Par exemple, le transfert d'ions chloraurates dans le toluène à l'aide de l'agent bromure

de tetraoctylammonium, puis la réduction de ceux-ci par NaBH_4 ont permis d'obtenir des NPs d'or recouvertes de dodécane-thiols.¹⁸

Un moyen efficace de fabriquer des NPs a été développé assez récemment en utilisant un traitement thermique par micro-ondes. L'élévation de température rapide provoquée au sein du milieu réactionnel permet la décomposition rapide du précurseur, ce qui crée une solution supersaturée, et favorise la nucléation et la croissance de NPs dans le milieu. Des NPs d'or ont ainsi pu être obtenues à partir de HAuCl_4 dans HCl , en présence d'oléylamine et d'acide oléique.¹⁹

Au cours des six dernières années, l'utilisation de liquides ioniques comme solvants pour des réactions de synthèse de NPs a été relativement fructueuse. Leur recyclage écologique potentiel, au contraire des solvants toxiques usuels, leur stabilité thermique, et la possibilité de s'affranchir de l'eau, en font des candidats plutôt intéressants. Ainsi, la synthèse de NPs de Rh et Ir a été réalisée dans le liquide ionique 1-*n*-butyl-3-méthylimidazolium-hexafluorophosphate ($[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$) en présence de H_2 , par réduction des précurseurs respectifs.²⁰

Il existe plusieurs autres méthodes pour fabriquer des NPs inorganiques, comme les synthèses par réduction électrochimique de métaux, ou encore des synthèses photochimiques: par décomposition de précurseurs, induite par des radiations énergétiques.

2. Les phosphures de métaux²¹

2.1. Généralités et historique^{22,23}

Les phosphures présentent plus de 170 phases binaires, et peuvent avoir des stœchiométries très variées, étant tantôt plus riches en métal, tantôt plus riches en phosphore, comme en atteste la **Figure 3**.²³

| | | | | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Li ₃ P | Be ₃ P ₂ | | | | | | | | B ₁₃ P ₂ |
| LiP ₅ | BeP ₂ | | | | | | | | BP |
| LiP ₇ | | | | | | | | | AlP |
| Na ₃ P | | | | | | | | | GaP |
| Na ₂ P ₅ | | | | | | | | | InP |
| Na ₃ P ₁₁ | | | | | | | | | |
| K ₂ P ₅ | Ca ₃ P ₂ | ScP | Ti ₃ P | V ₃ P | Cr ₃ P | Mn ₃ P | Fe ₃ P | Co ₂ P | Ni ₃ P |
| KP ₁₅ | CaP | | Ti ₅ P ₃ | VP | CrP | Mn ₂ P | Fe ₂ P | CoP | Ni ₅ P ₂ |
| K ₄ P ₆ | CaP ₃ | | Ti ₄ P ₃ | VP ₂ | CrP ₄ | MnP | FeP | CoP ₃ | Ni ₁₂ P ₅ |
| K ₃ P ₇ | | | TiP | VP ₄ | Cr ₁₂ P ₇ | MnP ₄ | FeP ₂ | | Ni ₂ P |
| KP | | | TiP ₂ | V ₄ P ₃ | CrP ₂ | | FeP ₄ | | Ni ₅ P ₄ |
| | | | | V ₄ P ₇ | | | | | NiP |
| | | | | V ₁₂ P ₇ | | | | | NiP ₂ |
| RbP | | | | V ₂ P | | | | | NiP ₃ |
| Rb ₂ P ₅ | SrP | YP | ZrP | Nb ₃ P | Mo ₃ P | | Ru ₂ P | Rh ₂ P | Pd ₃ P |
| Rb ₄ P ₆ | Sr ₃ P ₁₄ | | ZrP ₂ | Nb ₅ P ₃ | Mo ₄ P ₃ | | RuP | Rh ₄ P ₃ | Pd ₇ P ₃ |
| RbP ₇ | SrP ₃ | | Zr ₁₄ P ₉ | Nb ₆ P ₅ | MoP | Re ₂ P ₅ | RuP ₂ | RhP ₂ | PdP ₂ |
| | | | | NbP | MoP ₂ | Re ₆ P ₁₇ | RuP ₄ | RhP ₃ | PdP ₃ |
| | | | | Nb ₂ P ₅ | MoP ₄ | Re ₆ P ₁₃ | | | Pd ₆ P |
| | | | | NbP ₂ | | ReP ₃ | | | |
| CsP | Ba ₃ P ₄ | | | | | | | | |
| CsP ₇ | Ba ₃ P ₂ | LaP | Hf ₂ P | Ta ₂ P | W ₃ P | Re ₂ P | OsP ₂ | Ir ₂ P | Pt ₅ P ₂ |
| Cs ₃ P ₁₁ | BaP ₃ | LaP ₅ | Hf ₃ P ₂ | TaP | WP | Re ₃ P ₄ | OsP ₄ | IrP ₂ | PtP ₂ |
| | Ba ₃ P ₁₄ | | HfP | TaP ₂ | WP ₂ | ReP | | IrP ₃ | |
| TlP ₅ | BaP ₁₀ | | HfP ₂ | Ta ₅ P ₃ | | ReP ₄ | Zn ₃ P ₂ | SiP | Sn ₄ P ₅ |
| LaP | CeP | PrP | NdP | | SmP | Cu ₃ P | ZnP ₂ | SiP ₂ | SnP |
| LaP ₇ | CeP ₂ | PrP ₂ | | | GdP | Cu ₂ P ₇ | Cd ₃ P ₂ | | SnP ₃ |
| | | | | | TbP | CuP ₂ | Cd ₆ P ₇ | GeP | |
| ThP | | UP | Np ₃ P ₄ | PuP | DyP | Ag ₃ P ₁₁ | CdP ₂ | GeP ₃ | |
| Th ₃ P ₄ | | U ₃ P ₄ | | | HoP | AgP ₂ | CdP ₄ | GeP ₅ | |
| Th ₂ P ₁₁ | | UP ₂ | | | ErP | Au ₂ P ₃ | Cd ₇ P ₁₀ | | |

Figure 3. Composition des phosphures les mieux caractérisés.²³

Les phosphures de métaux sont des alliages métal-phosphore de formule générale M_xP_y . Ce sont des composés exclusivement de synthèse, on n'en trouve pas à l'état naturel. Il en existe pour presque tous les métaux du tableau des éléments (**Figure 3**), qu'ils soient alcalins (K_3P_7 , Cs_3P_{11} , etc.), alcalino-terreux (Mg_3P_2 , CaP , SrP , etc.), de transition (Ti_3P , MnP , Fe_2P , CoP , Ni_2P , Cu_3P , etc.), ou encore pour les éléments des blocs p (BP , AlP , GaP , InP , etc.) et f (LaP_5 , PrP_2 , UP_2 , etc.). En général, plusieurs stœchiométries stables sont possibles pour un élément donné (Ni_3P , Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 , etc.), même si l'on connaît des exceptions comme le phosphure d'aluminium, qui ne se trouve que sous la forme AlP . On peut même former des alliages ternaires ($MoIrP$, $SrOs_2P_2$, $La_7Pd_{17}P_{12}$, etc.), ce qui élargit encore le panel de possibilités de nouveaux matériaux.

Historiquement, les premiers phosphures de métaux furent synthétisés par Bertrand Pelletier, pharmacien à Paris au XVIII^e siècle. Il obtint plusieurs alliages, par combinaison de phosphore blanc et de métal fondu, et il a pu déterminer le rapport métal/phosphore par pesée.²⁴ Il a pu ensuite faire un certain nombre d'observations et de mesures sur ces matériaux, pour déterminer leur aspect, leur dureté, et leur point de fusion, qui diffèrent tous de ceux des métaux purs correspondants. A cette époque, aucune application ne fut développée, il a fallu attendre près d'un siècle pour en voir apparaître.

Si de nouvelles phases ont été découvertes au cours du XX^e siècle, notamment grâce aux avancées technologiques (de la cristallographie en particulier), ce n'est qu'à partir des années 1960 que les applications industrielles virent le jour. En effet, il s'avère que bon nombre de phosphures de métaux sont des semi-conducteurs. Et ce sont les phosphures de gallium (GaP) et d'indium (InP) qui furent en premier étudiés et utilisés industriellement (**Figure 4**). On les trouve dès lors dans la fabrication de diodes, ou en films minces multicouches intercalés $InP/InGaAs$, dans la fabrication de transistors bipolaires à hétérojonctions.²⁵

Dans les années 1980, les premières nanoparticules de phosphures furent synthétisées: phosphure de cadmium (Cd_3P_2), de zinc (Zn_3P_2), d'aluminium (AlP), et bien sûr de gallium (GaP) et d'indium (InP).²⁶ Leurs propriétés d'émission à une longueur d'onde en fonction de l'épaisseur de la couche offrent des possibilités d'applications dans des dispositifs d'optique et d'optoélectronique.²⁷

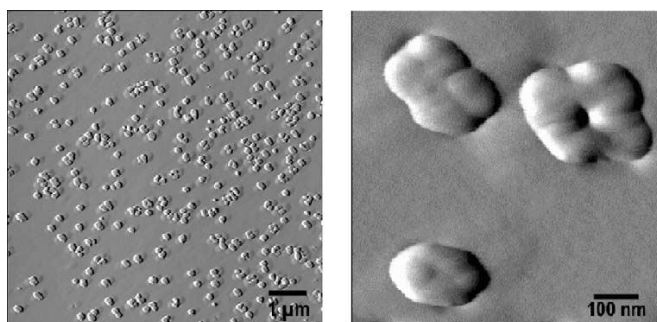


Figure 4. « Quantum dots » de InP déposés sur un substrat de GaP .²⁷

Ainsi, la seconde moitié du XXe siècle a été marquée par le monopole d'une famille restreinte de phosphures semi-conducteurs. Cependant, une diversification s'est opérée au début des années 2000, avec l'avènement des phosphures en catalyse, notamment dans l'hydrotraitement des pétroles. Bien que les premières expériences de ce type aient eu lieu en 1958 avec la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène, catalysée par de la poudre de Ni₂P,²⁸ il faut attendre la fin des années 1990 pour voir des NPs utilisées en catalyse. Par exemple, des NPs amorphes de Co-P et Ni-P déposées sur substrat de silice ont été testées pour l'hydrogénation du styrène.²⁹ Plus tard, des techniques de caractérisation de surface telle que la spectrométrie de photoélectrons par rayons X (XPS), ont permis la compréhension plus poussée des alliages métal-phosphore. Plusieurs groupes ont mis en évidence une délocalisation d'une partie de la densité électronique du Ni vers le P dans les alliages Ni-P, lorsque l'alliage contient plus de 25% de P.³⁰ Progressivement, l'éventail d'éléments étudiés (Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Pd) s'est élargi, et les substrats hydrogénés aussi (nitrobenzène, furfural, cyclopentadiène).³¹ De plus, la découverte de la résistance des NPs cristallisées (au contraire des phosphures amorphes)³⁰ à l'empoisonnement au soufre grâce à un taux de phosphore suffisant, ouvrit la voie vers de nouvelles réactions, et plus particulièrement l'hydrotraitement des pétroles. Ce type de réaction vise à débarrasser certaines molécules organiques des éléments polluants et/ou nocifs tels que le chlore, l'oxygène, l'azote, ou le soufre, en les traitant par H₂ en présence d'un catalyseur. Le soufre, présent sous forme de thiophène, thioéthers, thiols entre autres, est une des cibles principales à l'heure actuelle. En effet, il pose deux problèmes majeurs. Premièrement, il est la cause de rejets soufrés polluants (SO_{2(g)}) des moteurs de voitures, d'avions, de centrales thermiques, et plus généralement de toute source de combustion de fuels. Deuxièmement, il désactive les catalyseurs métalliques à base de métaux (Ni, Co, Fe, etc.), mais aussi de métaux nobles (Pt, Rh, Re), qui sont communément employés à d'autres niveaux de la chaîne de raffinage. En effet, le gaz H₂S peut former des sulfures avec certains métaux. La réaction catalytique industrielle associée, appelée hydrodésulfuration (HDS), est largement étudiée, encore aujourd'hui, que ce soit par des phosphures (Ni₂P, MoP, CoP, RuP, RhP, etc.),^{32,33} ou par d'autres alliages tels que les sulfures de métaux (MoS₂),³⁴ des alliages sulfurés (Co-Mo-S/Al₂O₃, Ni-Mo-S/Al₂O₃),^{34,35} ou des alliages purement métalliques.³⁶ Certains chercheurs travaillent également sur l'hydrodésazotation (HDN),³⁷ et l'hydrodésoxygénation (HDO),³⁸ parfois couplées à l'HDS,³⁹ catalysées par des phosphures de métaux (**Figure 5**). Le dibenzothiophène (parfois alkyl-substitué) est le substrat de référence en HDS. En HDN, on rencontre souvent la quinoline, l'*o*-propylaniline, ou des pyridines alkyl-substituées. Enfin, en HDO, les substrats sont plus variés: on trouve le benzofurane, le guaiacol, des phénols, des éthers, etc.^{38a}

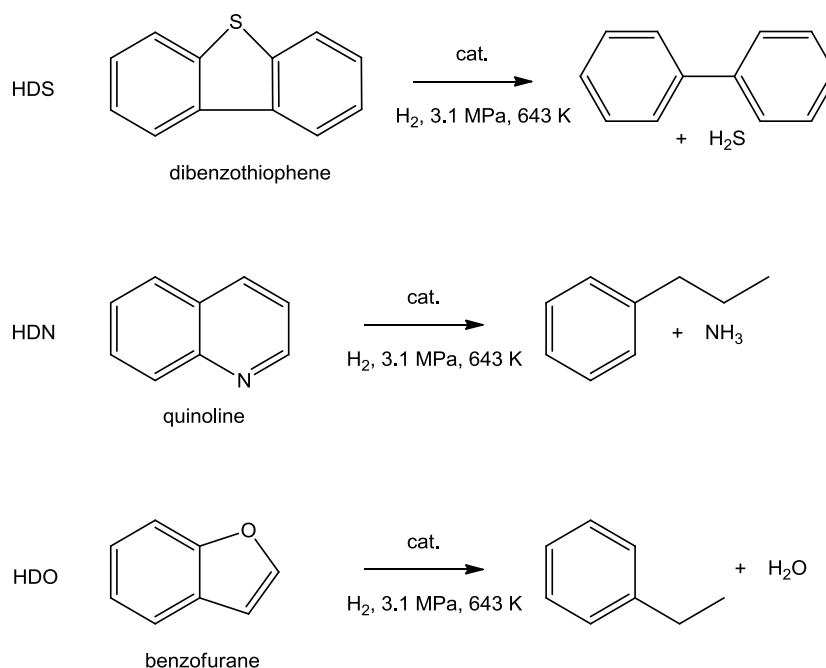


Figure 5. Réactions types pour l'HDS, l'HDN, l'HDO.

2.2. Propriétés et applications des phosphures

On peut diviser les phosphures en trois, voire quatre classes distinctes: les phosphures riches en métaux (M_xP_y où $x/y > 1$), les monophosphures (M_xP_y où $x/y = 1$), et les polyphosphures (M_xP_y où $x/y < 1$). Cette dernière catégorie englobe également les phosphures ioniques ($M_x^{n+}P_y^{m-}$), qui bien souvent sont des phosphures de métaux alcalins ou d'alcalino-terreux. En effet, le phosphore est capable de former des polyphosphures contenant des liaisons directes P-P, voire des polyanions.⁴⁰

De ces compositions chimiques découlent un certain nombre de caractéristiques et propriétés physico-chimiques. Par exemple, le **Tableau 1** montre que la densité varie en fonction de la stœchiométrie du phosphure, pour un métal donné. Typiquement, celle-ci décroît quand la teneur en P croît.

Tableau 1. Densité de quelques familles de phosphures de métal et du métal correspondant.²³

| Composé | Densité | Composé | Densité | Composé | Densité | Composé | Densité |
|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|--------------------------------|---------|
| Fe | 7,87 | Ni | 8,90 | Mo | 10,22 | Ir | 22,4 |
| Fe ₃ P | 6,92 | Ni ₃ P | 7,90 | Mo ₃ P | 9,07 | Ir ₂ P | 15,6 |
| Fe ₂ P | 6,90 | Ni ₂ P | 6,30 | MoP | 7,20 | IrP ₂ | 9,33 |
| FeP | 6,07 | NiP | 5,85 | MoP ₂ | 5,35 | Pd | 12,02 |
| FeP ₂ | 5,11 | NiP ₂ | 4,58 | MoP ₄ | 3,88 | Pd ₇ P ₃ | 9,53 |

La température de fusion est généralement comprise entre 1000 et 1800 °C pour les monophosphures ou les phosphures riches en métal (**Tableau 2**). Les polyphosphures ont plutôt

tendance à perdre des atomes de phosphore à hautes températures, et ainsi former des monophosphures, voire des phosphures riches en métal.

Tableau 2. Température de fusion de quelques phosphures de métaux.²³

| Composé | T _{fusion} (°C) | Composé | T _{fusion} (°C) | Composé | T _{fusion} (°C) | Composé | T _{fusion} (°C) |
|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------|--------------------------|
| Fe ₃ P | 1166 | Fe ₂ P | 1365 | Rh ₂ P | 1500 | TiP | 1100 |
| Cu ₃ P | 1023 | Co ₂ P | 1386 | Ca ₃ P ₂ | 1600 | AlP | 1800 |
| Pd ₃ P | 1047 | Ni ₂ P | 1110 | MnP | 1193 | GaP | 1522 |
| Ni ₃ P | 970 | Mn ₂ P | 1327 | CrP | 1800 | NbP | 1729 |
| Mn ₃ P | 1229 | Ti ₂ P | 1920 | VP | 1315 | ReP | 1204 |

Les phosphures riches en métal sont généralement d'aspect foncé (noir, gris). Ils sont denses, durs et cassants. Ils sont également insolubles dans l'eau ou les solvants organiques, et possèdent une grande stabilité chimique (aux acides dilués) et thermique. Enfin, ils ont souvent une bonne conductivité thermique et électrique. Leur structure est faite principalement de liaisons considérées covalentes entre les atomes de phosphore et de métal, et de liaisons métal-métal. Il n'y a pas de liaison P-P.

Les monophosphures sont souvent gris-noir d'aspect métallique. A l'instar de la catégorie précédente, ils sont plutôt denses, durs et cassants. La plupart sont inertes chimiquement, et résistants à l'oxydation à haute température. Les liaisons chimiques dans les structures des monophosphures sont généralement considérées comme covalentes et métalliques.

Les polyphosphures sont constitués d'atomes de phosphore polymérisés. Chaque P est lié à au moins un autre P. Ainsi, on peut trouver des fragments de type dimère P₂, chaîne P₄, cycle P₆, ou même cage de type adamantane P₁₀. Ces fragments peuvent aussi être anioniques, comme P³⁻. Ainsi, les polyphosphures ioniques sont beaucoup moins stables que les phosphures cités précédemment. Ceci est sans doute dû en partie à leur structure de type sel et au caractère ionique de leurs liaisons chimiques. Ils libèrent souvent des phosphines au contact de l'eau ou d'acides dilués.

De la structure des phosphures dépendent plusieurs propriétés, notamment électroniques et magnétiques. Les phosphures riches en métal ont souvent un comportement électronique de type métallique, tandis que les monophosphures sont plutôt semi-conducteurs (InP, GaP) et les polyphosphures sont souvent semi-conducteurs à petit band-gap, comme FeP₂.⁴¹ De même, les propriétés magnétiques diffèrent d'une classe à l'autre. Les polyphosphures sont généralement diamagnétiques: CuP₂, NiP₂, et RhP₃, par exemple.⁴² Pour les autres, particulièrement pour ceux à base d'éléments du bloc *d*, de nombreux comportements sont envisageables: MnP⁴³ et Fe₂P⁴⁴ sont ferromagnétiques, Mn₂P est antiferromagnétique,⁴⁴ Ni₂P⁴⁴ et Ir₂P⁴⁵ sont paramagnétiques, et Co₂P est paramagnétique de Pauli.⁴⁵

Les phosphures de métaux ont des propriétés physiques en commun avec les carbures et les nitrures correspondant, dans la mesure où ils sont relativement résistants à l'oxydation, la corrosion et

l'usure, comme le Ni₂P par exemple.⁴⁶ Cependant, les phosphures sont bien plus actifs en catalyse, particulièrement les phosphures riches en métal, notamment en hydrotraitement de composés issus du raffinage du pétrole: en HDS,³² grâce à leur structure et à leur résistance à la contamination au soufre, en HDN,^{37c} en HDO,^{38b} ou encore en oxydation du dihydrogène.⁴⁷ Dans l'industrie, le Cu₃P est déjà largement employé comme additif dans des alliages métalliques et pour la soudure fine.⁴⁸ Egalement GaP et InP sont beaucoup utilisés dans des dispositifs optoélectroniques ou comme hôtes pour des semi-conducteurs magnétiques.^{25,27} Certains monophosphures et une majorité de polyphosphures trouvent des applications comme anode dans les batteries au lithium: MoP₂,⁴⁹ CoP₃,⁵⁰ MnP₄,⁵¹ FeP,⁵² FeP₂,⁵³ et CuP₂,⁵⁴ pour ne citer qu'eux.

2.3. Quelques synthèses de phosphures de métaux³³

On peut distinguer un certain nombre de voies de synthèses pour les phosphures. Elles sont présentées dans le **Tableau 3**. La plus commune est la combinaison d'éléments, qui peut se faire en ampoule scellée et à haute température, ou par fusion d'arc électrique. La synthèse par réduction des phosphates est très utilisée pour préparer des catalyseurs supportés sur des matrices.

Tableau 3. Synthèses de phosphures.^{32a}

| Méthode | Réaction |
|--|--|
| Combinaison d'éléments en poudres | $M^0 + xP^0(\text{rouge}) \rightarrow MP_x$ |
| Métathèse à l'état solide | $MCl_x + Na_3P \rightarrow MP + NaCl$ |
| Réaction avec une phosphine | $MCl_x + PH_3 \rightarrow MP + HCl + H_2$ |
| Décomposition de complexes organométalliques | $TiCl_4(PH_2C_6H_{11})_2 \rightarrow TiP + PH_3 + HCl + C_6H_{10}$ |
| Electrolyse de sels fondus | $MO_x + NaPO_y \rightarrow MP + Na_2O$ |
| Réduction de phosphates | $MPO_x + H_2 \rightarrow MP + xH_2O$ |

Cependant, avec les méthodes sus-citées, on n'est pas assuré de former des nanomatériaux dans toutes ces conditions. Nous allons donc voir quelques méthodes qui assurent l'obtention de NPs, qu'elles soient libres, ou supportées dans une matrice inorganique.

2.3.1. Nanoparticules libres

Les premières synthèses utilisées pour former des phosphures de métaux ont été les synthèses solvothermales et organothermales. Qian *et al.* firent réagir des sels de métaux de transition avec Na₃P dans le benzène ou le toluène pour former des phosphures nanométriques de CoP/Co₂P,⁵⁵ Ni₂P,^{48,56,57} FeP⁵⁸ ayant une polydispersité plutôt large. Cu₃P^{56,57} a également pu être obtenu. L'ajout de tensioactifs pour contrôler la taille et la forme des NPs a permis plus tard d'obtenir par exemple des nanostructures dendritiques de Ni₂P⁵⁹ ou des nanobâtonnets de Co₂P.⁶⁰

Brock *et al.* ont pu synthétiser des nanocristaux de MnP, FeP et CoP⁶¹ en développant une voie organométallique dérivée d'une méthode déjà existante. Cette méthode implique un sel de métal et une tris(triméthylsilyl)phosphine dans un solvant à haut point d'ébullition comme la trioctylphosphine (TOP).⁶² Elle a surtout été appliquée pour les phosphures d'indium et de gallium. En ce qui concerne la méthode de Brock, typiquement, la réaction de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ avec $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ dans l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et un tensioactif permet d'obtenir des nanosphères de MnP stabilisées et de taille contrôlée. Ce procédé est également applicable aux NPs de FeP et CoP. Une autre méthode originale a été développée par Hyeon *et al.* pour synthétiser plusieurs phosphures de métaux. Cela consiste à décomposer thermiquement un complexe métal-phosphine injecté en continu dans le milieu réactionnel.^{63,64} Le complexe métal-phosphine est formé à partir du complexe carbonyle, acétylacétonate ou métallocène correspondant, et la TOP. De cette manière, des nanobâtonnets de taille contrôlée de MnP, FeP, Co_2P et Ni_2P ont été formés. La méthode reportée la plus récente consiste à former des NPs métalliques *in situ* comme intermédiaire, et à les faire réagir avec une quantité précise de TOP pour former les phosphures désirés, grâce à un effet Kirkendall à l'échelle nanométrique (diffusion de phosphore dans le métal, et *vice versa*). Des nanocristaux ou des nanosphères creuses de Ni_2P ⁶⁵ ont été obtenus de cette manière, grâce à la différence de vitesse de diffusion entre les atomes de métal et de phosphore. De même, une famille de phosphures de métaux de transitions peu accessibles par les synthèses connues précédemment a été synthétisée par Schaak *et al.*: PtP_2 , Rh_2P , Au_2P_3 , Pd_5P_2 et PdP_2 .⁶⁶ Le même groupe de recherche, en utilisant le même mécanisme, s'est penché sur la synthèse de nanocristaux de Rh_2P ayant des formes très diverses (cubes, triangles, multipodes)⁶⁷ ou encore la synthèse de phosphures de métaux à différentes échelles: NPs, matériaux massifs, couches minces, et feuillets.⁶⁸ On peut également noter les travaux de Robinson et son équipe sur une étude détaillée des étapes de transitions de NPs de $\epsilon\text{-Co}$ à Co_2P , et à CoP, par diffusion progressive des atomes de phosphore et cobalt.⁶⁹ La réaction des NPs de $\epsilon\text{-Co}$ avec la TOP mène à la formation de NPs de Co enrobées d'une phase Co-P amorphe. Une fois le stade du Co_2P atteint, par diffusion du phosphore vers le cœur des NPs, le processus s'inverse, et c'est le cobalt qui migre vers l'extérieur des NPs, jusqu'à obtention de CoP.

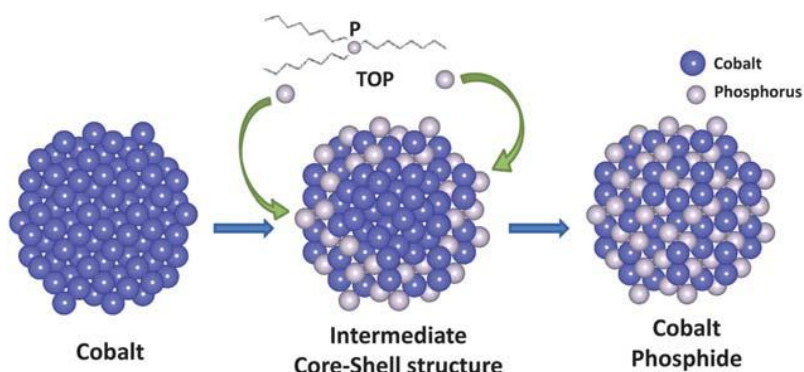


Figure 6. Schéma de l'évolution des NPs de $\epsilon\text{-Co}$ en phosphure de cobalt.⁶⁹

Dans toutes ces synthèses, les NPs sont enrobées de tensioactifs pour limiter leur croissance, contrôler leur taille, et également les rendre solubles dans divers solvants organiques. En revanche, la faible accessibilité des sites les plus actifs rend ces NPs de moins bons candidats pour des applications en catalyse hétérogène. C'est pour cette raison que nombre de phosphures ont été synthétisés sur des matrices inorganiques, comme nous le verrons au paragraphe suivant.

2.3.2. Nanoparticules supportées

Essentiellement à des fins catalytiques, des phosphures nanométriques supportés ont été synthétisés par plusieurs équipes de recherche à travers le monde. Deux méthodes sont à distinguer. La première consiste à imprégner le support (le plus souvent en alumine ou en silice) avec des sels de métaux (phosphates, phosphites principalement), puis à effectuer un traitement thermique sous atmosphère réductrice.^{37c,70} Ainsi, Ni₂P, CoP, Fe₂P, MoP et WP, les phosphures les plus communs utilisés en catalyse, ont pu être obtenus. L'autre voie possible est une voie organométallique. Typiquement, un précurseur organométallique contenant à la fois le métal et le phosphore est ancré à la surface ou dans la porosité du support par liaisons covalentes. Le composite ainsi obtenu est ensuite traité thermiquement dans un four sous atmosphère réductrice (H₂), ce qui donne des NPs encapsulées dans les pores. Lukehart *et al.* ont préparé ce type de composite en fixant chimiquement des complexes de plusieurs métaux de transition dans un xérogel de silice. Ainsi, des NPs de Fe₂P, RuP, Co₂P, Rh₂P, Ni₂P, Pd₄P₂, et PtP₂ ont pu être synthétisées.⁷¹ Dans le même esprit, notre groupe a publié la synthèse de NPs de phosphure de cobalt dans les pores de la silice mésoporeuse organisée (SMO) de type SBA-15. Pour ce faire, la silice a été fonctionnalisée par le ligand silylé (Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃, puis mise en réaction avec le cluster [Co₄(CO)₁₀(HN(PPh₂)₂)]. La décomposition thermique de l'entité ainsi formée dans les pores de la silice a donné des NPs confinées.⁷²

2.4. Le cas du phosphure de cobalt Co₂P

Le système binaire Co-P présente 3 phases stables acceptées par la communauté scientifique: une phase riche en phosphore (CoP₃), une phase équimolaire (CoP) et une phase riche en cobalt (Co₂P). Il existe également des phases moins stables telle que CoP₂, qui a été isolée comme précipité lors de la synthèse d'InP dopé au Co et identifiée par diffraction des rayons X sur poudre.⁷³ Il est fait mention de son instabilité, en donnant pour preuve que la vaporisation de CoP₃ donne directement du CoP, sans passer par un intermédiaire CoP₂. Il a d'ailleurs été trouvé du CoP et du InP dans la poudre de CoP₂ en question. Une autre phase identifiée mais peu étudiée est Co₄P, qui lorsqu'elle se trouve sous forme amorphe, est ferromagnétique.⁷⁴

Des travaux ont été publiés aux XIX et XXe siècles, rapportant l'existence de certaines phases phosphure de cobalt. On peut par exemple citer Co_3P_2 (décrit par Rose en 1827),⁷⁵ Co_4P_3 (décrit dès 1828, discrédité quelques décennies plus tard) et Co_2P_3 (étudié par Granger en 1896).⁷⁶ Ceux-ci semblent cependant ne pas avoir été retenus dans les années qui ont suivi et aucun travail récent n'en fait mention.

Des études thermodynamiques, bien que peu nombreuses et incomplètes, ont permis de proposer une ébauche de diagramme de phase pour le système Co-P (**Figure 7**).⁷⁷ On n'y retrouve que deux phases: Co_2P et CoP . On peut noter que la fenêtre d'existence du Co_2P est très petite, ce qui montre à quel point il peut être difficile de l'obtenir pur. Il en est de même pour CoP .

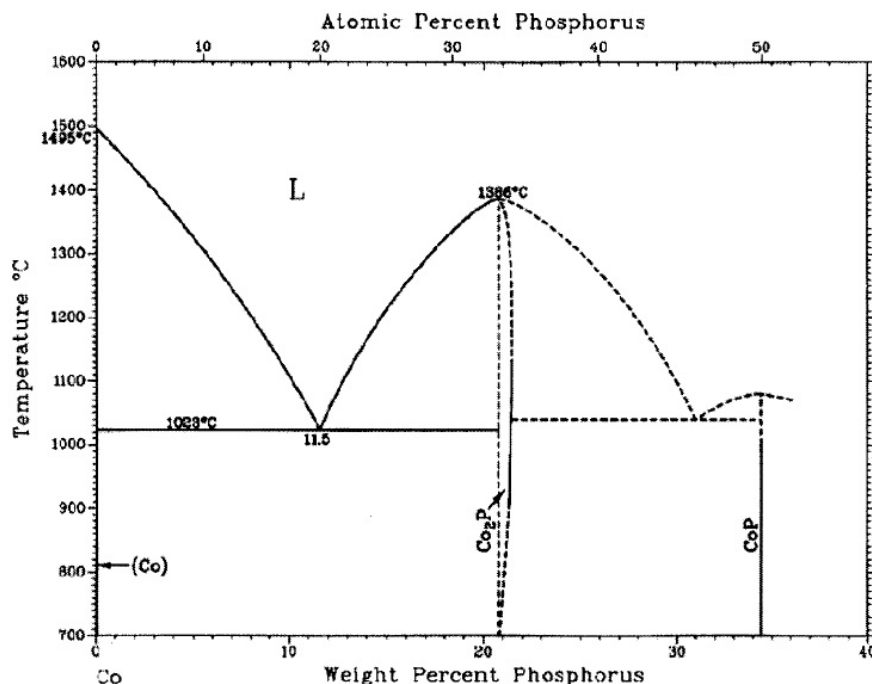


Figure 7. Diagramme de phase Co-P pour des valeurs de Co comprises entre 0 et 50 % atomique.⁷⁷

2.4.1. Structure

La découverte des rayons X par Röntgen en 1895, puis la détermination de leur longueur d'onde par Laue en 1912, ont permis le développement d'une technique de caractérisation primordiale en science des matériaux: la diffraction de rayons X, incontournable pour résoudre les structures cristallines.

A l'origine, la structure de Co_2P a été proposée par Nowotny en 1947.⁷⁸ Zhdanov et Glagoleva ont également travaillé sur sa structure, mais leurs travaux,⁷⁹ publiés en russe, ne sont pas facilement accessibles. Affinée à partir de données sur poudre uniquement, cette structure s'est avérée inexacte. Rundqvist (1960) quant à lui, a pu utiliser des monocristaux pour résoudre la structure du Co_2P plus précisément.⁸⁰ En 2001, Skála et Drábek⁸¹ ont résolu cette structure *ab initio*, à partir de mesures sur poudre, confirmant et affinant les données de Rundqvist.

Cependant, certains travaux font état de cycles d'hystérèses relativement prononcés, le champ coercitif H_c pouvant aller jusqu'à 2800 Oe dans le cas de réseaux de nanofils de CoP de 20 nm de diamètre.⁸⁶

En ce qui concerne le Co₂P, les auteurs rapportent une valeur de susceptibilité à température ambiante de $4,43 \times 10^{-6} \text{ emu.g}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$ pour un comportement de type paramagnétique de Pauli pour le matériau massif. Cependant, plusieurs études de Co₂P nanostructuré ont révélé que celui-ci peut également être paramagnétique, même si les résultats ne sont pas unanimes quant aux valeurs obtenues. Ainsi, on peut noter l'étude de nanotubes creux de $1 \times 3-7 \mu\text{m}$ et de nanosphères creuses de $1 \mu\text{m}$ de diamètre,⁸⁷ qui s'avèrent être paramagnétiques jusqu'à 2 K. L'équipe de Hyeon a synthétisé des nanobâtonnets de Co₂P de $4 \times 35 \text{ nm}$,⁶⁴ qu'ils disent être uniquement paramagnétiques, et non paramagnétiques de Pauli comme le matériau à l'état massif. Le comportement suit une loi de Curie-Weiss de 200 à 380 K, avec $\theta_{CW} = -368 \text{ K}$. Une étude sur des nanofils de $5 \times 200 \text{ nm}$ a révélé une transition ferromagnétique à environ 6 K.⁸⁵ Les auteurs pensent que cela provient de résidus de cobalt métallique qu'ils ne sont pas parvenus à éliminer par lavage avec HCl dilué. Ils mesurent un champ coercitif de 1100 Oe à 2 K. Robinson *et al.* ont étudié la transition de nanoparticules de Co en Co₂P, puis en CoP par plusieurs méthodes, dont des mesures magnétiques.⁶⁹ Leurs observations sont très similaires à celles du groupe de Hyeon,⁶⁴ à savoir un paramagnétisme sans anomalie jusqu'à 2 K. Une autre équipe a synthétisé des nanobâtonnets de Co₂P à plusieurs températures, notamment 290 et 320 °C. Les nanoparticules obtenues à 290 °C sont paramagnétiques, mais celles obtenues à 320 °C présentent une légère ouverture de cycle sur le graphique $M = f(H)$ à température ambiante. Les auteurs attribuent cela à la présence de Co qui se formerait en même temps que le Co₂P, à cause d'un processus plus rapide qu'à 290 °C. Une étude plus récente sur des nano-oursins de Co₂P, présentant des aiguilles de 10 nm,⁸⁸ fait état d'une susceptibilité paramagnétique à température ambiante de $1,7 \times 10^{-5} \text{ emu.g}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$, ce qui est bien plus élevé que pour le matériau massif. Il est aussi notable sur le graphique de l'aimantation en fonction du champ appliqué qu'une contribution ferromagnétique existe, mais les auteurs ne la mentionnent pas. Ainsi, il semble que le Co₂P nanostructuré soit souvent paramagnétique, et non paramagnétique de Pauli. De plus, dans un certain nombre de cas, il semblerait que la formation d'espèces ferromagnétiques ou superparamagnétiques accompagne celle du Co₂P, et qu'il soit difficile de s'en libérer.

La structure et la composition du phosphore de cobalt Co₂P en font un candidat potentiel en catalyse hétérogène. Plusieurs réactions ont été testées, notamment en hydrotraitements de composés issus du raffinage du pétrole (cf. **Figure 5**). L'hydrodésulfurisation (HDS) du thiophène a été catalysée par du Co₂P, du CoP, ou un mélange des deux phases, supportés sur une matrice de silice de type Cab-O-Sil (200 m²/g).¹ Les meilleures activités sont observées pour CoP pur. Les deux phases présentent une très bonne résistance à la pollution au soufre, et donc restent actifs longtemps, mais le CoP a apparemment une densité de sites actifs plus importante que le Co₂P. Toujours en HDS, un autre groupe a testé la réactivité du Co₂P supporté sur une matrice inorganique, mais en choisissant le dibenzothiophène comme substrat, car il est plus difficile à traiter que le thiophène.⁸⁹ Les matrices

employées sont la silice mésoporeuse MCM-41, son analogue dopé au zirconium (Zr-MCM-41), une silice commerciale de type Cab-O-Sil, et de l'alumine (γ -Al₂O₃). Le but était clairement d'examiner l'influence du support sur la formation de la phase CoP ou Co₂P, ainsi que sur l'activité en catalyse. Le CoP semble être favorisé dans la majorité des cas, sauf pour l'alumine, où l'on n'observe que du Co₂P. Encore une fois, le CoP a montré des activités et des durées de vie supérieures au Co₂P. Il semblerait donc que l'HDS ne soit pas le type de réaction qui profite le plus du Co₂P. D'autres travaux ont été effectués pour tester l'activité du phosphore de dicobalt en hydrodésazotation (HDN). Les phosphures suivants ont été testés dans les mêmes conditions, pour l'HDN de l'*o*-propylaniline: Co₂P, Ni₂P, MoP, WP, CoMoP, NiMoP non supportés.^{37b} Tous les catalyseurs sont actifs, avec des activités similaires aux sulfures correspondants, qui sont les références en la matière. Cependant, encore une fois, le Co₂P a l'activité la plus faible, et les phosphures de tungstène WP et de molybdène MoP donnent les meilleurs résultats. La même équipe a testé des catalyseurs similaires, mais supportés sur silice pour l'HDN de l'*o*-méthylaniline: Co₂P/SiO₂, MoP/SiO₂, WP/SiO₂, CoMoP/SiO₂, et NiMoP/SiO₂.^{37c} Encore une fois, MoP a la meilleure activité, mais Co₂P donne tout de même des résultats plus encourageants que le très utilisé NiMo/Al₂O₃ auquel ils ont été comparés. Enfin, une troisième réaction d'hydrotraitement a été testée pour le Co₂P: l'hydrodésoxygénation (HDO). Les phosphures suivants ont été utilisés pour catalyser l'HDO du guaiacol:³⁸ Ni₂P/SiO₂, Fe₂P/SiO₂, MoP/SiO₂, Co₂P/SiO₂ et WP/SiO₂. Les composés les plus actifs ne sont pas les mêmes que pour l'HDN et l'HDS, à l'exception du phosphore de nickel, qui présente des résultats exceptionnels pour toutes les réactions mentionnées: Ni₂P > Co₂P > Fe₂P, WP, MoP. On remarque donc que pour une fois, le Co₂P présente la seconde meilleure activité, devancé seulement par le Ni₂P. A l'heure actuelle, peu de travaux ont été effectués sur le Co₂P pour ces réactions de catalyse, mais il semble que l'HDO soit une application à approfondir.

2.4.3. Synthèses

A l'origine, le phosphore de cobalt Co₂P a été synthétisé dans des conditions relativement contraignantes: matériaux précurseurs très réactifs, hautes températures, et pressions réduites. Par exemple, Granger⁷⁶ l'a obtenu en chauffant du cobalt au rouge, dans des vapeurs d'halogénures de phosphore (PCl₃, PBr₃, ou PI₃). Maronneau⁸² a pu le synthétiser aussi, en fondant à l'arc électrique de la limaille de cobalt et de phosphore de cuivre (dans des proportions 1:10), et en lavant l'excès avec HNO₃. Schemtschuschny et Schepeleff,⁹⁰ de leur côté, ont chauffé des boulettes de limaille de Co et de P sous une couche de chlorure de baryum.

Ainsi, J. L. Haughton (1927)⁹¹ et G. Hägg (1929)⁹² ont proposé une synthèse de Co₂P, mise en œuvre notamment par Nowotny (1947),⁷⁸ Rundqvist (1960),⁸⁰ puis par Skála et Drábek (2001).⁸¹ Typiquement, cela consiste à mélanger du cobalt pur et du phosphore rouge en phase liquide. Cela implique évidemment de faire fondre les matériaux (bâtonnets de cobalt et pastilles de phosphore rouge) dans une chambre scellée sous atmosphère d'argon, à des températures supérieures à 850 °C et

sous pression réduite, pour des durées allant jusqu'à plusieurs jours. Différents rapports Co/P ont été testés (entre 5 et 35% de P), et des stœchiométries entre $\text{Co}_{2,07}\text{P}$ et $\text{Co}_{1,87}\text{P}$ ont été obtenues, pour des températures supérieures à 1000 °C.⁷⁸

Par la suite, avec le développement de nouvelles techniques de synthèses, et notamment la synthèse solvothermale, les NPs sont devenues un enjeu majeur en recherche sur les nouveaux matériaux. Composition chimique, taille, forme, polydispersité, agrégation sont autant de paramètres sur lesquels on peut jouer pour obtenir les propriétés chimiques et physiques désirées.

Les premières synthèses de Co_2P nanométriques publiées depuis le second souffle des phosphures sont des synthèses solvothermales: hydrothermales principalement, ou organothermales, en utilisant le benzène ou l'éthylènediamine comme solvant au lieu de l'eau. Une liste des conditions utilisées (réactifs, solvant, température, etc.) est donnée dans le **Tableau 4**.

Tableau 4. Liste des synthèses solvothermales de Co_2P avec les conditions expérimentales.

| Morphologie | Réactifs | Solvant | Temp. | Réacteur | Commentaires | Réf. |
|-------------------------------------|---|--|---------------|-----------|--|------|
| nanocristaux | CoCl_2 anhydre + Na_3P | benzène | 150 °C | autoclave | un mélange de phases Co_2P et CoP | 55 |
| nanocristaux | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + P jaune | EDA | 80-140 °C | autoclave | EDA complexe les ions Co^{2+} et les rend accessibles pour P | 57 |
| nanobâtonnets | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + P jaune | H_2O + NH_3 | 220 °C | autoclave | morphologie originale sans utiliser de surfactant | 60 |
| nanosphères / nanotubes creux | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + P jaune | EtOH absolu | 220 °C | autoclave | formation de bulles de C_2H_4 et PH_3 <i>in situ</i> , agrégation de NPs autour, croissance des sphères, puis de tubes | 87 |
| nanobâtonnets / nanofleurs | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + P jaune + PAM | H_2O | 190 °C | autoclave | template polymère pour contrôler la morphologie | 93 |
| nanobâtonnets | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + polyvinyl- pyrrolidone + P blanc + NaH_2PO_2 | H_2O | 180 °C | autoclave | template polymère pour contrôler la morphologie ; hypophosphite de sodium comme source de P | 94 |
| nanocristaux- oursin | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + SDBS + $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + P blanc | H_2O + EtOH absolu | 160 °C | autoclave | template polymère pour contrôler la morphologie ; acétate de sodium pour ajuster le pH | 95 |
| nanoparticules | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + P rouge | H_2O | 180-220 °C | autoclave | P rouge moins dangereux à manipuler que P blanc/jaune | 96 |

PAM = polyacrylamide ; SDBS = dodécylbenzènesulfonate de sodium ; EDA = éthylènediamine

Une autre méthode de synthèse, également apparue au début des années 2000, consiste à utiliser une trialkylphosphine comme source de phosphore. Ce peut être un solvant: la trioctylphosphine (TOP), l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), ou simplement la triphénylphosphine (PPh_3). Un descriptif complet est donné dans le **Tableau 5**. Le contrôle de la morphologie et de la pureté de la phase est assuré par les quantités de réactifs. Toutes les expériences doivent se faire sous atmosphère contrôlée (tubes de Schlenk ou boîte à gants).

Tableau 5. Liste des synthèses (et conditions expérimentales) de Co₂P utilisant une trialkylphosphine comme source de phosphore.

| Morphologie | Réactifs | Solvant | Temp. | Commentaires | Réf. |
|------------------------------------|---|-----------------------|---------------|--|------|
| nanobâtonnets | Co(acac) ₂ / TOP ou Cp ₂ Co / TOP | OE/HDA ou OE/OA | 300 °C | formation de complexe Co-TOP, qui est ensuite injecté avec un débit constant contrôlé dans le solvant à 300 °C avec une seringue ; le mélange OE/HDA donne de meilleurs résultats que OE/OA | 64 |
| nanoparticules colloïdales creuses | Co(acac) ₂ / OA / TOP | OD | 320 °C | formation de NPs de Co <i>in situ</i> (complexes Co-TOP), puis diffusion de P provenant de la TOP par effet Kirkendall à l'échelle nano (la migration des atomes de Co centraux vers l'extérieur est plus rapide que celle de P vers l'intérieur, d'où le creux) | 65 |
| nanoparticules | [Co(Se ₂ P ^t Bu ₂) ₂] / TOP | HDA | 300 °C | le complexe précurseur contient Co et P, mais la TOP fournit des atomes de P ; il n'y a pas formation de sélénure à cette température, il faut chauffer plus | 97 |
| nanoparticules | NPs de ε-Co / TOP | OD / OA | 300 °C | TOP se coordine aux NPs de ε-Co, puis forme Co ₂ P par diffusion d'atomes de P ; si on chauffe à 350 °C et on ajoute plus de TOP, on peut faire du CoP pur, car la diffusion des atomes de Co vers l'extérieur prend le relais | 69 |
| nanobâtonnets, nanofils | Co(oléate) ₂ | TOP | 290 ou 320 °C | à 290 ou 320 °C dans le TOP, on forme des nanofils de Co ₂ P ; si on ajoute de l'OA, on forme des nanobâtonnets de Co ₂ P à 290 °C, et des nanobâtonnets de CoP à 320 °C | 98 |
| nanocristaux - oursin | Co(OAc) ₂ | TOPO | 350 °C | première utilisation de TOPO comme source de P, croissance contrôlée de nanocristaux ramifiés en étoiles | 99 |
| nanoaiguilles / nanofleurs | Co(acac) ₃ + PPh ₃ | OA | 280 °C | l'ajout de PPh ₃ se fait à 100 °C, ensuite le mélange est rapidement chauffé à 280 °C | 88 |

acac = acétylacétonate ; TOP = trioctylphosphine ; Cp = cyclopentadiényle ; OA = oléylamine ;
 OAc = acide oléique ; OE = octyléther ; HDA = hexadécylamine ; OD = 1-octadécène ;
 TOPO = oxyde de trioctylphosphine

Quelques autres méthodes de synthèses, rassemblées dans le **Tableau 6** et se rapprochant plus de méthodes physiques, offrent des alternatives pour obtenir du phosphure de cobalt Co_2P .

Tableau 6. Liste des synthèses (et conditions expérimentales) de Co_2P utilisant d'autres méthodes.

| Type de réaction | Morphologie | Réactifs | Temp. | Réacteur | Commentaires | Réf. |
|--------------------------------------|---------------------------|--|--------------------|---|---|------|
| réduction par agent chimique | particules micrométriques | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{trisodium citrate dihydrate}$ | 90 °C | tube de quartz scellé sous vide | le produit final est un mélange de Co hcp, Co fcc, et Co_2P (amorphe + cristallin) ; les particules ne sont que partiellement nanométriques: la taille moyenne est de 1 μm | 100 |
| broyage à boules + calcination | poudre nanocristalline | poudres de Co et P rouge | 650 °C puis 900 °C | tube de quartz scellé sous vide | broyage avec des billes de Cr, puis calcination à 650 °C et 900 °C consécutivement | 101 |
| réduction par plasma de H_2 | nanoparticules | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \Rightarrow \alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 500 °C puis ~R.T. | réacteur à décharge à barrière diélectrique | formation de précurseur oxyde à 500 °C, puis réduction par plasma de H_2 ; le plasma ne cause pas d'échauffement significatif au-dessus de la température ambiante | 102 |
| phase solide | nanofils | poudre de Co + PPh_3 | 385 °C | tube de quartz vide scellé | en variant le ratio molaire Co/P, la température, et le temps de chauffage, on obtient Co_2P pur, CoP pur, ou un mélange ; réaction de type Ullman (mécanisme mettant en jeu des radicaux phényles) | 85 |
| phase solide | nanoparticules | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ | 600 °C | nacelle dans un four sous Ar | formation de l'ion oxydé $\text{CoP}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu aqueux, évaporation, puis calcination sous Ar: obtention de nanoparticules de plusieurs centaines de nm | 103 |

Le Co_2P a aussi été utilisé pour la catalyse, comme nous l'avons vu précédemment, et pour cela il a été incorporé à une matrice inorganique (en général silice ou alumine). Beaucoup moins étudié que son cousin à base de nickel (Ni_2P), le phosphure de cobalt supporté n'a été testé que par quelques groupes de chercheurs dans le monde (**Tableau 7**). On distingue principalement deux méthodes de préparation: la méthode organométallique, consistant à greffer de manière covalente un précurseur au support, et la méthode par imprégnation de sels de métaux de transition. Dans tous les cas, il faut ensuite appliquer un traitement thermique sous atmosphère contrôlée (soit neutre comme N_2 ou Ar, soit réductrice comme H_2).

Tableau 7. Liste des synthèses de Co₂P supporté publiées à ce jour.

| Méthode | Réactifs | Solvant | Support | Temp. | Atm. | Commentaires | Réf. |
|----------------------------------|---|---|---|---|---|--|------|
| organo-métallique | Co ₂ (CO) ₆ [PPh ₂ (CH ₂) ₂ Si(OEt) ₃] ₂ | H ₂ O + CH ₃ OH + DMF | xérogel de silice | 800 °C | H ₂ | le complexe est greffé à la matrice de silice par une condensation de type sol-gel | 71 |
| organo-métallique | [Co ₄ (CO) ₁₀ (μ-dppa)] + [(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃] => [Co ₄ (CO) ₈ (μ-dppa)(μ-dppaSi)] | THF | SBA-15, xérogel de silice | 800 °C | Ar | idem ci-dessus ; un comparatif entre le xérogel et la SBA-15 montre que les NPs sont moins polydispersées dans le second cas | 72 |
| imprégnation de sels métalliques | Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | H ₂ O | gel de chromatographie C-560 | 350 °C | H ₂ ou 4,8% H ₂ /Ar | HDN de <i>o</i> -méthylaniline ; imprégnation en deux étapes (Co puis P) ; passivation avec 0.5 % O ₂ /He à température ambiante | 37c |
| imprégnation de sels métalliques | Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | H ₂ O | silice Cab-O-Sil | 500 °C sous air, 650 °C sous H ₂ | H ₂ | HDS du thiophène ; multiples imprégnations pour imprégner tout le précurseur ; passivation avec 1 % O ₂ /He à température ambiante | 1 |
| imprégnation de sels métalliques | Co(OH) ₂ + H ₂ PO ₃ H => Co(HPO ₃ H) ₂ | H ₂ O | MCM-41, Zr-MCM-41, silice Cab-O-Sil, γ-Al ₂ O ₃ | 500-800 °C TPR | H ₂ | Co ₂ P n'est formé que quand le support est γ-Al ₂ O ₃ , sinon CoP est favorisé : effet du support sur la phase obtenue | 89 |
| imprégnation de sels métalliques | Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | H ₂ O | silice pyrogénique EH-5 | 500 °C sous air, 680 °C sous H ₂ | H ₂ | bonne activité en HDO du guaiacol : Ni ₂ P > Co ₂ P > Fe ₂ P, WP, MoP | 38b |
| "one-pot" | Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄ + résorcinol + formaldéhyde | H ₂ O | xérogel de carbone | 800 °C | N ₂ | pyrolyse "one-pot" d'un polymère sol-gel à base de résorcinol et de formaldéhyde, contenant également du nitrate de cobalt et du phosphate d'ammonium | 104 |

dppa = HN(PPh₂)₂ ; DMF = diméthylformamide ; THF = tétrahydrofurane ;
TPR = réduction à température programmée

Nous avons eu un aperçu des différentes propriétés des NPs, en particulier du phosphore de cobalt Co₂P. Nous avons répertorié les synthèses possibles à l'heure actuelle, ainsi que les propriétés physiques et chimiques propres à cette phase cristalline. L'étape suivante impliquant l'utilisation de matériaux poreux comme supports pour nos nanoparticules, nous allons maintenant discuter des solides mésoporeux organisés, en particulier la silice SBA-15.

3. Les solides poreux inorganiques

3.1. Généralités

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant des cavités ou des canaux appelés pores. Ils sont caractérisés par leur surface spécifique, qui peut varier de quelques m^2/g à plusieurs centaines, voire milliers de m^2/g , par leur volume poreux, et par la taille de leurs pores. C'est par cette dernière caractéristique que l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a choisi de classer les solides poreux,¹⁰⁵ comme le montre la **Figure 9**. Ainsi, on peut distinguer trois catégories principales (\emptyset = diamètre des pores):

- solides microporeux: $\emptyset < 2$ nm (zéolithes, aluminosilicates, aluminophosphates, argiles, etc.)
- solides mésoporeux: $2 < \emptyset < 50$ nm (argiles, silices mésoporeuses de la famille M41S, gels poreux, etc.)
- solides macroporeux: $\emptyset > 50$ nm (gels poreux, verres poreux)

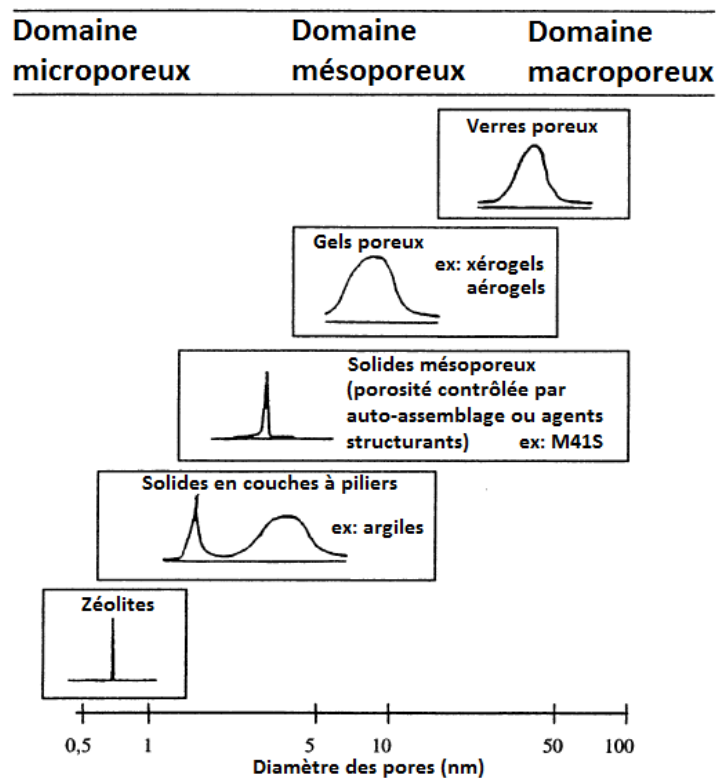


Figure 9. Catégories de solides poreux, classés en fonction de leur taille de pores, accompagnées de la distribution de taille de pores associée (adapté de la référence 106).

Les solides poreux peuvent aussi être classés par leur degré de structuration. Ainsi, les zéolithes sont des matériaux dont les parois sont cristallines, alors que les gels poreux sont tout-à-fait amorphes. Entre les deux, on retrouve les matériaux ordonnés à longue distance, mais ayant une structure amorphe, tels que les solides mésoporeux organisés (SMO). On retrouve finalement la même

classification que par la taille des pores, ce qui signifie que les deux critères sont liés. Nous verrons dans les paragraphes suivants quelques notions sur les zéolithes, puis sur les solides mésoporeux organisés.

3.2. Les zéolithes et solides microporeux apparentés

Les zéolithes constituent une des plus grandes familles de solides poreux. Ce sont des matériaux microporeux hautement cristallins, présentant une distribution de taille de pores très régulière. A l'origine, le mot zéolithe désignait des aluminosilicates naturels cristallisés appartenant à la famille des tectosilicates. Ceux-ci sont constitués d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 , chaque atome d'oxygène pontant deux tétraèdres. La différence majeure entre les tectosilicates et les zéolithes est la présence, dans ces dernières, de cavités et canaux. De dimensions moléculaires, ces canaux sont ouverts sur le milieu extérieur, ce qui offre des possibilités pour piéger des molécules de petite taille, comme des gaz. La **Figure 10** représente la structure de la faujasite (FAU).¹⁰⁷ On y voit très bien les cavités qui constituent la porosité du matériau. De nos jours, l'appellation zéolithe ne se limite plus aux aluminosilicates. De manière générale, tout solide microporeux à base de Si et ayant des parois cristallines est appelé zéolithe. On compte désormais également les matériaux où le silicium est substitué par des atomes trivalents (Al, Ga, ...) ou tétravalents (Ge, Ti, ...). On retrouve également des familles de solides microporeux qui ne sont plus forcément à base de silicium, mais qui présentent toujours des structures hautement cristallines. On peut ainsi compter les silico-aluminophosphates (SAPO), aluminophosphates (AIPO), les gallophosphates, les zincophosphates, les beryllophosphates, les vanadophosphates, et les ferrophosphates. On compte à l'heure actuelle plus de 200 types structuraux pour les zéolithes.¹⁰⁷

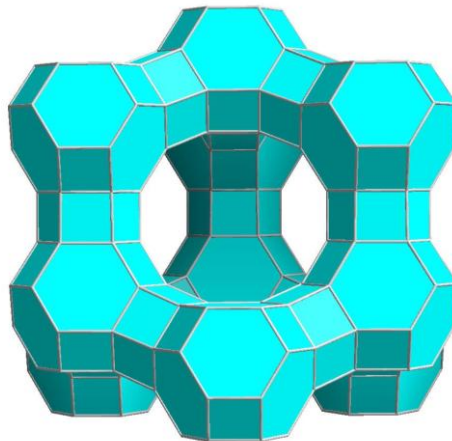


Figure 10. Structure de la faujasite, illustrant les cavités typiques des zéolithes.¹⁰⁷

Les applications principales pour ces matériaux sont principalement de trois types: adsorption de molécules, séchage en phase liquide ou gazeuse; catalyse, essentiellement dans le raffinage du

pétrole; détergents (lessives, etc.). La taille des pores de dimension moléculaire, ainsi que la distribution de taille très régulière en font d'excellents tamis moléculaires. La possibilité de contrôler leur caractère hydrophile/hydrophobe permet également de gagner en sélectivité pour la séparation et l'adsorption de molécules organiques ou d'eau. La présence d'ions dans les cavités pour l'équilibre des charges permet des échanges d'ions et des applications en catalyse.

3.3. Les solides mésoporeux organisés (SMO)

Nous allons nous concentrer sur les SMO siliciques, auxquels nous nous sommes intéressés dans nos travaux, comme nous le verrons par la suite. Nous commencerons par une brève explication du procédé sol-gel, car la synthèse de SMO siliciques se fait selon une méthode similaire. Puis nous verrons quelques généralités sur les tensioactifs, outils indispensables à la synthèse de nos solides mésoporeux. Cela nous permettra de nous pencher sur les mécanismes de formation des SMO, en particulier sur le cas de la SBA-15.

3.3.1. Le procédé sol-gel¹⁰⁸

Le procédé sol-gel est une méthode dite de chimie douce, puisque l'on peut obtenir des matériaux solides par polymérisation d'espèces moléculaires dans des conditions douces (pression ambiante, température allant généralement de 25 à 150 °C), au contraire de la voie céramique, qui requiert des chauffages à haute température (souvent plus de 1000 °C) et parfois des pressions élevées. C'est également une méthode qui donne des matériaux très homogènes, puisque les solides formés sont issus du mélange en phase liquide des précurseurs moléculaires. Le *sol* est une suspension colloïdale formée de particules nanométriques, et le *gel*, qui est issu du *sol*, est un réseau interconnecté de pores submicrométriques et de chaînes de polymères dont la longueur est supérieure au micromètre.¹⁰⁸

Les précurseurs employés pour mettre en œuvre le procédé sol-gel sont généralement des alkoxydes $M(OR)_n$, obtenus par la réaction d'un élément M (métal, Si, etc.) et d'un alcool R-OH (R étant un groupement alkyle). Des étapes d'hydrolyse et de polycondensation de ces alkoxydes, suivies d'un vieillissement et d'un séchage sous conditions atmosphériques permettent d'obtenir les polymères inorganiques souhaités. Nous allons décrire les différentes étapes pour le cas de la silice SiO_2 , en prenant comme précurseur un tétraalkoxysilane $Si(OR)_4$. Celui-ci représente bien le tétraméthoxysilane $Si(OCH_3)_4$ (TMOS) et le tétraéthoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS) qui sont deux précurseurs très utilisés pour le procédé sol-gel.

Tout d'abord, le précurseur $Si(OR)_4$ est hydrolysé (**Figure 11**), soit en milieu acide, soit en milieu basique. Ainsi, la rupture des liaisons Si-OR mène à la formation de fonctions silanol Si-OH.

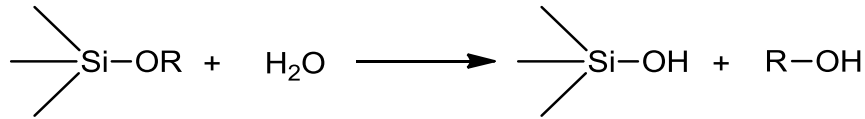


Figure 11. Etape d'hydrolyse lors du procédé sol-gel.

L'étape suivante est la polycondensation (**Figure 12**), durant laquelle des ponts siloxanes Si-O-Si se forment, soit par déshydratation, soit par désalcoolisation. La déshydratation a lieu quand deux groupements silanol réagissent ensemble pour libérer une molécule d'eau. La désalcoolisation se produit quand une fonction silanol réagit avec une fonction alkoxyde et forme un équivalent d'alcool. Au fur-et-à-mesure que la condensation a lieu, la suspension devient de plus en plus visqueuse, jusqu'à former le gel. Les colloïdes formés sont de plus en plus gros, et les polymères obtenus forment ensuite des réseaux tridimensionnels d'oxydes.

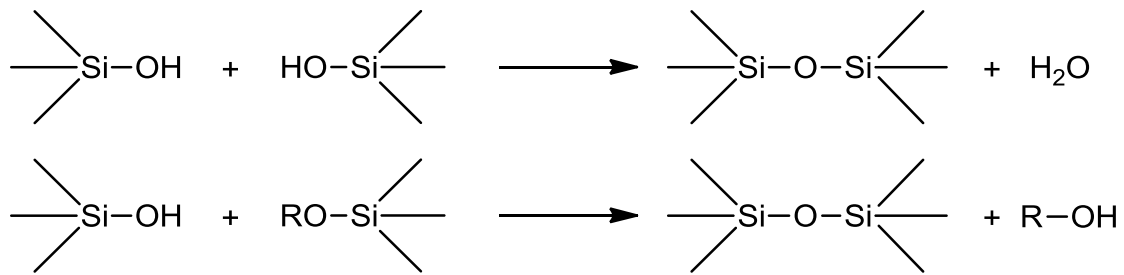


Figure 12. Etapes de condensation lors du procédé sol-gel.

Les réactions d'hydrolyse et de condensation ont lieu simultanément, une fois que les réactifs sont mis en solution. Ainsi, il est nécessaire d'ajouter un catalyseur dans le milieu, afin de favoriser une réaction plutôt que l'autre. Typiquement, dans notre système silicique, l'hydrolyse est catalysée par une espèce acide, et à l'inverse, la condensation est favorisée par un catalyseur basique. C'est cette compétition entre hydrolyse et condensation qui détermine l'équilibre entre la croissance des particules en solution, et leur cohésion. Le pH et la salinité sont deux facteurs qui influent sur celle-ci. Ainsi, en milieu acide, l'hydrolyse étant prédominante, on favorise la formation rapide de longues chaînes de polymères.

L'étape suivante est la gélification, qui intervient lorsque la polymérisation est assez avancée pour que le *sol* se fige, et devienne un *gel*. Ce dernier est un réseau de chaînes polymériques interconnectées, dont les cavités contiennent du solvant et des molécules de taille moindre: des monomères, des oligomères, des macromolécules. Celles-ci perpétuent la condensation, pendant que le réseau continue de se réticuler, ce qui rigidifie encore plus l'édifice. C'est le vieillissement. Les pores se contractent, et les parois se rigidifient pendant cette étape.

Afin de se débarrasser du solvant retenu dans les pores, un séchage est nécessaire. On peut le réaliser dans des conditions atmosphériques de température et pression, ce qui conduit à la formation d'un xérogel. La pression capillaire à l'interface solide/liquide peut conduire à des cassures dans la structure du matériau et un rétrécissement des pores. C'est pourquoi ces solides ont des distributions de

tailles de pores très larges, allant du micropore au macropore. En revanche, si l'on réalise un séchage dans des conditions supercritiques (on applique une forte pression pour outrepasser le point critique du solvant), le matériau obtenu est un aérogel, dont la porosité peut atteindre 99 % du volume, et dont la densité est particulièrement faible. Les conditions supercritiques permettant de s'affranchir de l'interface solide/liquide, les parois ne sont pas endommagées, ce qui explique pourquoi on garde un tel volume poreux.

3.3.2. Les tensioactifs

Un tensioactif est une molécule organique amphiphile, c'est-à-dire qu'elle présente au moins une partie hydrophile (soluble dans l'eau), et une partie hydrophobe (insoluble dans l'eau). Cette partie hydrophobe est généralement carbonée ou fluorée, et est lipophile. Leur structure et leur nature sont responsables de leur comportement en solution et aux interfaces eau/air et air/huile.

On peut classer les tensioactifs en quatre classes principales, selon la charge de la partie hydrophile. Ainsi, on retrouve les tensioactifs cationiques, anioniques, neutres, ou amphotères (anionique ou cationique selon le pH de la solution). Un tensioactif cationique très connu est le bromure d'héxadécyltriméthylammonium, qui est employé dans la synthèse de la silice mésoporeuse organisée de type MCM-41.¹⁰⁹

Les tensioactifs sont très utilisés en chimie. Ils servent notamment d'agents structurants pour la synthèse de solides poreux, comme nous le verrons par la suite. On les retrouve également de plus en plus comme agents de surface pour contrôler la croissance de nanoparticules lors de la synthèse, et pour leur conférer une solubilité dans les solvants les plus usuels. Ils peuvent aussi servir à encapsuler des agents thérapeutiques, pour ensuite les libérer en milieu physiologique.¹¹⁰

En solution, les tensioactifs ont tendance à former des micelles, qui dépendent de plusieurs paramètres: température, force ionique, pH, concentration, présence éventuelle d'additifs. Ainsi, en fonction de ces paramètres, on peut distinguer une concentration appelée "concentration micellaire critique" (CMC), propre à chaque tensioactif, à partir de laquelle des micelles se forment. L'agencement de ces micelles dépend de la température et des éventuels additifs dans le système eau/tensioactif. La **Figure 13** illustre quelques structures de micelles obtenues en solution aqueuse.

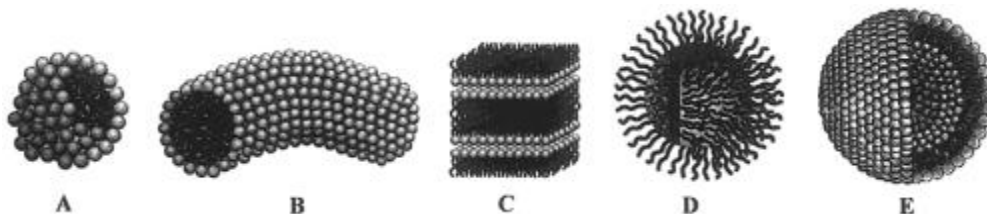


Figure 13. Structures micellaires les plus communes:
A) sphère, B) cylindre, C) bicouche, D) micelles inverses, E) liposomes.^{106,111}

On peut également considérer les copolymères à blocs non ioniques comme des tensioactifs. La différence principale entre ces derniers et les tensioactifs mentionnés précédemment est leur structure composée de plusieurs blocs hydrophiles et hydrophobes, qui permettent également la formation de micelles. Une famille en particulier, constituée de deux types de blocs, est très utilisée pour la synthèse de SMO.¹¹² Ils ont une structure tribloc de type $(EO)_n(PO)_m(EO)_n$,¹¹³ où EO = poly(oxyde d'éthylène), et PO = poly(oxyde de propylène). En particulier, le pluronic P123, qui sert d'agent structurant lors de la synthèse de la SBA-15,¹¹² a pour formule $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ (**Figure 14**). On peut encore mentionner le pluronic F127, de formule $(EO)_{106}(PO)_{70}(EO)_{106}$, utile à la synthèse de la SBA-16.¹¹² D'autres solides mésoporeux sont synthétisés en utilisant des copolymères diblocs en étoile, comme le tetronic 901, de formule $[(EO_3PO_{18})_2NCH_2CH_2N(PO_{18}EO_3)_2]$.¹¹²

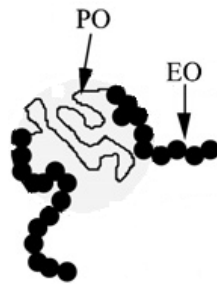


Figure 14. Copolymère à blocs P123 (adapté de la référence 114).

Les copolymères amphiphiles à blocs ont l'avantage de pouvoir former des micelles et un nombre important de mésophases cristal-liquide, comme en atteste la **Figure 15**. On retrouve ainsi des phases micellaires (cylindriques ou sphériques), des vésicules, des phases lamellaires (modulées ou perforées), gyroïdes, hexagonales, ou cubiques (centrée ou faces centrées).

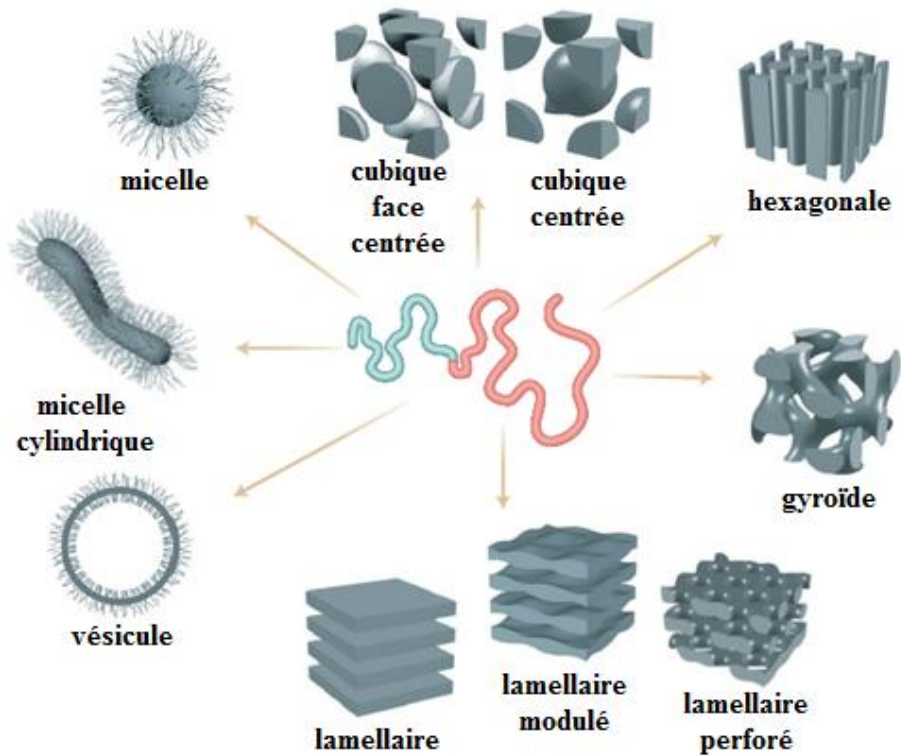


Figure 15. Phases formées par auto-organisation de tensioactifs de type copolymère amphiphile en blocs (adapté de la référence 115).

Dans le cas du tensioactif P123, la phase hexagonale semble être favorisée dans la plupart des cas, comme indiqué sur le diagramme de phase (**Figure 16**), mais on peut a priori aussi observer des phases cubique, isotropique, ou des multiphases.

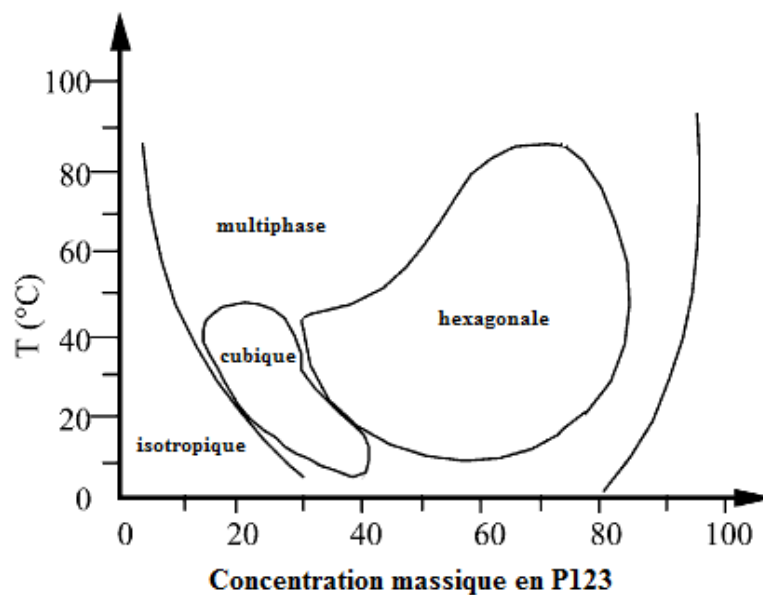


Figure 16. Diagramme de phase du P123 (adapté de la référence 116).

3.3.3. Les interactions entre les tensioactifs et la phase inorganique

La compréhension des interactions entre les tensioactifs et la phase inorganique est primordiale pour aborder les mécanismes de synthèse de nombreux solides mésoporeux, y compris la silice. Huo *et al.*^{117, 118} ont proposé plusieurs types de mécanismes incluant des interactions électrostatiques. Ceux-ci sont illustrés dans la **Figure 17 (a, b, c et d)**. Si la réaction se fait en milieu basique, où les espèces siliciques sont présentes en tant qu'anions, et que le tensioactif utilisé est un cation de type ammonium quaternaire, le mécanisme est de type S^+T (**Figure 17a**). C'est une interaction directe. Si la même réaction se fait en milieu acide, les espèces siliciques se trouvent plutôt sous forme de cations, et il est alors nécessaire d'ajouter une espèce supplémentaire dans le milieu (en général un halogénure Cl^- ou Br^-), pour qu'il y ait une interaction entre la silice et le tensioactif. C'est une interaction indirecte de type S^+XI^+ (**Figure 17b**). A l'inverse, si la réaction se déroule en milieu basique, et que le tensioactif est négativement chargé, comme un phosphate à longue chaîne alkyle par exemple, alors on a besoin d'un ion positif pour que l'interaction se fasse (typiquement Na^+ ou K^+). On retrouve alors le mécanisme décrit sur la **Figure 17c**: S^-M^+T . En milieu acide, avec ce type de tensioactif, aucun ion supplémentaire n'est requis, et on retrouve une interaction directe S^-T^+ (**Figure 17d**).

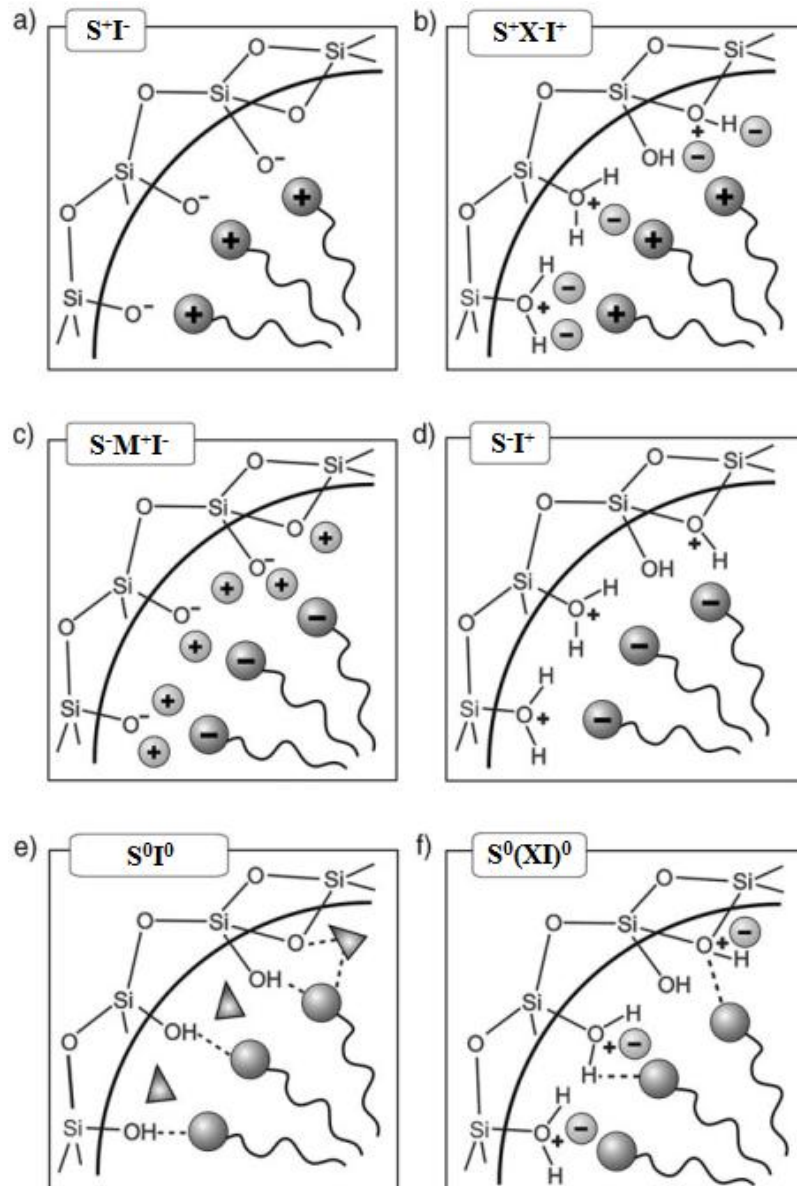


Figure 17. Les différentes interactions silice/tensioactif possibles; S = tensioactif, I = phase inorganique, X⁻ = anion, M⁺ = cation (adapté de la référence 119).

Les interactions décrites sont donc principalement de type électrostatique. Cependant, il est également possible de créer des interactions entre la phase inorganique et le tensioactif en utilisant des espèces neutres. En effet, l'avènement des copolymères à blocs précédemment décrits a permis de synthétiser de nouveaux matériaux mésoporeux, grâce à ces mécanismes mettant en jeu des liaisons hydrogène. Des interactions de type S⁰I⁰ se forment ainsi entre la silice et le tensioactif neutre non ionique (**Figure 17e**). Dans ce cas, le tensioactif peut être un poly(oxyde d'éthylène) comme le pluronic P123, ou un copolymère dibloc aminé, comme le tetronic 901 précédemment évoqué. On peut enfin avoir une paire d'ions globalement neutre qui interagit avec un tensioactif neutre: S⁰(XI)⁰ (**Figure 17f**).

3.3.4. Les SMO: état de l'art

Nous nous concentrerons dans ce paragraphe sur les solides mésoporeux siliciques, car c'est l'objet de notre étude, mais nous verrons tout de même quelques autres matériaux non siliciques.

En 1990, un groupe japonais découvre la phase FSM-16, de la famille des silices FSM-*n*.¹²⁰ Cette silice mésoporeuse a été obtenue par intercalation d'ions ammoniums quaternaires $RN^+(CH_3)_3$ (R = chaîne alkyle allant de C_{12} à C_{18}) entre des couches de kanémite ($NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$). Les pores ont des tailles comprises entre 2 et 4 nm, selon la longueur de la chaîne alkyle des ions ammoniums utilisés. Et la surface spécifique peut aller jusqu'à 900 m²/g. Cependant, les canaux présentent un arrangement désordonné.

L'avènement des silices mésoporeuses a eu lieu avec l'apparition de la famille M41S en 1992, développée par la Mobil Oil Company. Parmi les différents silicates et aluminosilicates que compte cette famille de matériaux, trois ont été l'objet d'une attention particulière: la MCM-41, dont les pores sont arrangés selon un empilement hexagonal; la MCM-48, qui a une structure cubique, et dont les pores sont constitués de deux réseaux entrelacés; et la MCM-50, qui présente une phase lamellaire (MCM = Mobil Composition of Matter). La **Figure 18** illustre les structures respectives de chacune d'entre elles. Les silices mésoporeuses de la famille M41S ont généralement des pores de diamètre compris entre 2 et 10 nm, et la charpente silicique est amorphe.

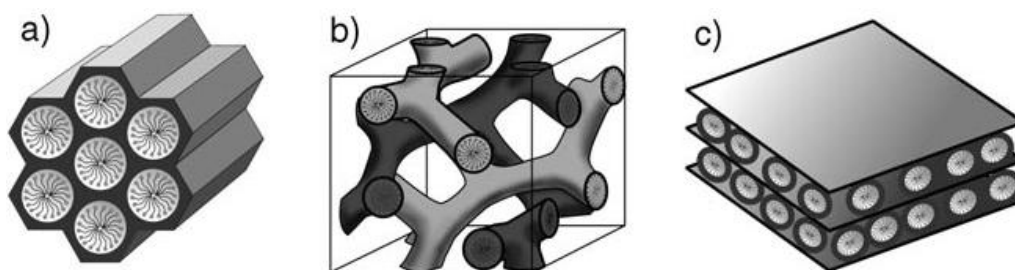


Figure 18. Structures des matériaux mésoporeux de la famille M41S:
a) MCM-41, b) MCM-48 et c) MCM-50.¹¹⁹

La MCM-41 est la silice de cette famille la plus connue, pour ses avantages notables, comparés aux autres silices mésoporeuses. Elle présente une distribution de taille de pores étroite, pour des pores de diamètres compris généralement entre 1,5 et 10 nm. A cette époque, les zéolites étaient les matériaux poreux de choix. Cependant, la taille des pores étant inférieure à 1,8 nm, la découverte de matériaux présentant des pores aussi grands fut un grand succès. La synthèse de ces matériaux a été rendue possible grâce à l'utilisation de tensioactifs de type alkyltriméthylammonium à longue chaîne. Ces molécules sont capables de former une phase cristal liquide, qui permet ensuite la condensation de silice autour des micelles en milieu basique. Ainsi, un traitement thermique approprié permet de retirer le template organique, et de former des canaux poreux ayant une charpente silicique.

A l'heure actuelle, de nombreuses études ont été réalisées pour tenter d'élucider les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse de la MCM-41. Beck *et al.* ont proposé deux voies possibles lors de leurs premiers travaux.¹⁰⁹ Ils suggéraient d'une part la formation de micelles de tensioactifs cylindriques arrangés en empilement hexagonal, puis la polycondensation de silice autour des micelles (**Figure 19**, voie I). D'autre part, ils proposaient une interaction entre les micelles cylindriques dispersées et la silice, et l'arrangement hexagonal se ferait en second lieu, à partir de micelles enrobées de silice (**Figure 19**, voie II). Par la suite, plusieurs équipes de chercheurs à travers le monde se sont attachées à essayer de comprendre tous les détails de ce mécanisme, à l'aide de diverses méthodes de caractérisation (RMN, SAXS, etc.). Il est difficile, à l'heure actuelle, de dire que le mécanisme est totalement compris. Cependant, il ressort de tous ces travaux que les interactions tensioactif-précurseur de silice sont primordiales, car de celles-ci dépend le contrôle de la structure du matériau obtenu.

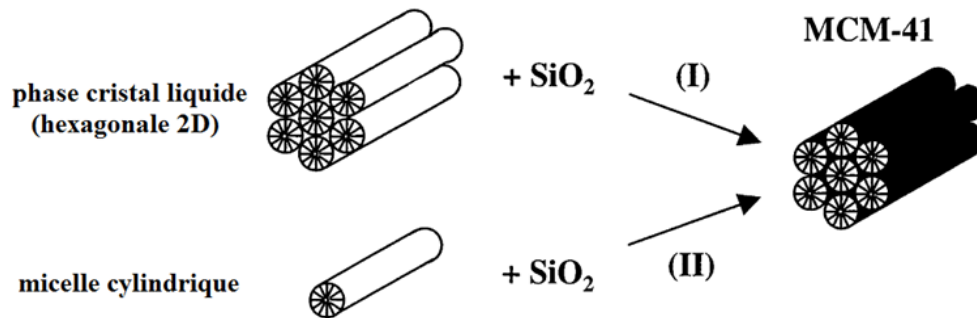


Figure 19. Mécanismes proposés par Beck *et al.*¹⁰⁹ (adapté de la référence 106).

En 1994, une autre famille de silices mésoporeuses a vu le jour. Des chercheurs de l'université de Santa Barbara ont obtenu des solides mésoporeux appelés par la suite SBA-*n*, pour Santa Barbara Amorphous. SBA-1^{117,118} est une silice mésoporeuse ayant une structure de pores cubiques ($Pm\bar{3}n$). Au contraire, SBA-2 et SBA-3 présentent un arrangement hexagonal de pores, respectivement en 3D^{118,121} ou en 2D.¹¹⁸ En 2000, Sakamoto *et al.* ont synthétisé la SBA-6, ayant une structure similaire à la SBA-1, à savoir un arrangement de pores cubique, de groupe d'espace $Pm\bar{3}n$. Un an plus tôt, les pionniers de la famille SBA publiaient l'étude de la nouvelle silice mésoporeuse obtenue: la SBA-8, dont les pores sont arrangés de manière rectangulaire centrée (~cubique centré déformé) en 2D. Le **Tableau 8** récapitule les données sur cette famille de solides poreux organisés. La taille des pores de ces matériaux varie entre 1,5 et 8 nm.

Toutes ces silices mésoporeuses ont été préparées en utilisant des tensioactifs de type cationique: ammonium quaternaire, gémini, ou en forme de bolas. Ces derniers sont représentés sur la **Figure 20**. Leur particularité est d'avoir deux têtes hydrophiles, séparées par une chaîne hydrophobe. Typiquement, leur formule peut s'écrire $(C_nH_{2n+1})(CH_3)_2N^+-R-N^+(CH_3)_2(C_mH_{2m+1})$ dans le cas d'un ammonium, avec R = chaîne alkyl, alkyléther, aryléther, etc. Si c'est une molécule bolas, n et m = 1.

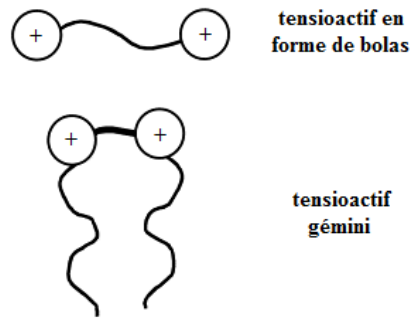


Figure 20. Représentation schématique de tensioactifs cationiques en forme de bolas, et gémini.

En 1998, Zhao *et al.* ont découvert une autre voie pour la synthèse de matériaux mésoporeux en utilisant des copolymères amphiphiles à blocs.^{112,122} Nous dédions le prochain paragraphe à la SBA-15, car c'est cette matrice qui servira d'hôte à nos NPs. Plusieurs phases ont été obtenues (SBA-*n*, pour *n* = 11, 12, 14, 15 et 16). On retrouve des structures cubiques ou hexagonales 2D et 3D. La SBA-15, en particulier, suscite encore aujourd'hui un intérêt croissant. En effet, outre sa plus grande stabilité hydrothermale et mécanique que la MCM-41, les applications potentielles sont innombrables: catalyse, immobilisation de biomolécules, support pour chromatographie, adsorption, etc. Le **Tableau 8** récapitule les structures et le type de tensioactif utilisés pour la synthèse de ces matériaux. Ces derniers présentent des pores de taille comprise entre 1,5 et 6 nm environ, sauf dans le cas de la SBA-15, où le diamètre varie entre 5 et 30 nm, selon les conditions de synthèse.

Tableau 8. Silices mésoporeuses de la famille SBA-*n*, avec quelques caractéristiques, ainsi que la référence des premières synthèses.

| Silice mésoporeuse | Arrangement des pores | Types de tensioactifs utilisés | Réf. |
|--------------------|-----------------------|--|---------|
| SBA-1 | cubique | ammonium quaternaire | 117,118 |
| SBA-2 | hexagonal | cation gémini | 118,121 |
| SBA-3 | hexagonal | ammonium quaternaire | 118 |
| SBA-6 | cubique | cation gémini | 123 |
| SBA-8 | rectangulaire | diammonium quaternaire en forme de bolas | 124 |
| SBA-11 | cubique | | 112 |
| SBA-12 | hexagonal | | 112 |
| SBA-14 | cubique | copolymères amphiphiles à blocs non ioniques | 112 |
| SBA-15 | hexagonal | | 112,122 |
| SBA-16 | cubique | | 112 |

La famille MSU-X (pour Michigan State University), reportée pour la première fois en 1995 par Bagshaw *et al.*,¹²⁵ est constituée de silices et aluminés mésoporeuses. Ces matériaux, contrairement à la plupart de ceux que nous avons mentionné précédemment, présentent un arrangement de pores désordonnés vermiformes (**Figure 21**). L'empilement n'est pas régulier, comme dans le cas de MCM-41 ou SBA-15, mais les pores ont un diamètre constant sur une longue distance,

comme ces derniers. A l'instar des SBA-11 à 16, les tensioactifs utilisés pour les MSU-X sont neutres (non chargés).¹²⁵ Ce sont des copolymères amphiphiles diblocs: poly(oxyde d'éthylène) avec une longue chaîne alkyl ou phényl (MSU-1, MSU-2); ou triblocs: (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃ par exemple (MSU-3). La synthèse a lieu en milieu généralement neutre, au contraire de MCM-41 (basique) et de SBA-15 (acide).

On peut également compter deux silices mésoporeuses de la famille MSU supplémentaires: MSU-V et MSU-G. La première est une silice constituée de vésicules multi-lamellaires poreuses, synthétisée à partir de tensioactifs de type bolas.¹²⁶ La seconde est également formée de particules vésiculaires, mais de structure différente. Les vésicules ont une coquille faite de feuillets de silice mésoporeuse, ayant des pores de taille comprise entre 2,7 et 4 nm.¹²⁷ Le tensioactif employé est de type gémini. Ces deux matériaux présentent une stabilité hydrothermale et thermique supérieure à la plupart des autres matériaux mésoporeux siliciques, ainsi que des grandes surfaces spécifiques.



Figure 21. Structure vermiforme typique des matériaux MSU.

D'autres familles de matériaux viennent agrandir la famille déjà riche des silices mésoporeuses. On peut citer KIT (Korea advanced Institute of science and Technology),¹²⁸ FDU (Fundan University), ou encore CMI (laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques),¹²⁹ etc.

Outre les nombreux matériaux à base de silice dont nous venons de parler, il existe une multitude d'autres matériaux inorganiques, présentant d'autres avantages, dûs par exemple à la présence de métaux dans les parois. Ainsi, un grand nombre d'éléments du tableau périodique ont été utilisés pour préparer des matériaux mésoporeux non siliciques: des oxydes de métaux (titane, aluminium, zirconium, etc.), des sulfures de métaux (germanium), ou encore des phosphates (aluminium, zirconium).¹¹⁹

D'autre part, des matériaux carbonés mésoporeux ont fait l'objet de plusieurs études. Deux voies de synthèses sont possibles pour ces matériaux: "l'endotemplating" ou "l'exotemplating" (template \approx gabarit). "L'endotemplating" est la méthode utilisée pour synthétiser les silices mésoporeuses organisées que nous avons vues jusqu'à maintenant. Typiquement, on utilise un tensioactif organique autour duquel le précurseur de carbone se condense pour former un réseau polymérique, et on retire ce tensioactif par dissolution ou calcination. Le template est donc à l'intérieur (endo) de la structure poreuse (**Figure 22**). "L'exotemplating" en revanche, consiste à utiliser une silice mésoporeuse (MCM-41, MCM-48, SBA-15, etc.) comme template, que l'on imprègne de

molécules carbonées (généralement de sucrose ou d'alcool furfurylique, qui polymérise ensuite dans les pores), puis que l'on traite pour ne conserver que le carbone. Un traitement en milieu basique (NaOH) ou acide fluorhydrique concentré permet de dissoudre la silice, et de ne garder que la charpente carbonée. On obtient donc un matériau qui est le négatif de la silice utilisée comme template. Le template étant ici en-dehors (exo) du matériau poreux. Deux équipes ont développé des matériaux de ce genre, et deux familles importantes en sont issues: SNU (Seoul National University),¹³⁰ et CMK. On peut citer CMK-1, qui est la réplique de la silice mésoporeuse MCM-48,¹³¹ et CMK-3, obtenu à partir de la SBA-15.¹³²

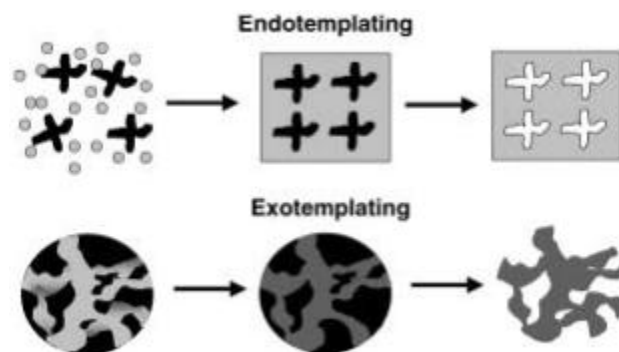


Figure 22. Illustration de l'endotemplating et l'exotemplating.¹³³

3.3.5. La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15

Le solide mésoporeux que nous emploierons par la suite dans nos expériences est la SBA-15.

3.3.5.1. Structure et caractéristiques texturales

Ce matériau est constitué de mésopores cylindriques unidimensionnels, empilés de manière hexagonale. Ces pores cylindriques sont interconnectés par des micropores (**Figure 23**).

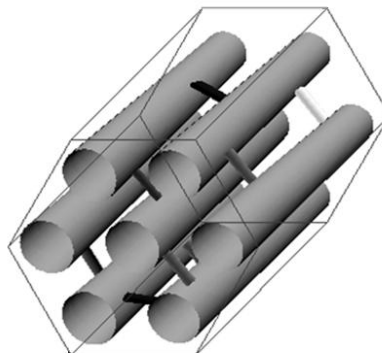


Figure 23. Représentation schématique de la silice mésoporeuse SBA-15.

Ce matériau possède une grande surface spécifique, et un volume poreux important. Ses pores sont parmi les plus larges que l'on compte à l'heure actuelle. De plus, il présente une meilleure stabilité hydrothermale que la MCM-41, car les parois de la charpente sont plus épaisses. Typiquement, celles-ci font plus de 3 nm d'épaisseur, contre moins de 1 nm dans le cas de la MCM-41. Ses caractéristiques physiques sont rassemblées dans le **Tableau 9**.

Tableau 9. Caractéristiques physico-chimiques de la SBA-15 synthétisée par Zhao *et al.*¹²² en utilisant des tensioactifs de type poly(oxyde d'éthylène).

| d_{100} (nm) | surface spécifique (m ² /g) | volume poreux (cm ³ /g) | taille des pores (nm) | épaisseur des parois (nm) |
|-------------------|---|---------------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 7,45 - 11,8 | 630 - 1040 | 0,56 - 1,23 | 4,6 - 10 | 3,1 - 6,4 |

La SBA-15 possède également une microporosité très développée, cela a fait l'objet d'un bon nombre de publications, comme nous le verrons dans un paragraphe prochain.

3.3.5.2. Synthèse

La première synthèse reportée a été proposée par Zhao *et al.* en 1998.^{112,122} Ils ont utilisé une variété de tensioactifs (copolymères amphiphiles à blocs non ioniques), mais le pluronic P123 (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀ semble le mieux adapté pour former des phases hexagonales *p6mm* (importance de la balance EO/PO). En effet, l'utilisation de tensioactif présentant une balance EO/PO différente (par exemple (EO)₅(PO)₇₀(EO)₅ ou (EO)₁₀₆(PO)₇₀(EO)₁₀₆) mène à des phase instables ou de structure différente (cubique).¹²² Plusieurs sources de silicium sont utilisables: TMOS (tétraméthoxysilane), TEOS (tétraéthoxysilane) ou TPOS (tétrapropoxysilane). La réaction doit se faire en dessous du point isoélectrique de la silice (pH \approx 2), car pour des pH compris entre 2 et 7, il n'y a pas précipitation de silice, et pour pH \approx 7, la silice obtenue est amorphe et non organisée.¹²² Il y a une série d'étapes à mettre en œuvre pour assurer l'obtention du matériau désiré:

- Dispersion du tensioactif en milieu acide (pH < 1) et en chauffant légèrement (pour aider à la dissolution des chaînes EO hydrophiles)
- Ajout du TEOS à la suspension colloïdale précédemment obtenue (au dessus de la concentration critique micellaire)
- Mûrissement pendant 24 h à 35 °C
- Vieillissement pendant 24 h à une température comprise entre 80 et 130 °C
- Récupération du précipité par filtration
- Séchage à l'air
- Elimination du tensioactif par calcination ou extraction chimique

Ces conditions de synthèse ont été étudiées et optimisées au cours des dernières années, car tous les paramètres de la synthèse ont une influence sur le produit final. Par exemple, la nature du

tensioactif est décisive, notamment le rapport EO/PO dans le cas des pluronics.^{113,134} La source de silice a un effet sur la formation des particules (taux d'hydrolyse et condensation du TEOS).¹²² Le pH influe sur la morphologie des particules en agissant sur le taux de condensation de la silice.¹³⁵ Le contre-anion de l'acide peut modifier la forme des micelles.^{122,135} L'utilisation de co-solvant, de co-tensioactif, et/ou de sels inorganiques peut permettre d'obtenir des morphologies différentes (fibres, sphères, agrégats).¹³⁶

On peut également considérer les facteurs externes, comme la température, l'agitation, le temps nécessaire à chaque étape, la façon d'éliminer le tensioactif. Ainsi, l'agitation lors de l'étape de mûrissement semble être indispensable pour obtenir la forme usuelle de la SBA-15 (fibres).^{135,137} A l'inverse, des particules dispersées sont obtenues si on n'agit pas pendant cette étape.^{135,137} De plus, cette étape de mûrissement peut être raccourcie à 2 h,¹³⁸ voire 30 min,¹³⁷ au lieu des 24 h usuelles, sans perte de qualité structurale. La sensibilité des tensioactifs à la température en fait un paramètre important lors des étapes de mûrissement et de vieillissement. En effet, la température modifie la morphologie des micelles, et donc des particules et des pores.¹³⁹ De la même manière, l'augmentation de la durée de ces étapes améliore globalement les propriétés texturales de la silice obtenue,¹³⁹ bien qu'une étape de vieillissement en four à micro-ondes puisse être réduite à 2 h sans perte de qualité, à condition que le mûrissement ait duré au moins 2 h également.¹³⁷ Stucky, Kim *et al.* ont montré qu'en modulant des paramètres tels que la température initiale et l'agitation lors du mûrissement, ainsi que le nombre de groupements EO dans le tensioactif, il était possible d'accéder à des formes de particules variées, sans ajout d'autres agents chimiques.¹⁴⁰ L'étape de lavage, qui accompagne la filtration après vieillissement apparaît aussi comme étant importante pour la structure du matériau final. En effet, Ryoo *et al.* ont montré que le lavage à l'eau ou à l'éthanol dissout une portion non négligeable du tensioactif, et donc que les pores se contractent significativement, mais moins que lors de la calcination.¹⁴¹

Le moyen utilisé pour retirer le tensioactif des pores a également une influence notable sur la qualité de la silice obtenue. La calcination et l'extraction chimique sont les deux façons les plus utilisées. Mais certaines études ont été réalisées en utilisant un traitement sous micro-ondes,¹⁴² sous UV,¹⁴³ ou avec un four à induction,¹⁴⁴ et il semblerait que la qualité des matériaux obtenus soit encourageante.

3.3.5.3. Taille des pores

La taille des pores est modulable via plusieurs paramètres. Un moyen de l'augmenter est de faire varier la longueur de chaîne du tensioactif (**Figure 24**). Par exemple, les pluronics sont des copolymères amphiphiles à blocs non ioniques qui existent avec plusieurs poids moléculaires, et différentes longueurs de chaîne pour la partie hydrophobe. Ainsi, ils peuvent former des micelles de plusieurs tailles et formes: par exemple, un ratio EO/PO important favorisera la formation de micelles

sphériques; à l'inverse, si le rapport est plutôt faible, on verra l'apparition de micelles cylindriques.¹¹³ Il faut toutefois garder à l'esprit que cela dépend en plus de la température et de la concentration.

Pour augmenter davantage la taille des pores, l'utilisation d'agents de gonflement, conjointement au tensioactif, peut s'avérer utile (**Figure 24**). Des molécules organiques comme le benzène et ses analogues substitués, particulièrement le TMB (1,3,5-triméthylbenzène), des hydrocarbures linéaires ou cycliques, et des amines à longue chaîne alkyle ont été abondamment utilisées à ces fins.^{122,145} De même, des co-solvants peuvent jouer le même rôle, comme le DMF (N,N-diméthylformamide).¹³⁶

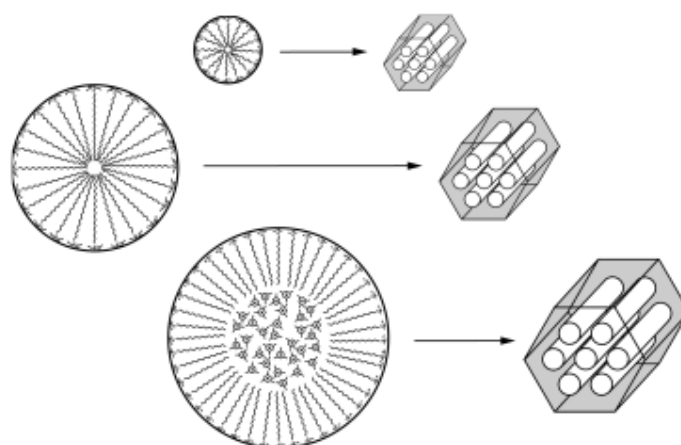


Figure 24. Schéma montrant l'influence de la longueur des chaînes hydrophiles et des agents de gonflement (ici TMB) sur la taille des pores de la SBA-15.¹⁴⁵

Augmenter la température de 35 à 130 °C lors de l'étape de vieillissement permet d'augmenter la taille des mésopores, et de tendre à éliminer la microporosité.^{122, 146} En effet, à plus haute température, les chaînes hydrophiles EO sont partiellement déshydratées (diminution du caractère hydrophile) et interagissent moins avec les micelles environnantes, de sorte que les micelles formées ont un diamètre plus important. Ce phénomène entraîne également une réduction de l'épaisseur des parois.

Des effets similaires peuvent être obtenus en ajoutant des sels inorganiques tels que NaCl ou Na₂SO₄ à la solution de départ. En effet, ces sels ont tendance à réduire les interactions eau/EO, ce qui a pour conséquence d'augmenter la taille des micelles, et donc la taille des pores de la SMO.¹⁴⁷ A l'inverse, NaSCN rend les chaînes EO plus hydrophiles, et donc tend à réduire la taille des micelles. Egalement, l'utilisation conjointe d'un co-tensioactif (CTAB) et de KCl permet de réduire la taille des pores tout en gardant un bon ordre à longue distance.¹⁴⁸ Le CTAB augmente le taux d'hydratation des chaînes hydrophobes PO, ce qui a pour effet de réduire leur volume, tandis que KCl, comme la plupart des sels inorganiques, diminue la solubilité des espèces organiques en solution aqueuse ("salting out effect"). De cette manière, le caractère hydrophile des chaînes EO est diminué, et le caractère hydrophobe des chaînes PO est augmenté, ce qui réduit le rayon thermodynamique des micelles.

3.3.5.4. Microporosité

Ryoo *et al.* sont les premiers à avoir révélé l'interconnectivité des mésopores de la SBA-15 via des micropores.¹⁴⁹ Ils ont utilisé des molécules plus ou moins volumineuses (typiquement des groupements triméthylsilyle et octyldiméthylsilyle) pour fonctionnaliser la surface de la silice et sélectivement obstruer les micropores. Une étude de la porosité a ainsi permis de conclure à la présence de micropores dans les parois de la charpente silicique. De plus, ils ont synthétisé des répliques de platine¹⁴⁹ et de carbone¹³² de la SBA-15, dont les observations au MET confirment les résultats précédemment trouvés. Les pores ainsi révélés sont de taille inférieure à 3,4 nm et leur distribution de taille est plutôt large.

Peu de temps après, Galarneau *et al.* se sont intéressés aux problèmes de microporosité dans la SBA-15. D'abord, ils ont démontré que les modèles (pour la manométrie d'adsorption de gaz) utilisés abondamment pour la MCM-41 ne sont plus aussi précis pour la SBA-15, principalement à cause de la microporosité.¹⁴⁶ Ensuite, en collaboration avec Ryoo,¹¹⁴ ils ont montré la dépendance de la microporosité et de l'interconnexion des mésopores en fonction de la température. En effet, le taux de déshydratation des chaînes EO du tensioactif P123 est un facteur majeur dans ce phénomène. L'eau est de moins en moins un bon solvant pour les chaînes EO au fur et à mesure que la température augmente. Il en découle une augmentation de la taille des micelles, et un raccourcissement des "bras" EO, qui dépassent des micelles. Ces dernières sont ainsi plus rapprochées, ce qui explique que l'épaisseur des parois de la silice diminue. La **Figure 25** montre une représentation de l'influence de la température sur la formation des micropores et de la porosité secondaire. Entre 35 et 60 °C (A), il y a formation de micropores, mais pas d'interconnexion; à 100 °C (B), il y a toujours des micropores, mais aussi apparition de mésopores secondaires connectant les canaux principaux; à 130 °C (C), il ne semble plus y avoir de micropores, mais des mésopores qui pontent les canaux principaux.

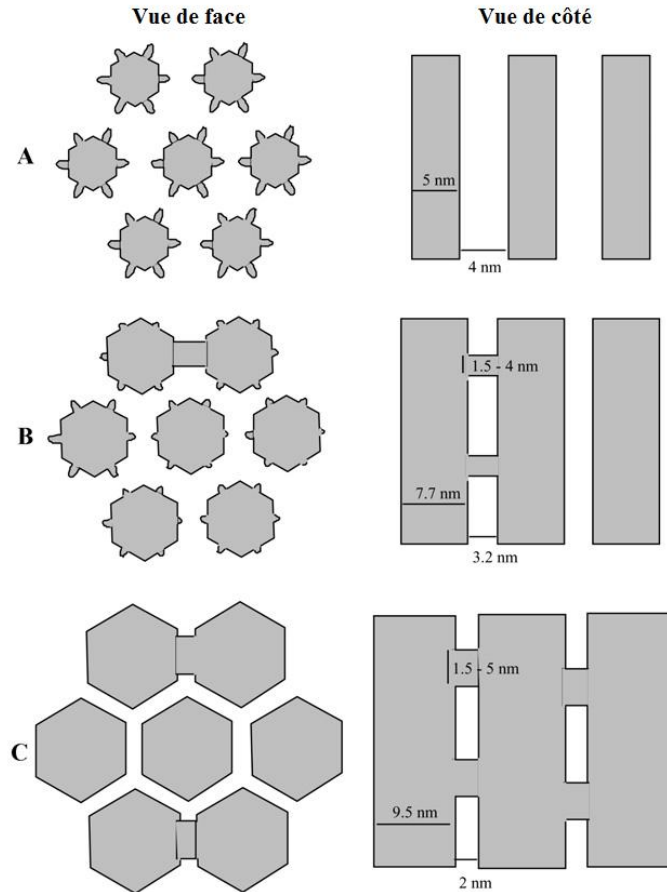


Figure 25. Schéma représentant l'influence de la température de vieillissement sur la formation de la porosité secondaire (A) entre 35 et 60 °C, (B) à 100 °C, (C) à 130 °C (adapté de la référence 114).

3.3.5.5. Mécanisme de formation

Plusieurs études ont été menées sur les mécanismes de formation de la SBA-15, et bien qu'il y ait toujours des phénomènes à éclaircir, il semblerait que les interactions entre les chaînes poly(oxyde d'éthylène) et la silice soient primordiales. En effet, c'est en modulant ces interactions (en faisant varier la température de synthèse, ou en ajoutant des agents chimiques) que l'on peut modifier la taille des pores, réduire la microporosité, ou changer l'épaisseur des parois.

3.3.5.6. Applications

La SBA-15, grâce à ses propriétés physiques rares, peut être utilisée pour l'adsorption, pour la catalyse (en fonctionnalisant la surface, ou en imprégnant des métaux notamment), pour servir de support en chromatographie, pour l'immobilisation de biomolécules, pour la libération de molécules organiques (médicaments en particulier) en milieu physiologique, etc.

4. Insertion de précurseurs de nanoparticules dans des matrices poreuses

Dans le but de synthétiser des catalyseurs hétérogènes, plusieurs méthodes ont été imaginées pour imprégner des supports inorganiques. Très souvent, les précurseurs sont déposés à la surface de supports non poreux, par imprégnation de sels ou de clusters organométalliques, ou encore par déposition en phase vapeur. A titre d'exemple, le **Tableau 10** regroupe les différents types de réactions catalysées par des catalyseurs hétérogènes obtenus après immobilisation et activation thermique de clusters organométalliques comprenant au moins deux métaux différents.¹⁵⁰ En revanche, pour la génération de NPs au sein de SMO, d'autres techniques sont généralement requises, pour s'assurer que les NPs formées par traitement thermique sont bien dans les pores. On peut ainsi directement insérer les précurseurs désirés lors de la synthèse du support, ou alors effectuer un traitement post-synthèse de type imprégnation ou fonctionnalisation de surface, même si la déposition en phase vapeur reste une possibilité.

Tableau 10. Types de réactions catalysées par des catalyseurs hétérogènes préparés à partir de clusters organométalliques contenant deux ou trois métaux différents.

| Réactions catalysées | Combinaisons de métaux dans les précurseurs organométalliques |
|---|---|
| Echanges isotopiques | Pt-Au |
| Isomérisation d'oléfines | Fe-Pd, Ru-Os, Os-Rh, Os-Au, Co-Rh |
| Métathèse d'oléfines | Cr-Mo, Cr-W, Mo-Rh |
| Réarrangements de squelette hydrocarboné | Cr-Pd, Mo-Ir, W-Ir, W-Pd, Re-Os, Re-Ir, Re-Pt, Fe-Ru, Fe-Rh, Fe-Pt, Ru-Ni, Ru-Pt, Co-Rh, Rh-Ir, Ir-Pt, Pt-Cu, Pt-Au |
| Hydrogénation de liaisons carbone-carbone multiples | Ta-Rh, Ta-Ir, Mo-Ru, Mo-Rh, Mo-Ir, Mo-Pd, Mo-Pt, W-Pt, Fe-Ru, Fe-Co, Fe-Pt, Ru-Os, Ru-Co, Ru-Ni, Ru-Pd, Ru-Pt, Ru-Cu, Ru-Ag, Os-Rh, Os-Ni, Os-Ni-Cu, Os-Au, Co-Rh, Rh-Pt, Pt-Cu, Pt-Au |
| Hydrogénation de CO | Cr-Ru, Cr-Co, Mo-Fe, Mo-Ru, Mo-Os, Mo-Co, Mo-Rh, Mo-Ni, W-Os, W-Rh, W-Ir, Mn-Fe, Mn-Ru, Mn-Co, Re-Os, Fe-Ru, Fe-Os, Fe-Co, Fe-Rh, Fe-Ir, Fe-Pd, Fe-Pt, Ru-Os, Ru-Co, Ru-Rh, Ru-Ni, Os-Rh, Os-Ni, Co-Rh, Co-Cu |
| Hydrogénation de CO ₂ | Cr-Pt, Mo-Rh, W-Pt, Fe-Ru, Fe-Os, Fe-Co, Ru-Co, Os-Ni |
| Hydrogénation d'aldéhydes et cétones | Mo-Co, Mo-Rh, Ru-Pt, Os-Ni, Co-Cu, Co-Zn |
| Hydrogénation de O ₂ | Pt-Au |
| Déshydrogénation d'alcanes | Mo-Pt, Re-Pt, Pt-Au |
| Déshydrogénation d'alcools | Ru-Ni, Os-Ni, Os-Ni-Cu |
| Déshydratation d'alcools | Os-Ni, Pd-Zn |
| Oxydation d'alcanes | V-Co, Fe-Cu |
| Oxydation d'alcènes | V-Rh, Cr-Mn, Cr-Co, Mn-Co, Pt-Au |
| Oxydation d'alcools | Ta-Re |
| Réactions d'oxydation totale | Fe-Pt, Fe-Au, Ru-Pt, Co-Ni, Pt-Au |
| Réactions d'hydrocarbonylation | Ru-Co, Co-Rh, Co-Pd |
| Hydroformylation d'oléfines | Mo-Rh, Fe-Rh, Fe-Ir, Fe-Pd, Fe-Pt, Ru-Co, Co-Rh, Co-Pd, Co-Cu |
| Réactions de type Pauson-Khand | Co-Rh |
| Polymérisation d'oléfines | V-Cr, Cr-Mo, Fe-Ru, Fe-Co |

| | |
|--------------------------------------|---|
| Formation de liaisons carbone-azote | Mo-Pd, Fe-Pd, Co-Rh |
| Réactions de silylformylation | Co-Rh |
| Hydrogénation de N ₂ | Ru-Ni, Os-Ni |
| Réduction de NO en N ₂ | Mo-Pd, Mn-Fe, Fe-Co, Fe-Ni, Pt-Au |
| Réduction de nitrates et nitrites | Mo-Fe |
| Réduction du nitrobenzène en aniline | Ru-Pt, Co-Rh |
| Hydrodésulfuration | Mo-Fe, Mo-Ru, Mo-Co, Mo-Rh, Mo-Ir, Mo-Ni, Mo-Pd, Mo-Pt, Ru-Co |
| Hydrodésazotation | Mo-Ru, Mo-Rh, Mo-Ir, Mo-Pd, Mo-Pt |

4.1. Incorporation de précurseurs de nanoparticules par synthèse directe

La substitution d'atomes de silicium dans des édifices zéolithiques a été beaucoup étudiée dans les années 1990, comme dans le cas des TS1 et TS2¹⁵¹ (pour Titanium Silicalite), où il a été possible d'introduire des atomes de titane dans la charpente silicique de ces zéolithes. Mais la taille limitée des pores des zéolithes et l'apparition de silices mésoporeuses ayant des pores beaucoup plus larges a ouvert la voie à de nouveaux matériaux hybrides. Ainsi, précurseurs de cette tendance, Corma *et al.* ont développé la synthèse directe d'une zéolithe à larges pores (~2 nm), isomorphe de la MCM-41, en incorporant une source de titane dans le processus. Quelques années plus tard, Raimondi et collaborateurs ont mis au point une synthèse "one pot" de MCM-41 en incluant un complexe de titane, afin de réaliser des tests catalytiques en époxydation d'oléfines.¹⁵² Selon la nature hydrophile ou hydrophobe du complexe, les auteurs supposent que le titane se trouve respectivement dans la solution aqueuse de TEOS ou dans les micelles cylindriques (**Figure 26**). Ceci suggère que les sites de Ti(IV) obtenus après calcination seraient soit déposés dans les pores (cas où le complexe est protégé par les micelles de tensioactif), soit incrustés dans les parois (cas des complexes en solution lors de la gélification).

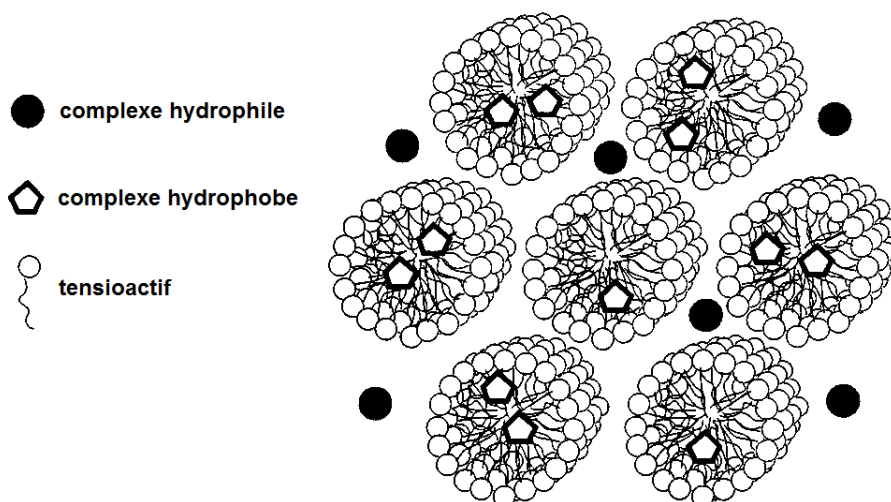


Figure 26. Localisation des complexes de titane lors de la phase cristal liquide hexagonale (adapté de la référence 152).

Si le titane semble intéresser beaucoup de chercheurs pour ses propriétés en oxydation catalytique, ce n'est pas le seul à avoir été incorporé dans des silices. En effet, la même équipe que précédemment a préparé des silices mésoporeuses en utilisant un complexe Ru(II)-tensioactif comme agent structurant, pour des applications en hydrogénation de l'hex-1-ène.¹⁵³ Ce complexe comporte trois ligands 2,2'-bipyridine, dont un substitué par deux longues chaînes alkyle (C₁₉), pour former des micelles. Après calcination, les atomes de ruthénium se trouvent principalement dans les pores.

La silice mésoporeuse MCM-41 a également pu être modifiée avec d'autres métaux, comme le manganèse,¹⁵⁴ le cobalt,¹⁵⁵ ou le chrome,¹⁵⁶ par exemple. Dans le premier cas, le précurseur de Mn est l'acétate de manganèse(II), qui est ajouté au milieu réactionnel juste après le TEOS. Le matériau obtenu après traitement thermique à 540 °C possède une surface spécifique de plus de 1500 m²/g. La MCM-41 dopée au cobalt a pu être obtenue en utilisant le savon de cobalt [CH₃(CH₂)₁₀COO]₂Co·2H₂O comme co-agent structurant, conjointement au bromure d'ammonium quaternaire communément utilisé. Une seconde source de cobalt (le complexe Co(CH₃COO)₂·4H₂O) a également été utilisé. Ainsi, les micelles formées contiennent les deux agents, et la taille des pores est alors modifiable en fonction de la quantité de savon de cobalt utilisée. La structure de la silice mésoporeuse est significativement altérée si la teneur en cobalt est augmentée. Pour obtenir des silices dopées au chrome, du nitrate de chrome(III) a été ajouté juste avant, en même temps, ou juste après le précurseur de silicium (silicate de sodium) lors de la synthèse. Les matériaux obtenus ne présentent presque plus de porosité, mais sont tout de même actifs en déshydrogénation de l'isobutane. Dans la même famille, la MCM-48 a pu être préparée en incorporant des ions permanganates lors de la synthèse de la silice, et les atomes de Mn semblent décorer les parois internes de la silice. Moins de travaux de ce type ont été dédiés à ce matériau, à cause de sa synthèse plus difficilement reproductible que sa cousine MCM-41.

De manière similaire, la SBA-15 a elle aussi été l'objet d'études pour d'éventuels dopages. Cependant, le fait que la synthèse de cette silice se fasse en milieu très acide pose des problèmes lors de la condensation: en effet, les précurseurs métalliques sont dans la plupart des cas solubles dans de telles conditions, et ne peuvent donc pas précipiter. Malgré de telles contraintes, certains groupes sont parvenus à contourner le problème. Par exemple, la SBA-15 a pu être dopée au titane ou à l'aluminium par la méthode dite par "ajustement de pH".¹⁵⁷ Les auteurs ont préparé la silice en milieu très acide, comme dans la synthèse usuelle, en ajoutant le précurseur métallique dans le milieu réactionnel. Le tout est alors laissé pour vieillissement pendant 2 jours à 100 °C. Seulement, au lieu de passer ensuite aux étapes de filtration et calcination, ils ont ajusté le pH à 7.5 et refait une étape de vieillissement à 100 °C pendant 2 jours. Ceci permet aux oxydes de métaux de précipiter avec la silice, et ainsi de se retrouver dans les parois de la charpente silicique. Un autre groupe a procédé différemment pour incorporer toute une gamme de métaux de transition (Cu, Ni, Co, Fe, et Mn): ils ont travaillé en milieu acide dilué, et non concentré, pendant toute la synthèse.¹⁵⁸

Plus récemment, la silice mésoporeuse KIT-6 a elle aussi été sujette à des dopages par métaux, principalement pour des applications en catalyse. En effet, sa structure en 3D avec des larges pores (4-12 nm) et sa synthèse plus facile à mettre en œuvre que la MCM-48 en font un candidat de choix. Ainsi, des silices dopées au tungstène ou au cérium ont pu être synthétisées en ajoutant le sel de métal approprié en même temps que le précurseur de silice.

Depuis 2004, des carbones mésoporeux ordonnés sont synthétisés par une méthode directe,¹⁵⁹ et non plus par exotemplating (voir plus haut). De manière similaire aux SMO, cette méthode permet de préparer des matériaux mésoporeux à partir de template (polymères à blocs) et de source de carbone (résine résorcinol-formaldéhyde en général). De plus, elle offre également la possibilité d'incorporer des métaux dans la charpente carbonée, comme dans le cas des silices mésoporeuses, par une synthèse "one pot". De cette manière, des matrices de carbone mésoporeuses ont pu être dopées avec du carbure de molybdène,¹⁶⁰ des NPs de nickel,¹⁶¹ de la maghémite (Fe_2O_3)¹⁶² ou encore du cobalt.¹⁶³ Là encore, la quantité de métal introduite dans la charpente peut altérer la matrice, réduire la porosité, ou créer d'importantes irrégularités dans les parois, comme observé dans le cas de la maghémite; ou alors on peut former des très grosses particules, de plusieurs dizaines, voire centaines de nm, comme observé pour les NPs de nickel, situées à la surface externe du support (**Figure 27**).

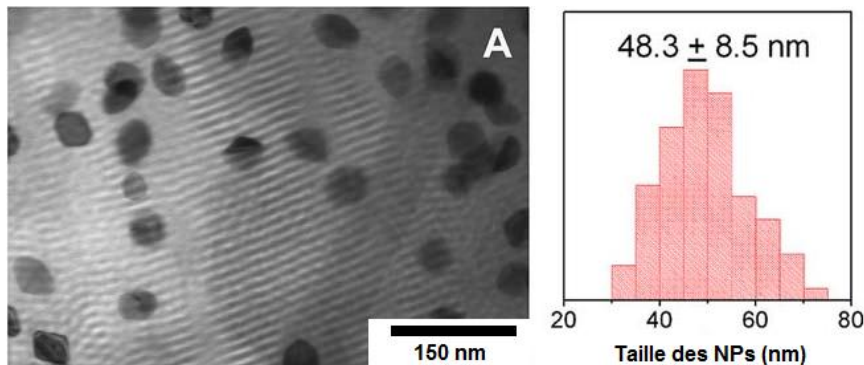


Figure 27. NPs de nickel dans une matrice de carbone, obtenues à 400 °C (à gauche), avec leur distribution de taille (à droite) (adapté de la référence 161).

Dans tous ces cas, les matériaux obtenus contiennent des sites métalliques, le plus souvent situés dans les parois de la matrice. Cependant, l'incorporation de tels précurseurs présente un certain nombre de problèmes, comme l'altération de la charpente poreuse, la baisse de la porosité, ou encore l'obtention de NPs de taille non contrôlée.

4.2. Modification post-synthèse de matrices poreuses

La modification des matériaux mésoporeux se fait plus généralement par traitement post-synthèse. Pour cela, plusieurs techniques ont été développées, comme l'échange d'ions, l'imprégnation

par une solution de précurseur, ou par fonctionnalisation de surface. Chacune présente des avantages et des inconvénients.

4.2.1. "Ship-in-a-bottle"

Cette méthode est basée sur la réaction *in situ* entre des précurseurs assez petits pour pénétrer les cavités de la matrice hôte, pour ensuite former un produit trop gros pour en sortir, d'où l'appellation de "bateau en bouteille". A l'origine, elle a été très utilisée pour la préparation d'espèces actives dans les zéolites, qui présentent en général des cages dont les entrées sont plus petites. Par extension, des matériaux tels que la SBA-16, qui possèdent également des cavités accessibles par des pores plus étroits, sont également des candidats potentiels. Ces matériaux sont avant tout utilisés en catalyse hétérogène.

Dès 1977, le concept de "ship-in-a-bottle" a été développé pour préparer des complexes $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ dans les supercages de la zéolite NaY.¹⁶⁴ Les ions Rh^{3+} sont introduits par échange d'ions avec la zéolite NaY, puis ils sont réduits en $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ par traitement thermique modéré sous atmosphère réductrice H_2/CO . Ichikawa *et al.* ont beaucoup travaillé sur l'encapsulation de métaux dans des zéolites de type faujasite, et ils ont par exemple pu synthétiser les complexes $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^-/\text{NaY}$, $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}/\text{NaX}$, ou encore $[\text{Co}_6(\text{CO})_{16}]/\text{NaY}$,¹⁶⁵ par échange d'ions puis réduction sous H_2/CO . Un traitement thermique permet ensuite d'obtenir de très petites NPs piégées dans les cavités. Par la même approche, il a été possible d'introduire des ions Ir^{3+} dans les supercages de faujasites (X ou Y), puis de les complexer avec des ligands phénylpyridine (**Figure 28**).¹⁶⁶

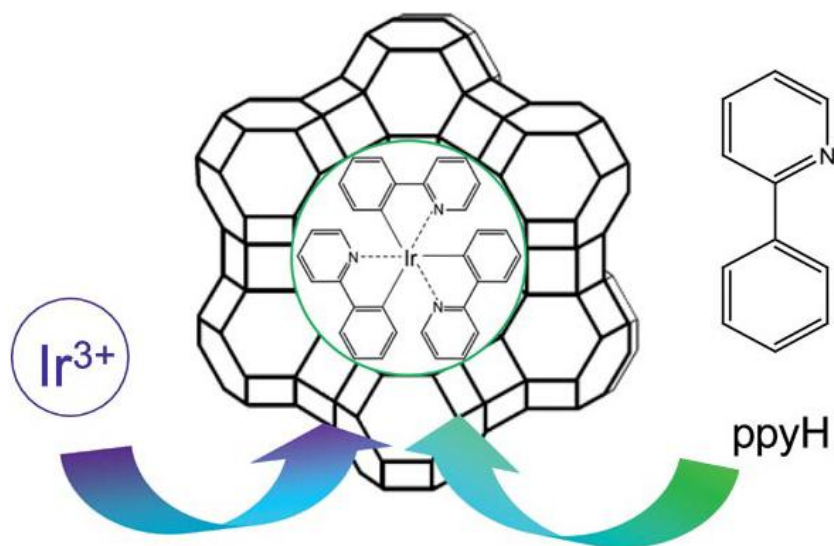


Figure 28. Schéma du principe de synthèse d'un complexe d'iridium dans une faujasite par la méthode "ship-in-a-bottle" (adapté de la référence 166).

La SBA-16, elle aussi constituée d'un réseau cubique de cavités reliées par des pores plus étroits, a été étudiée pour l'encapsulation de complexes de Co(Salen). La taille des pores a dû être ajustée pour piéger efficacement les complexes ainsi formés.¹⁶⁷

Le même principe a pu être appliqué à la synthèse d'espèces métalliques dans les pores de la MCM-41. Par exemple, il est possible d'effectuer un échange d'ions entre le bromure du template organique (CTAB: bromure de cetyltriméthylammonium) et l'anion thiomolybdate (MoS_4^{2-}), pour obtenir après traitement thermique des NPs de MoS_2 .¹⁶⁸

Cette méthode requiert des précurseurs ioniques, pour pouvoir effectuer les échanges d'ions avec la matrice hôte, ce qui n'est pas toujours accessible. En revanche, elle permet d'empêcher le drainage des espèces actives pendant la catalyse, puisqu'elles sont supposément piégées dans les pores.

4.2.2. Imprégnation

La méthode la plus commune est l'imprégnation, qui consiste à mettre en contact une matrice (poreuse dans notre cas) et une solution contenant le(s) précurseur(s) du catalyseur visé.¹⁶⁹ Si le volume de solvant utilisé est inférieur ou égal au volume poreux, on l'appelle imprégnation sèche ("incipient wetness impregnation"). Si le volume est supérieur au volume poreux du support, c'est l'imprégnation humide. Bien souvent, les précurseurs sont des sels métalliques (nitrates, phosphates, carbonates, etc.) ou des complexes organométalliques.

L'imprégnation sèche consiste à ajouter à la matrice poreuse un volume de solution saturée qui ne doit pas excéder le volume poreux total de cette matrice. La solution pénètre alors les pores par capillarité. Un séchage et un traitement thermique suffisent en général pour former les espèces souhaitées. La limitation en quantité imprégnée dans ce cas est la solubilité de l'espèce active dans le solvant. Une approche similaire a pu être mise en place pour imprégner des nanotubes de carbones avec une solution de nitrate de fer(III) et de nitrate de cobalt(II), dont le volume est équivalent au volume des nanotubes. Des nanofils de CoFe_2O_4 ont ainsi été obtenus.¹⁷⁰

Pour utiliser la méthode de l'imprégnation humide, il faut un excès de solution d'espèces actives. Le processus mettant en jeu un phénomène de diffusion plutôt lent, cette méthode requiert en général plus de temps que l'imprégnation sèche. Ceci mis à part, les conditions sont très similaires. On peut cependant parfois ajouter une étape de rinçage avant la filtration, pour retirer partiellement les molécules adsorbées à la surface externe de la matrice.

Pour ces deux méthodes, plusieurs imprégnations sont parfois requises, pour augmenter la quantité imprégnée, notamment lorsque la solubilité du précurseur est faible, ou lorsque l'on travaille volontairement en solution diluée.¹⁷¹ Pour la synthèse de nanoparticules bimétalliques, on imprègne en général deux précurseurs séparément: le premier sel est imprégné par méthode sèche ou humide, puis

on filtre/sèche avant d'imprégner le second.¹⁷² Cependant, il est tout-à-fait possible de co-imprégner les deux sels métalliques simultanément.

Une méthode dérivée de l'imprégnation sèche, appelée méthode des "deux solvants", appliquée par Davidson *et al.* à l'imprégnation de sels métalliques dans des matrices siliciques (MCM-41, SBA-15) semble donner de très bons résultats quant à la dispersion et la distribution de taille des particules obtenues.¹⁷³ Le procédé consiste à disperser la matrice silicique dans un solvant alcane (*n*-pentane, *n*-hexane), ce qui a pour rôle de rendre la surface plus hydrophile en augmentant le taux d'hydroxylation de la surface. Ainsi l'accès aux pores est amélioré pour une solution aqueuse de précurseur, grâce à la meilleure mouillabilité de la silice. Pour les mêmes raisons que l'imprégnation sèche, un volume inférieur ou égal au volume poreux est préféré. S'en suivent les étapes classiques de filtration et calcination comme pour les méthodes mentionnées précédemment. La contrainte principale de cette méthode est la solubilité du précurseur dans l'eau, ce qui limite grandement l'application de celle-ci à des précurseurs organométalliques. Ainsi, Davidson *et al.* ont pu imprégner divers oxydes dans la SBA-15, comme MnO_2 ¹⁷⁴ ou Co_3O_4 .¹⁷⁵ Il est également possible d'utiliser le DMF (*N,N*-diméthylformamide) comme solvant à la place de l'eau. En effet, une solution de PdCl_2 dans le DMF a permis d'imprégner les pores de la silice SBA-15, puis d'obtenir des NPs de Pd métallique après réduction à 500 °C sous H_2 pur (**Figure 29**). Il faut noter que les auteurs ont préféré passer par une étape sous ultrasons pour s'assurer de l'imprégnation dans les pores lors de l'émulsion.¹⁷⁶

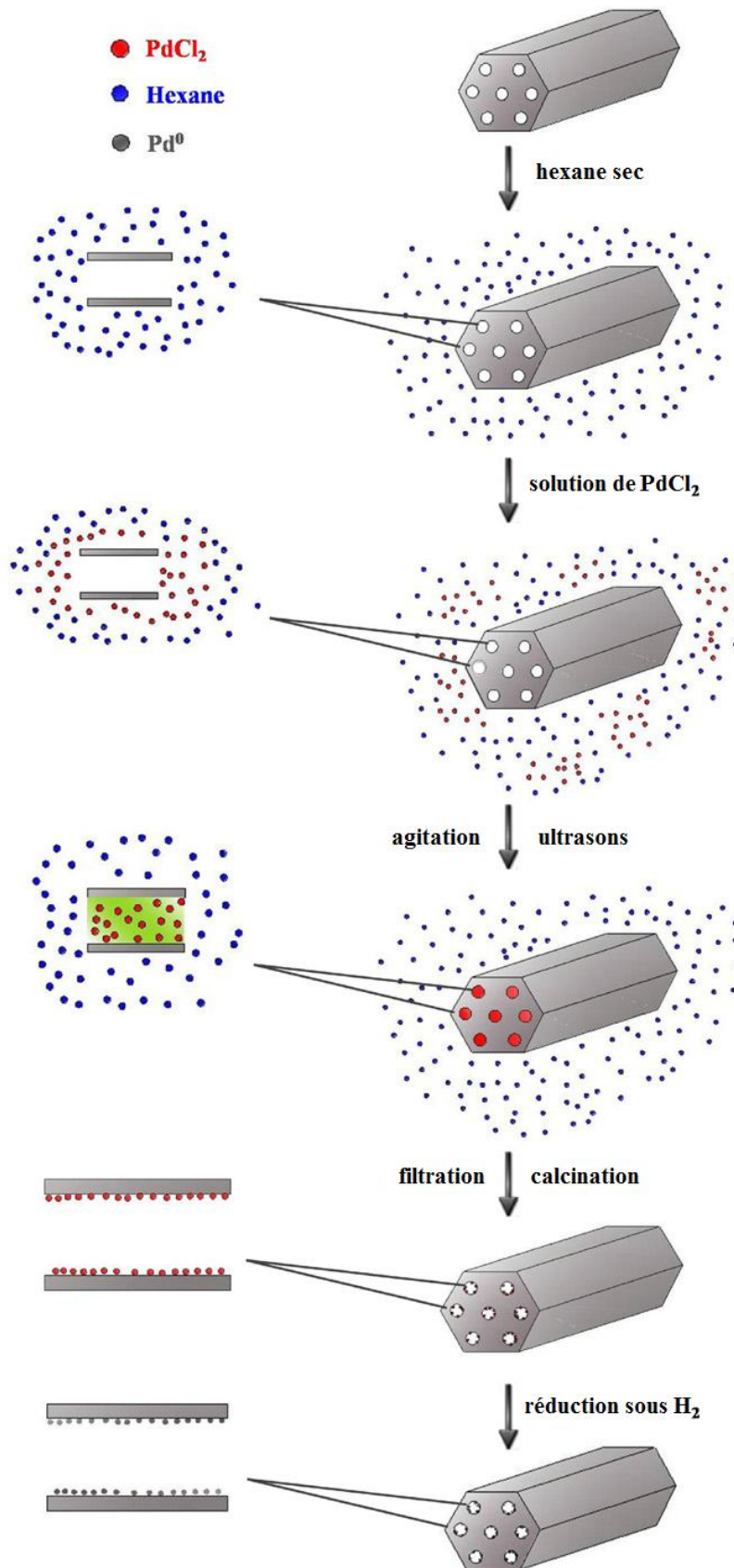


Figure 29. Schéma de la synthèse de NPs de Pd dans la SBA-15 par la technique des deux solvants (adapté de la référence 176).

Cheng *et al.* ont mis au point une méthode d'imprégnation basée sur la formation de citrates de métal, qu'ils insèrent ensuite dans la SBA-15 en solution aqueuse. Ils filtrent ensuite avec du *n*-octane par centrifugation, pour retirer l'excès de précurseur sur les surfaces externes, et calcinent le matériau pour obtenir des NPs confinées. Pendant le processus, les citrates sont supposés former un gel dans les pores de la silice. Ils ont appliqué cette méthode avec succès pour la synthèse de NiO dans les pores de la SBA-15.¹⁷⁷ Par une approche similaire, des NPs de ruthénium ont pu être synthétisées à l'intérieur des pores d'alumine mésoporeuse.¹⁷⁸ Dans les deux cas, les auteurs affirment que les pores ne sont pas obstrués par cette méthode.

Une méthode apparentée à l'imprégnation est la déposition/précipitation. Le précurseur métallique (sous forme de sel) est mis en solution, puis est ajouté à la matrice hôte. Le pH de la suspension ainsi formée est ensuite augmenté (en général par addition de NaOH) pour faire précipiter le métal sous forme d'hydroxydes insolubles. Telle quelle, cette technique est très utilisée pour former des NPs d'or sur des supports à faible surface spécifique. En revanche, pour insérer les espèces dans les pores de matrices mésoporeuses, le procédé a été amélioré. A la suspension précédente est ajoutée de l'urée plutôt que de la soude, qui se décompose lentement en ammoniac lorsque l'on chauffe à 80 °C, ce qui a pour conséquence d'élever lentement le pH, et donc d'augmenter la dispersion des NPs formées. Par cette méthode, des chercheurs ont pu préparer des NPs d'or, ou d'alliage Au-M (M = Co, Ni, Cu, Zn) dans les pores de SBA-15 dont la surface a été préalablement recouverte de TiO₂ pour augmenter les interactions or-silice ainsi que la dispersion des NPs.¹⁷⁹

Une méthode développée plus récemment fait usage du dioxyde de carbone supercritique comme solvant pour imprégner la matrice poreuse.¹⁸⁰ En effet, c'est une espèce plutôt inerte, non toxique et peu chère, et il est facile de s'en débarrasser dans des conditions ambiantes de pression et température.

Dans certains cas, les nanoparticules sont d'abord synthétisées et stabilisées par un polymère. Puis une suspension colloïdale de celles-ci est ajoutée à la matrice pour imprégnation.¹⁸¹ Il est fort peu probable dans ce cas que les NPs pénètrent dans les pores significativement.

Globalement, l'imprégnation donne des distributions de taille de NPs plutôt larges, à cause de la formation de NPs plus grosses que les pores, sur la surface externe du support. A l'inverse, la méthode des deux solvants, qui semble régler ce problème, impose une contrainte de solubilité du précurseur dans des solvants plutôt polaires et hydrophiles.

4.2.3. Fonctionnalisation de surface

Un moyen assez répandu de nos jours pour imprégner les matrices poreuses est la fonctionnalisation de surface par des groupements organiques. Deux approches sont possibles pour ce faire: (i) fonctionnaliser la surface de la matrice, avec des groupements silanol par exemple, puis faire réagir avec un précurseur organométallique qui formera alors un complexe ancré; ou (ii) synthétiser un précurseur contenant un ligand capable de réagir avec la surface de la matrice. Les matrices poreuses les plus utilisées pour ces applications sont en général siliciques. Les complexes ancrés ne sont pas nécessairement traités thermiquement pour former des NPs. Au contraire, ils sont souvent utilisés directement en tant que catalyseur "hétérogénéisé", pour garder les avantages d'un catalyseur homogène (énantiosélectivité, stéréosélectivité), tout en acquérant les avantages d'un catalyseur hétérogène (facilité à séparer du milieu réactionnel, recyclabilité).

Cette méthode, exclusivement utilisable avec des précurseurs organométalliques, présente l'avantage d'ancrer le complexe dans la matrice de manière covalente, ce qui assure une certaine stabilité du matériau hybride. En revanche, la quantité incorporée peut être limitée, car tous les groupements silanol ne réagissent pas forcément. De plus, une étape de fonctionnalisation est nécessaire pour décorer soit le support, soit le complexe précurseur, de silanols, ce qui alourdit le procédé.

Ce sujet a été largement étudié ces dernières années, et de nombreuses publications en font l'objet. On peut ainsi relever la synthèse de complexes de Pd(base de Schiff) dans les pores de la MCM-41, par fonctionnalisation de celle-ci avec l'APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane), suivi d'un greffage de la 2,6-diacétylpyridine pour former un ligand tridentate, auquel le palladium peut se coordonner.¹⁸² Par une même approche, la SBA-16 a également pu être fonctionnalisée avec l'APTES, et le système illustré sur la **Figure 30** a pu être obtenu.¹⁸³ Ces systèmes sont ensuite directement utilisés en catalyse (couplage de Suzuki), sans traitement thermique.

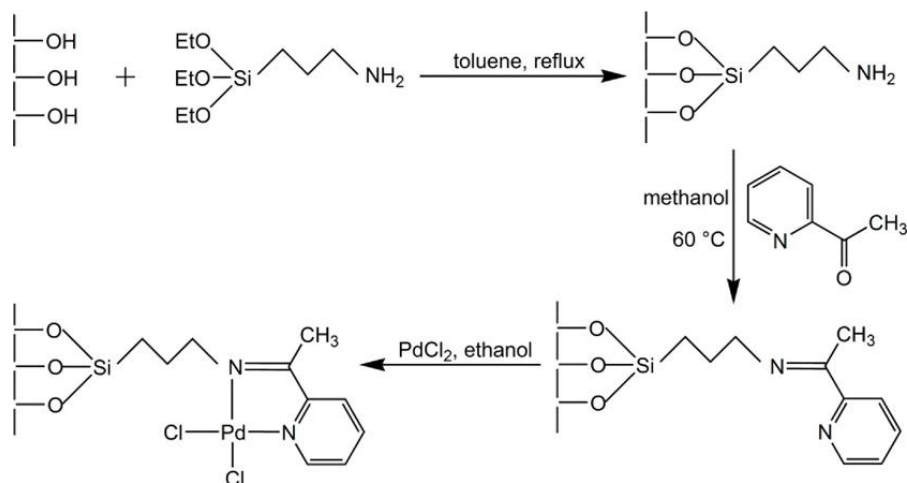


Figure 30. Schéma de la fonctionnalisation de la SBA-16 par l'APTES, puis formation du complexe de palladium (adapté de la référence 183).

Certains travaux visent tout de même à former des NPs dans les pores du support inorganique. En effet, notre groupe a synthétisé des NPs de phosphure de cobalt en greffant le cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-(HN(PPh}_2)_2))]$ à la SBA-15 fonctionnalisée par des groupements $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$. L'activation thermique de l'entité ainsi formée a donné lieu à la formation de NPs de phosphure de cobalt (**Figure 31**).⁷² D'autres chercheurs ont par exemple préparé des NPs d'oxyde de manganèse supportées dans les pores de la SBA-15.¹⁸⁴ Pour ce faire, ils ont modifié la synthèse de la SBA-15 pour que la surface soit couverte de groupements acides carboxyliques. Ils ont ensuite fait réagir avec le cluster $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$, puis calciné pour obtenir des NPs de Mn_3O_4 .

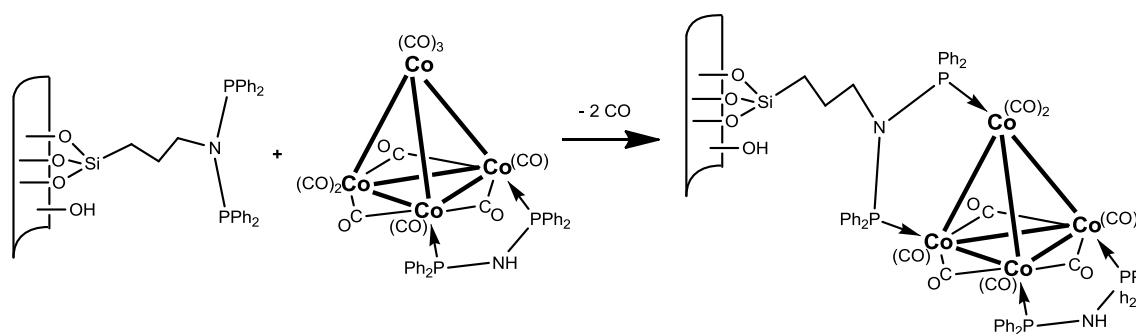


Figure 31. Schéma du greffage du cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-(HN(PPh}_2)_2))]$ à la surface de la SBA-15 fonctionnalisée.⁷²

4.2.4. Dépôt en phase vapeur

Le précurseur est sublimé et déposé sur la matrice poreuse par un flux de gaz inerte. Bien souvent, celui-ci est un composé organométallique facile à volatiliser, comme un complexe carbonyle à faible nucléarité. Cette technique est plutôt utilisée pour préparer des films sur des surfaces planes, mais elle a tout de même été employée pour insérer de fines NPs dans les pores de silices mésoporeuses. En effet, des NPs de siliciure de cobalt ont pu être obtenues dans les pores de la SBA-

15,¹⁸⁵ et des NPs de Pd ont été observées dans la matrice COK-12.¹⁸⁶ Dans les deux cas, la matrice est préalablement chauffée à 500 °C pour éliminer toute trace d'eau ou autres molécules adsorbées. Ensuite, les complexes-précurseurs $[\text{Co}(\text{SiCl}_3)(\text{CO})_4]$ et $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ sont respectivement sublimés sur les matrices hôtes SBA-15 et COK-12. Une étape de traitement thermique en atmosphère réductrice est ensuite nécessaire à l'obtention de NPs.

5. Objectifs de la thèse

Le but de mes travaux de thèse est la synthèse de NPs de phosphure de métaux dans les pores de la silice mésoporeuse SBA-15 à partir de clusters organométalliques traités thermiquement. Pour cela, nous avons plusieurs étapes à réaliser:

- Préparer, caractériser et étudier le comportement en fonction de la température des clusters organométalliques utilisés comme précurseurs. Ceux-ci contiennent des ligands phosphorés, pour former des phases phosphures à haute température.
- Synthétiser et caractériser les matrices de silice mésoporeuse SBA-15. Celle-ci a été choisie pour sa versatilité, sa facilité de synthèse, la possibilité de moduler ses caractéristiques structurales (notamment la taille des pores) et sa stabilité thermique.
- Imprégner ces clusters dans les silices mésoporeuses, puis effectuer des traitements thermiques. La méthode d'imprégnation retenue pour insérer les clusters dans la SBA-15 est l'imprégnation humide, car elle présente l'avantage d'être relativement simple à mettre en œuvre, d'être reproductible, et d'être adaptée à la nature de nos précurseurs.
- Etudier les matériaux obtenus après traitements thermiques sous atmosphères contrôlées.

Dans ce chapitre, nous avons fixé le cadre dans lequel s'inscrit notre étude, et apporté des éléments de réponse quant à certains de nos choix.

Références bibliographiques

- ¹ A.W. Burns, K. A. Layman, D.H. Bale, M.E. Bussell, *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *343*, 68–76.
- ² R.J. Farrauto, R.M. Heck, *Catal. Today* **1999**, *51*, 351–360.
- ³ G. Bate, *In Ferromagnetic Materials, Recording Materials*; Wohlfarth, E. D., Ed.; North-Holland: Amsterdam, **1980**, Vol. 2, p 381.
- ⁴ S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2161–2175.
- ⁵ Z. Deng, S. Xu, S. Li, *Int. J. Pharm.* **2008**, *351*, 236–243.
- ⁶ J. Li, L. Shi, Y. Chen, Y. Zhang, Z. Guo, B.-L. Su, W. Liu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9774–9781.
- ⁷ a) D. Jeevitha, Kanchana Amarnath, *Colloids Surf., B* **2013**, *101*, 126–134; b) E. Bouyer, G. Mekhloufi, V. Rosilio, J.-L. Grossiord, F. Agnely, *Int. J. Pharm.* **2012**, *436*, 359–378.
- ⁸ a) P.J. Thomas, P. O'Brien, in *Nanomaterials Chemistry*, ed. C.N.R. Rao, A. Muller and A.K. Cheetham, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 1–36; b) C.N.R. Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni, *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**; c) C.N.R. Rao, H.S.S. Ramakrishna Matte, Rakesh Voggu, A. Govindaraj, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5089–5120.
- ⁹ E.V. Levchenko, A.V. Evteev, T. Lorscheider, I.V. Belova, G.E. Murch, *Comput. Mater. Sci.* **2013**, *79*, 316–325.
- ¹⁰ M. Faraday, *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **1857**, *147*, 145–181.
- ¹¹ <https://scifinder.cas.org/>
- ¹² A.B. Smetana, J.S. Wang, J. Boeckl, G.J. Brown, C.M. Wai, *Langmuir* **2007**, *23*, 10429–10432.
- ¹³ C. Petit, P. Lixon, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12974–12983.
- ¹⁴ H.T. Yang, C.M. Shen, Y.G. Wang, Y.K. Su, T.Z. Yang, H.J. Gao, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 70–74.
- ¹⁵ J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, *12*, 891-895.
- ¹⁶ T.J. Trentler, T.E. Denler, J.F. Bertone, A. Agrawal, V.L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1613–1614.
- ¹⁷ S.W. Depner, K.R. Kort, C. Jaye, D.A. Fischer, S. Banerjee, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14126–14134.
- ¹⁸ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- ¹⁹ M.B. Mohamed, K.M. AbouZeid, V. Abdelsayed, A.A. Aljarash, M.S. El-Shall, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2766–2772.

- 20 L.M. Rossi, J. Dupont, G. Machado, P.F.P. Fichtner, C.D. Radtke, I.J.R. Baumvol, S.R. Teixeira, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 901–910.
- 21 S. Carencio, D. Portehault, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7981–8065.
- 22 S. Carencio, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, *l'Actualité Chimique*, **avril 2012**, n° 62.
- 23 Corbridge, D. E. C. *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*; Fourth Edition ed.; Elsevier: New York, **1990**.
- 24 B. Pelletier, C. Pelletier, J. Sédillot, *Mémoires et observations de chimie (vol. 2)*, Croullerois, Paris, **1978**. Les travaux de B. Pelletier datent de 1972. Ce livre, disponible intégralement sur internet, est un recueil posthume assemblé par C. Pelletier et J. Sédillot.
- 25 K. Yang, J.C. Cowles, J.R. East, G.I. Haddad, *IEEE Trans. Electron. Devices* **1995**, *42*, 1047–1058.
- 26 W.E. Buhro, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1131–1148.
- 27 W.T. Masselinka, F. Hatamia, G. Musslera, L. Schrottke, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2001**, *4*, 497–501.
- 28 N. Sweeny, C. Rohrer, O. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 799–800.
- 29 a) J. Deng, X. Zhang, *Solid State Ionics* **1989**, *32-33*, 1006–1011; b) J. Deng, J. Yang, S. Sheng, H. Chen, G. Xiong, *J. Catal.* **1994**, *150*, 434–438; Y. Chen, *Catal. Today* **1998**, *44*, 3–16.
- 30 H. Li, H. Li, W.L. Dai, W. Wang, Z. Fang, J.F. Deng, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *152*, 25–34.
- 31 J.F. Deng, H. Li, W. Wang, *Catal. Today* **1999**, *51*, 113–125.
- 32 a) S.T. Oyama, *J. Catal.* **2003**, *216*, 343–352; b) S.T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.-K. Lee, *Catal. Today* **2009**, *143*, 94–107; et les références citées dans ces articles.
- 33 a) S.L. Brock, S.C. Perera, K.L. Stamm, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3364–3371; b) S.L. Brock, K. Senevirathne, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1552–1559.
- 34 a) T.C. Ho, *Catal. Today* **2004**, *98*, 3–18 ; b) T.C. Ho, *Catal. Today* **2008**, *130*, 206–220.
- 35 a) J.R. Hayes, R.H. Bowker, A.F. Gaudette, M.C. Smith, C.E. Moak, C.Y. Nam, T.K. Pratum, M.E. Bussell, *J. Catal.* **2010**, *276*, 249–258 ; b) Q. Guan, C. Sun, R. Li, W. Li, *Catal. Comm.* **2011**, *14*, 114–117; et les références citées dans ces articles.
- 36 D. Valencia, T. Klimova, *Catal. Today* **2011**, *166*, 91–101.
- 37 a) C. Stinner, R. Prins, T. Weber, *J. Catal.* **2000**, *191*, 438–444; b) C. Stinner, R. Prins, T. Weber, *J. Catal.* **2001**, *202*, 187–194; c) V. Zuzaniuk, R. Prins *J. Catal.* **2003**, *219*, 85–96.
- 38 a) E. Furimsky, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *199*, 147–190; b) H.Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S.T. Oyama, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *391*, 305–310.
- 39 S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee, W.-J. Chun, *J. Catal.* **2004**, *221*, 263–273.

- 40 a) H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33–51; b) M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419–441; c) H.G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273.
- 41 B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, *Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen, London and Wiley, New York, **1965**.
- 42 J.P. Odile, S. Soled, C.A. Castro, A. Wold, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 283–286.
- 43 a) H. Fjellvag, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1984**, *A 38*, 563–573; b) R.A. Booth, S.A. Majetich, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 07A926.
- 44 S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, *J. Phys. F Met. Phys.* **1987**, *17*, 475–482.
- 45 S. Ohta, H. Onmayashiki, *Physica B* **1998**, *253*, 193–202.
- 46 a) S. Motojima, K. Haguri, Y. Takahashi, K. Sugiyama, *J. Less-Common Met.* **1979**, *64*, 101–106; b) S. Motojima, T. Wakamatsu, K. Sugiyama, *J. Less-Common Met.* **1981**, *82*, 379–383.
- 47 S. Izhar, M. Nagai, *Catal. Today* **2009**, *146*, 172–176.
- 48 H.L. Su, Y. Xie, B. Li, X.M. Liu, Y.T. Qian, *Solid State Ionics* **1999**, *122*, 157–160.
- 49 M.G. Kim, S. Lee, J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A89–A94.
- 50 a) V. Pralong, D.C.S. Souza, K.T. Leung, L.F. Nazar, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 516–520; b) R. Alcantara, J.L. Tirado, J.C. Jumas, L. Monconduit, J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources* **2002**, *109*, 308–312.
- 51 D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson, L.F. Nazar, *Science* **2002**, *296*, 2012–2015.
- 52 a) S. Boyanov, J. Bernardi, F. Gillot, L. Dupont, M. Womes, J.M. Tarascon, L. Monconduit, M.L. Doublet, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3531–3538; b) S. Boyanov, M. Womes, L. Monconduit, D. Zitoun, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3684–3692.
- 53 D.C.C. Silva, O. Crosnier, G. Ouvrard, J. Greedan, A. Safa-Sefat, L.F. Nazar, *Electrochem. Solid State Lett.* **2003**, *6*, A162–A165.
- 54 K. Wang, J. Yang, J. Xie, B. Wang, Z. Wen, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 480–483.
- 55 X.F. Qian, Y. Xie, Y.T. Qian, X.M. Zhang, W.Z. Wang, L. Yang, *Mater. Sci. Eng. B* **1997**, *49*, 135–137.
- 56 X.F. Qian, X.M. Zhang, C. Wang, W.Z. Wang, Y.T. Qian, *Mater. Res. Bull.* **1998**, *33*, 669–672.
- 57 Y. Xie, H.L. Su, X.F. Qian, X.M. Liu, Y.T. Qian, *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 88–91.
- 58 G. Yunle, G. Fan, Y. Qian, Z. Huagui, Y. Ziping, *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 1101–1105.
- 59 S. Liu, X. Liu, L. Xu, Y. Qian, X. Ma, *J. Cryst. Growth* **2007**, *304*, 430–434.
- 60 H. Hou, Q. Yang, C. Tan, G. Ji, B. Gu, Y. Xie, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1272–1273.
- 61 a) S.C. Perera, P.S. Fodor, G.M. Tsoi, L.E. Wenger, S.L. Brock, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4034–4038; b) S.C. Perera, G. Tsoi, L.E. Wenger, S.L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13960–13961.
- 62 H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L.-W. Wang, W. E. Buhro, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 517–520.

- 63 J. Park, B. Koo, Y. Hwang, C. Bae, K. An, J.-G. Park, Y.M. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2282–2285.
- 64 J. Park, B. Koo, K.Y. Yoon, Y. Hwang, M. Kang, J.-G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8433–8440.
- 65 R.-K. Chiang, R.-T. Chiang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 369–371.
- 66 A.E. Henkes, Y. Vasquez, R.E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1896–1897.
- 67 A.E. Henkes, R.E. Schaak, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 671–677.
- 68 A.E. Henkes, R.E. Schaak, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4234–4242.
- 69 D.-H. Ha, L.M. Moreau, C.R. Bealing, H. Zhang, R.G. Hennig, R.D. Robinson, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11498–11510.
- 70 a) D.C. Phillips, S.J. Sawhill, R. Self, M.E. Bussell, *J. Catal.* **2002**, *207*, 266–273; b) X. Wang, P. Clark, S.T. Oyama, *J. Catal.* **2002**, *208*, 321–331.
- 71 C.M. Lukehart, S.B. Milne, S.R. Stock, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 903–908.
- 72 F. Schweyer-Tihay, P. Braunstein, C. Estournès, J.L. Guille, B. Lebeau, J.-L. Paillaud, M. Richard-Plouet, J. Rose, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 57–62.
- 73 N.A. Smith, A.W. Nicholls, I.R. Harris, B. Cockayne, W.R. MacEwan, *J. Cryst. Growth* **1984**, *69*, 269–274.
- 74 H.A. Mook, N. Wakabayashi, D. Pan, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *34*, 1029–1033.
- 75 Rose, *Ann.* **1827**, *9*, 40.
- 76 a) Granger, *C. R.* **1896**, *123*, 177; Granger, *Bull. Soc. Chim.* **1896**, [3], *15*, 1088; b) Granger, *Ann. Chim. Phys.* **1898**, [7], *14*, 49.
- 77 *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed.; T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramaniam, L. Kacprzak, Eds.; ASM International: Materials Park, OH, **1990**.
- 78 H. Nowotny, *Z. Anorg. Chem.* **1947**, *254*, 31–36.
- 79 Zhdanov, Glagoleva, *Trudy Inst. Krist. Akad. Nauk. S. S. S. R.* **1954**, *9*, 211.
- 80 S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1961–1979.
- 81 R. Skala, M. Drabek, *Bulletin of Geosciences* **2001**, *76*, 209–216.
- 82 Maronneau, *C. R.* **1900**, *130*, 656.
- 83 Z. Qian, W. Xiang, Q. Shan, *Chin. Phys. B* **2011**, *20*, 066101.
- 84 R.B. King, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3048–3051.
- 85 J.L. Wang, Q. Yang, Z.D. Zhang, S.H. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7916–7924.
- 86 Y.J. Kim, K.H. Lee, W.Y. Jeung, K.B. Kim, *J. Kor. Electrochem. Soc.* **2003**, *6*, 208–211.
- 87 H. Hou, Q. Peng, S. Zhang, Q. Guo, Y. Xie, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2625–2630.
- 88 N. Zhang, A. Shan, R. Wang, C. Chen, *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*, 1197–1200.
- 89 J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Appl. Catal. B: Env.* **2009**, *92*, 100–113.

- 90 a) Schemtschuschny, Schepeleff, *Z. Anorg. Chem.* **1909**, *64*, 245; b) Schemtschuschny,
Schepeleff, *J. Russ. Ges. [Chem.]* **1909**, *41*, 862.
- 91 J.L. Haughton, *J. Iron Steel Inst.* **1927**, *115*, 417.
- 92 G. Hägg, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis*, **1929**, Ser. IV, *7*, No. 1.
- 93 S. Liu, Y. Qian, X. Ma, *Mat. Lett.* **2008**, *62*, 11–14.
- 94 Y. Ni, J. Li, L. Jin, J. Xia, J. Hong, K. Liao, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2055–2059.
- 95 Y. Ni, J. Li, L. Zhang, X. Wei, *Mat. Res. Bull.* **2009**, *44*, 1166–1172.
- 96 H. Huang, X. Huang, Z. Zhu, J. Dai, *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 1713–1715.
- 97 W. Maneerprakorn, M.A. Malik, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2329–2335.
- 98 E. Ye, S.-Y. Zhang, S.H. Lim, M. Bosman, Z. Zhang, K.Y. Win, M.-Y. Han, *Chem. Eur. J.*
2011, *17*, 5982–5988.
- 99 H. Zhang, D.-H. Ha, R. Hovden, L.F. Kourkoutis, R.D. Robinson, *Nano Lett.*, **2011**, *11*, 188–
197.
- 100 T. Saito, M. Igarashi, M. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 7209–7212.
- 101 Y.K. Kim, Y.W. Cho, *J. Alloys Compd.* **2005**, *393*, 211–218.
- 102 J. Guan, Y. Wang, M. Qin, Y. Yang, X. Li, A. Wang, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1550–
1555.
- 103 W. Peng, L. Jiao, Q. Huan, L. Li, J. Yang, Q. Zhao, Q. Wang, H. Du, G. Liu, Y. Si, Y. Wang, H.
Yuan, *J. Alloys Compd.* **2012**, *511*, 198–201.
- 104 H. Wang, Y. Shu, A. Wang, J. Wang, M. Zheng, X. Wang, T. Zhang, *Carbon* **2008**, *46*, 2076–
2082.
- 105 K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. W. Haul, L. Moscou, J. Pierotti, J. Rouquerol, T.
Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- 106 Galo J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093–
4138.
- 107 Site internet de l'association internationale des zéolithes (IZA) <http://www.iza-online.org/>
- 108 L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- 109 J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu,
D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.*
1992, *114*, 10834–10843.
- 110 A.V. Kabanov, E.V. Batrakova, N.S. Melik-Nubarov, N.A. Fedoseev, T.Yu. Dorodnich, V.Yu.
Alakhov, V.P. Chekhonin, I.R. Nazalova, V.A. Kabanov, *J. Controlled Release* **1992**, *22*, 141–
157.
- 111 *The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*; D.F. Evans,
H. Wennerström, Eds.; VCH Publishers: Weinheim, Germany, **1994**.

- ¹¹² D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- ¹¹³ P. Alexandridis, T.A. Hatton, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, *96*, 1–46.
- ¹¹⁴ A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choib, F. Fajula, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 73–79.
- ¹¹⁵ D.G. Bucknall, H.L. Anderson, *Science* **2003**, *302*, 1904–1905.
- ¹¹⁶ G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145–4159.
- ¹¹⁷ Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–321.
- ¹¹⁸ Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.
- ¹¹⁹ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- ¹²⁰ T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992.
- ¹²¹ Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *Science*, **1995**, *268*, 1324–1327.
- ¹²² D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- ¹²³ Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin, R. Ryoo, *Nature*, **2000**, *408*, 449–453.
- ¹²⁴ D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, J. Kim, Y. Han, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2668–2672.
- ¹²⁵ S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242–1244.
- ¹²⁶ P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* **1996**, *271*, 1267–1269.
- ¹²⁷ S.S. Kim, W. Zhang, T.J. Pinnavaia, *Science* **1998**, *282*, 1302–1305.
- ¹²⁸ R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, C.H. Shin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17718–17721.
- ¹²⁹ J.L. Blin, A. Léonard, B.L. Su, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3542–3553.
- ¹³⁰ J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, K.B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177–2178.
- ¹³¹ R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- ¹³² S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712–10713.
- ¹³³ F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3604–3622.
- ¹³⁴ M. Impéror-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11925–11933.
- ¹³⁵ M.-C. Chao, C.-H. Chang, H.-P. Lin, C.-Y. Tang, C.-Y. Lin, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 6453–6462.
- ¹³⁶ D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 275–279.
- ¹³⁷ T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *153*, 100–114.
- ¹³⁸ P.F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5049–5053; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *287*, 717–720.

- ¹³⁹ T. Klimova, A. Esquivel, J. Reyes, M. Rubio, X. Bokhimi, J. Aracil, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *93*, 331–343.
- ¹⁴⁰ H.I. Lee, J.H. Kim, G.D. Stucky, Y. Shi, C. Pak J.M. Kim, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8483–8487.
- ¹⁴¹ M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1961–1968.
- ¹⁴² B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2002**, 1186–1187.
- ¹⁴³ L. Xiao, J. Li, H. Jin, R. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *96*, 413–418.
- ¹⁴⁴ T. Benamor, L. Michelin, B. Lebeau, C. Marichal, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *147*, 334–342.
- ¹⁴⁵ M. Kruk, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1678–1687.
- ¹⁴⁶ A. Galarnau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* **2001**, *17*, 8328–8335.
- ¹⁴⁷ T. Iwanaga, M. Suzuki, H. Kunieda, *Langmuir* **1998**, *14*, 5775–5781.
- ¹⁴⁸ W.-H. Zhang, L. Zhang, J. Xiu, Z. Shen, Y. Li, P. Ying, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *89*, 179–185.
- ¹⁴⁹ R. Ryoo, C.H. Ko, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11465–11471.
- ¹⁵⁰ Manuscrit en préparation.
- ¹⁵¹ J.S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **1990**, *58*, L1–L4.
- ¹⁵² M.E. Raimondi, L. Marchese, E. Gianotti, T. Maschmeyer, J.M. Seddon, S. Coluccia, *Chem. Commun.* **1999**, 87–88.
- ¹⁵³ H.B. Jervis, M.E. Raimondi, R. Raja, T. Maschmeyer, J.M. Seddon, D.W. Bruce, *Chem. Commun.* **1999**, 2031–2032.
- ¹⁵⁴ Z.-Y. Yuan, H.-T. Ma, Q. Luo, W. Zhou, *Mat. Chem. Phys.* **2002**, *77*, 299–303.
- ¹⁵⁵ S. Grosshans-Vières, F. Tihay-Schweyer, P. Rabu, J.-L. Paillaud, P. Braunstein, B. Lebeau, C. Estournès, J.-L. Guille, J.-M. Rueff, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *106*, 17–27.
- ¹⁵⁶ S. Kilicarslan, M. Dogan, T. Dogu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 3674–3682.
- ¹⁵⁷ S. Wu, Y. Han, Y.-C. Zou, J.-W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.-Z. Liu, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 486–492.
- ¹⁵⁸ M.U. A. Prathap, B. Kaur, R. Srivastava, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *381*, 143–151.
- ¹⁵⁹ C. Liang, K. Hong, G.A. Guiochon, J.W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5785–5789.
- ¹⁶⁰ H. Wang, A. Wang, X. Wanga, T. Zhang, *Chem. Commun.* **2008**, 2565–2567.
- ¹⁶¹ X. Wang, S. Dai, *Adsorption* **2009**, *15*, 138–144.
- ¹⁶² Y. Zhai, Y. Dou, X. Liu, B. Tua, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3292–3300.
- ¹⁶³ Z. Liu, Y. Song, Y. Yang, J. Mi, L. Deng, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 274–278.
- ¹⁶⁴ E. Mantovani, N. Palladino, A. Zanobi, *J. Mol. Catal.* **1977-1978**, *3*, 285–291.

- ¹⁶⁵ G.-C. Shen, A.-M. Liu, T. Shido, M. Ichikawa, *Top. Catal.* **1995**, 2, 141–154.
- ¹⁶⁶ C. Xu, D. Mochizuki, Y. Hashimoto, T. Honda, Y. Tsukahara, T. Yamauchi, Y. Wada, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3113–3120.
- ¹⁶⁷ H. Yang, L. Zhang, W. Su, Q. Yang, C. Li, *J. Catal.* **2007**, 248, 204–212.
- ¹⁶⁸ H. Fan, X. Jin, L. Wang, C.T. Williams, T. Cai, C. Liang, *Catal. Lett.* **2012**, 142, 854–859.
- ¹⁶⁹ J.A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 477–510.
- ¹⁷⁰ C. Pham-Huu, N. Keller, C. Estournès, G. Ehret, M. J. Ledoux, *Chem. Commun.* **2002**, 1882–1883.
- ¹⁷¹ a) R.A. Dagle, Y. Wang, G.-G. Xia, J.J. Strohm, J. Holladay, D.R. Palo, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 326, 213–218; b) G Prieto, A. Martinez, R. Murciano, M.A. Arribas, *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, 367, 146–156.
- ¹⁷² I.G. Baek, S.J. You, E.D. Park, *Bioresour. Technol.* **2012**, 114, 684–690.
- ¹⁷³ a) M. Impéror-Clerc, D. Bazin, P. Beaunier, M.D. Appay, A. Davidson, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1813–1821; b) V. Escax, M. Impéror-Clerc, D. Bazin, A. Davidson, *C. R. Acad. Sci.* **2005**, 3-4, 663–677; c) I. Lopes, N. El Hassan, H. Guerba, G. Wallez, A. Davidson, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5826–5828; d) J. van der Meer, I. Bardez-Giboire, C. Mercier, B. Revel, A. Davidson, R. Denoyel, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3507–3515.
- ¹⁷⁴ I. Lopes, N. El Hassan, H. Guerba, G. Wallez, A. Davidson, *C. R. Chimie* **2005**, 8, 663–677.
- ¹⁷⁵ I. Lopes, N. El Hassan, H. Guerba, G. Wallez, A. Davidson, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5826–5828.
- ¹⁷⁶ C. He, X. Zhang, S. Gao, J. Chen, Z. Hao, *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, 18, 1598–1605.
- ¹⁷⁷ M.-Y. Cheng, C.-J. Pana, B.-J. Hwang, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5193–5200.
- ¹⁷⁸ H. Tan, K. Li, S. Sioud, D. Cha, M.H. Amad, M.N. Hedhili, Z.A. Al-Talla, *Catal. Commun.* **2012**, 26, 248–252.
- ¹⁷⁹ S. Ajaikumar, M. Golets, W. Larsson, A. Shchukarev, K. Kordas, A.-R. Leino, J.-P. Mikkola, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, 173, 99–111.
- ¹⁸⁰ S.G. Aspromonte, Á. Sastre, A.V. Boix, M.J. Cocero, E. Alonso, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, 148, 53–61.
- ¹⁸¹ V.V. Pushkarev, K. An, S. Alayoglu, S.K. Beaumont, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **2012**, 292, 64–72.
- ¹⁸² K. Dhara, K. Sarkar, D. Srimani, S.K. Saha, P. Chattopadhyay, A. Bhaumik, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6395–6402.
- ¹⁸³ S. Wei, Z. Ma, P. Wang, Z. Dong, J. Ma, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 370, 175–181.
- ¹⁸⁴ B. Folch, J. Larionova, Y. Guari, C. Guérin, A. Mehdi, C. Reye, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2703–2711.
- ¹⁸⁵ A. Zhao, X. Zhang, X. Chen, J. Guan, C. Liang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3962–3967.

¹⁸⁶ L. Wang, M. Zhang, M. Zhang, G. Sha, C. Liang, *Energy Fuels* **2013**, 27, 2209–2217.

Chapitre II:
Synthèses et techniques expérimentales

Sommaire

| | |
|--|----|
| 1. Techniques de caractérisation..... | 63 |
| 1.1. Spectroscopie infrarouge (IR) | 63 |
| 1.1.1. Principe..... | 63 |
| 1.1.2. Appareillage | 64 |
| 1.2. Analyses thermogravimétriques (ATG) | 65 |
| 1.3. Diffraction de rayons X (DRX)..... | 66 |
| 1.3.1. Principe..... | 66 |
| 1.3.2. Appareillage | 67 |
| 1.4. Manométrie d'adsorption d'azote | 68 |
| 1.4.1. Principe..... | 68 |
| 1.4.1.1. Mesure de surface spécifique: théorie BET | 70 |
| 1.4.1.2. Mesure de la taille des pores: théorie BJH et BdB | 71 |
| 1.4.1.3. Estimation de la microporosité: "méthode t" | 71 |
| 1.4.2. Appareillage | 72 |
| 1.5. Microscopies électroniques | 72 |
| 1.5.1. A balayage (MEB)..... | 72 |
| 1.5.1.1. Principe | 72 |
| 1.5.1.2. Appareillage | 74 |
| 1.5.2. En transmission (MET) | 75 |
| 1.5.2.1. Principe et appareillage | 75 |
| 1.5.2.2. Autres fonctionnalités | 76 |
| 1.6. Spectrométrie de fluorescence X..... | 77 |
| 1.6.1. Principe..... | 77 |
| 1.6.2. Appareillage | 78 |
| 1.7. Mesures magnétiques | 78 |
| 1.7.1. Rappels sur le magnétisme | 78 |
| 1.7.2. Appareillage | 82 |
| 2. Synthèse de précurseurs | 83 |
| 2.1. Clusters organométalliques | 83 |
| 2.1.1. $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ | 83 |
| 2.1.2. $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppa})]$ | 85 |
| 2.1.3. $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\text{dppa})_2]$ | 87 |
| 2.1.4. $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2]$ | 88 |
| 2.2. Silices mésoporeuses organisées | 90 |
| 2.2.1. Synthèse..... | 90 |
| 2.2.2. Caractérisations | 90 |
| 2.3. Imprégnation | 93 |
| 2.4. Traitements thermiques | 93 |

Ce chapitre se divise en deux parties majeures: les techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour identifier les matériaux obtenus, puis la synthèse des différents précurseurs dont nous avons eu besoin pour préparer nos nanoparticules, ainsi que les divers traitements nécessaires à l'obtention de celles-ci.

1. Techniques de caractérisation

1.1. Spectroscopie infrarouge (IR)¹

La spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen efficace de caractériser un grand nombre de molécules organiques et inorganiques. Et c'est pour nous le meilleur moyen de caractériser les clusters que nous avons synthétisés, car chacun a une signature propre (grâce aux groupements carbonyle), ce qui permet de s'assurer de la nature du produit obtenu.

1.1.1. Principe

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques.

Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée: élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome (**Figure 1**).

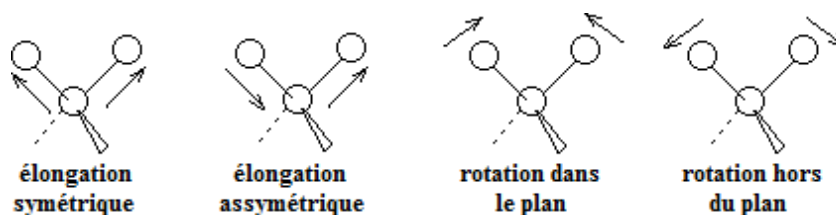


Figure 1. Exemples de modes de vibration possibles.

La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . On peut aussi s'intéresser parfois au proche IR (14 290-4000 cm^{-1}) ou à l'IR lointain (700-200 cm^{-1}). Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes. La région qui nous intéresse particulièrement est la zone 2200-1700 cm^{-1} , car les bandes d'absorption des groupements carbonyle y apparaissent.

La position des bandes observées sur les spectres IR entre 4000 et 400 cm^{-1} est donnée en nombre d'onde (cm^{-1}), qui est proportionnel à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation sont observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde, et inversement, les vibrations de rotation sont observées pour des plus faibles valeurs.

1.1.2. Appareillage

Les spectromètres modernes utilisent une source émettant toute la gamme de longueurs d'ondes de l'IR dans un même faisceau. Le dispositif est décrit sur le schéma de gauche de la **Figure 2**. Le faisceau émis par la source est divisé en deux par une lame séparatrice. Chaque portion du faisceau est renvoyée par un miroir. L'un des miroirs est fixe, mais le second est amovible. Cet ensemble (miroirs + lame séparatrice) forme l'interféromètre. Le fait de modifier la position du miroir amovible induit une différence de marche entre les deux faisceaux séparés, ce qui a pour conséquence de former des interférogrammes. Ceux-ci sont ensuite convertis, par transformée de Fourier, en ce qui correspond à un point du spectre IR. Le spectre complet est obtenu en modifiant la position du miroir amovible de manière à balayer toute la gamme souhaitée.

Nous avons utilisé un spectromètre Nicolet 380 produit par *Thermo Electron*, qui fonctionne de cette manière. Le schéma de l'instrumentation est donné en **Figure 2** (à droite).

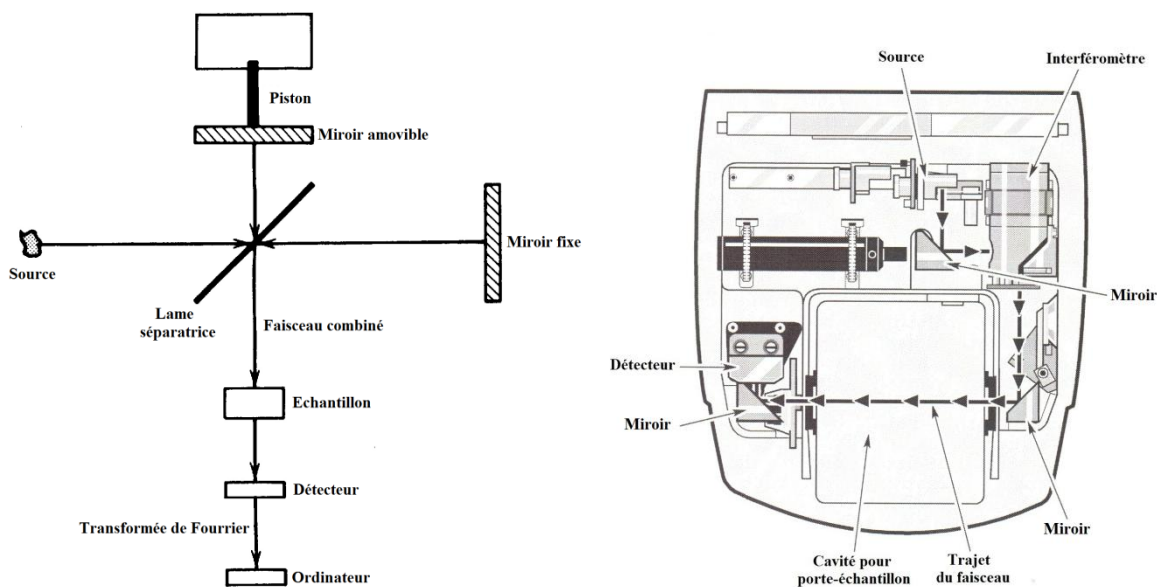


Figure 2. Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à gauche);
Schéma du spectromètre que nous avons utilisé dans notre laboratoire (à droite).

Les mesures ont été réalisées en transmission (solution de DCM ou pentane, selon la solubilité du composé), c'est-à-dire que le faisceau passe à travers l'échantillon. C'est ce qui est décrit en **Figure 2**. Il est également fréquent d'utiliser l'échantillon à l'état solide, que l'on mélange et pastille avec du KBr (ou du CsI), selon la fenêtre spectrale visée (KBr et CsI n'absorbent pas dans les mêmes régions).

1.2. Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'intérêt de cette technique est le suivi du comportement d'un échantillon donné en fonction de la température. Partant du principe que l'échantillon élimine de la matière sous forme gazeuse, s'oxyde, calcine de la matière organique, etc., on peut suivre l'évolution de sa masse sur une gamme de température précise. Cela implique que l'échantillon soit un solide.

Typiquement, la poudre est pesée dans un creuset (contenance maximale de 10-15 mg environ) et insérée dans l'appareil. La température et la vitesse de chauffage sont programmées par ordinateur. Il y a possibilité de choisir une atmosphère différente de l'air. On peut ainsi faire la mesure sous flux d'azote.

Souvent couplée à cette mesure, l'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer la différence entre la température du creuset à vide (référence) et la température du creuset contenant l'échantillon, dans des conditions de mesure identiques. Cela permet de voir les transformations endo- ou exothermiques de l'échantillon au cours du chauffage. Un pic endothermique est observé quand ΔT est négatif, et à l'inverse, un pic exothermique apparaît quand ΔT est positif.

Un exemple concret est présenté en **Figure 3**. C'est l'ATG/ATD du cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ sous atmosphère neutre (N_2), entre 0 et 900 °C, avec une rampe de température de 2 °C/min. On a tracé sur la courbe du haut le rapport entre la masse mesurée et la masse initiale. On voit donc l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. La proportion de matière observée aux plateaux entre 400 et 850 °C et entre 850 et 900 °C ont permis d'identifier les phases obtenues: Co_3O_4 et CoO , respectivement. Ces phases doivent être confirmées par diffraction des rayons X, mais nous ne l'avons pas fait pour cet échantillon. La courbe du dessous représente l'ATD. On voit que la position de chaque pic correspond à un changement net de masse sur la courbe de l'ATG. Les pics positifs sont caractéristiques de transformations exothermiques, et les pics négatifs témoignent d'une transformation endothermique. Ainsi, on voit que les trois premières pertes de masse (entre 25 et 250 °C) sont exothermiques (perte de ligands carbonyle et oxydation), tandis que la perte de masse à 850 °C est endothermique (réduction de Co_3O_4 en CoO).

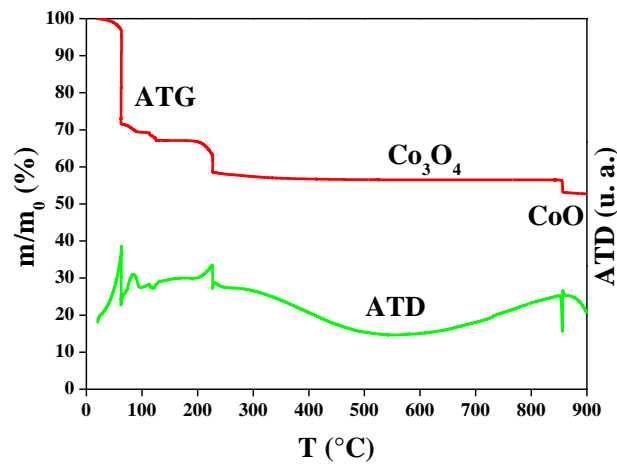


Figure 3. Courbes d'ATG et ATD du cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ sous N_2 .

Nous avons utilisé un appareil SDT Q600 de TA instrument sous air et sous N_2 . La rampe de température a été fixée à 2 °C/min .

1.3. Diffraction de rayons X (DRX)²

La diffraction des rayons est une technique d'analyse structurale très puissante. Elle permet de résoudre des nouvelles structures cristallines ou d'identifier des phases cristallines déjà connues, grâce aux bases de données constituées depuis plusieurs décennies. D'autres informations peuvent être tirées de cette analyse.

1.3.1. Principe

La matière cristalline est ordonnée à longue distance. Les atomes constitutants sont organisés en réseaux réguliers, et ils forment des familles de plans. Ces plans sont indexés selon des indices h , k et l (indices de Miller). Ainsi, lorsque les rayons X interagissent avec la matière, certains sont simplement diffusés, et d'autres sont diffractés. Chaque atome du réseau devient alors une source secondaire et diffuse les rayons dans toutes les directions. Il peut y avoir interférences. Cependant, pour que ces interférences soient constructives et que l'on ait une intensité diffractée, il faut qu'elles soient déphasées de $2n\pi$, où n est un entier non nul. En effet, Bragg a démontré que pour qu'il y ait diffraction des rayons X par un cristal, il faut que la longueur d'onde du faisceau incident soit un multiple de la différence de marche (en rouge et vert sur la **Figure 4**) entre deux rayons diffractés, selon la loi qui porte maintenant son nom:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

où n est un entier non nul, λ la longueur d'onde du rayon incident, d_{hkl} la distance entre deux plans atomiques d'une même famille, et θ l'angle entre le rayon incident et le premier plan réticulaire.

Cette loi est illustrée sur la **Figure 4**. On se rend compte que pour qu'il y ait diffraction par le réseau cristallin, il faut que la longueur d'onde soit de l'ordre de grandeur de la distance interatomique, mais inférieure.

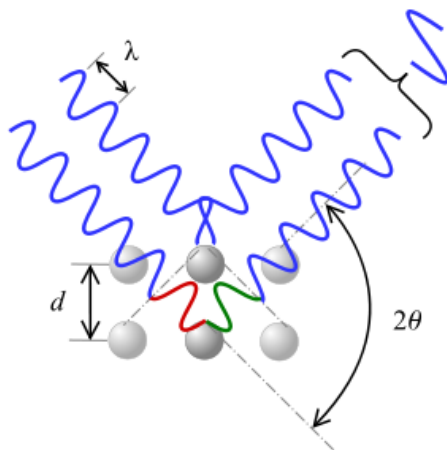


Figure 4. Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance interréticulaire entre eux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).

Chaque famille de plans qui diffracte donne lieu à une raie de diffraction sur le diffractogramme, à un angle 2θ qui dépend de la distance interatomique d_{hkl} .

Il est important de noter que les silices mésoporeuses organisées, comme la SBA-15 que nous utilisons, bien que non cristallines, présentent des arrangements réguliers et à longue distance des pores qui sont à l'origine des raies de diffraction aux petits angles 2θ . Ces raies permettent de remonter à la symétrie (cubique, hexagonale, etc.) et éventuellement au groupe d'espace.

1.3.2. Appareillage

La source de rayons X est généralement une plaque de cuivre (ou chrome ou cobalt) appelée anticathode. Les rayonnements (K_α et K_β) sont produits par bombardement de l'anticathode par des électrons, eux-mêmes émis et accélérés par l'application d'une tension électrique entre la source d'électrons (filament de tungstène par exemple) et l'anticathode. Ces rayons X, avant d'atteindre l'échantillon, peuvent être traités par un monochromateur, ce qui a pour effet de ne conserver qu'une seule longueur d'onde du faisceau initial, au détriment de l'intensité du signal reçu par le détecteur. Lorsqu'ils arrivent sur l'échantillon, ils sont réfléchis et diffractés vers un détecteur. Cela permet d'obtenir un diffractogramme, qui est une fonction $I = f(2\theta)$, où I est l'intensité, et θ l'angle du faisceau incident avec l'échantillon (**Figure 5**).

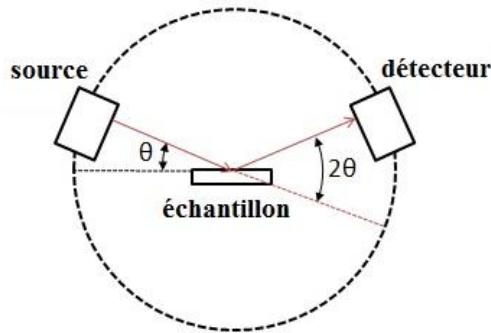


Figure 5. Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.

L'exploitation du diffractogramme permet entre autres d'identifier une phase déjà existante grâce à la position 2θ et l'intensité relative des raies, d'affiner une structure par la méthode Rietveld³ voire, au préalable, de résoudre celle-ci pour des données de hautes résolutions mais pour des paramètres de mailles pas trop élevés, ou encore de remonter aux quantités relatives des phases présentes dans l'échantillon dans le cas de mélange. La simple mesure de la largeur de raies à mi-hauteur (FWHM) permet de calculer la taille moyenne des cristallites (domaines diffractants) grâce à la formule de Scherrer.⁴

1.4. Manométrie d'adsorption d'azote

Cette technique donne accès à un grand nombre de caractéristiques physiques de l'échantillon analysé, en particulier, la porosité. La surface spécifique, la taille moyenne des pores, leur distribution de taille, ou encore le volume poreux peuvent ainsi être déterminés.

1.4.1. Principe

Le principe de la mesure repose sur le fait qu'un matériau peut adsorber et désorber un gaz (comme l'azote ou l'argon) à une température donnée, lorsqu'il est proche de la pression de vapeur saturante, que l'on appellera p° . La mesure se fait point par point. Un volume connu de gaz (dans notre cas l'azote) est introduit à 77 K dans le tube contenant l'échantillon préalablement dégazé, jusqu'à atteindre la pression p° . Le gaz commence alors à s'adsorber en phase liquide à la surface de l'échantillon, parce que l'on travaille à pression de vapeur saturante et température de condensation de l'azote. Conjointement à l'adsorption, la pression dans l'enceinte du tube baisse, puisque l'azote se condense. Une fois la pression à l'équilibre, on injecte un second volume d'azote, jusqu'à atteindre la pression p° , selon le même principe qu'avant. On répète ce procédé jusqu'à ce que la pression à l'équilibre après adsorption soit la pression p° . Chaque étape de cette expérience permet de tracer un point de l'isotherme d'adsorption. Les points de la branche de désorption sont mesurés en faisant la même expérience, mais en retirant un volume précis de gaz à chaque palier.

L'allure de l'isotherme d'adsorption et désorption est caractéristique de la taille des pores. On peut ainsi aisément discerner un solide mésoporeux d'une zéolithe par exemple. L'IUPAC a classifié les isothermes⁵ en six types différents: I à VI (**Figure 6**, à gauche). Les isothermes de type I sont souvent obtenus pour des matériaux microporeux dont la surface externe est plutôt faible (charbon actif, tamis moléculaires, certains oxydes poreux). Les isothermes de type II sont caractéristiques de matériaux non poreux, ou macroporeux. Le point B est la valeur de pression relative pour laquelle on suppose que la monocouche statistique est complétée, et que le début du remplissage de la multicouche commence. Les isothermes de type III et V sont plutôt rares (adsorption d'azote sur le polyéthylène par exemple). Ils sont obtenus lorsque les interactions adsorbant-adsorbat sont faibles. Le type IV est obtenu pour des matériaux mésoporeux dont les pores cylindriques ont une distribution de taille assez étroite, et dont la largeur de pore est régulière sur toute la longueur, y compris aux orifices (c'est le cas des silices MCM-41 ou SBA-15). Ce type d'isotherme n'est pas réversible, à cause de la condensation capillaire dans les mésopores. Les isothermes de types VI sont caractéristiques d'une adsorption pas-à-pas de multicouches sur une surface non poreuse.

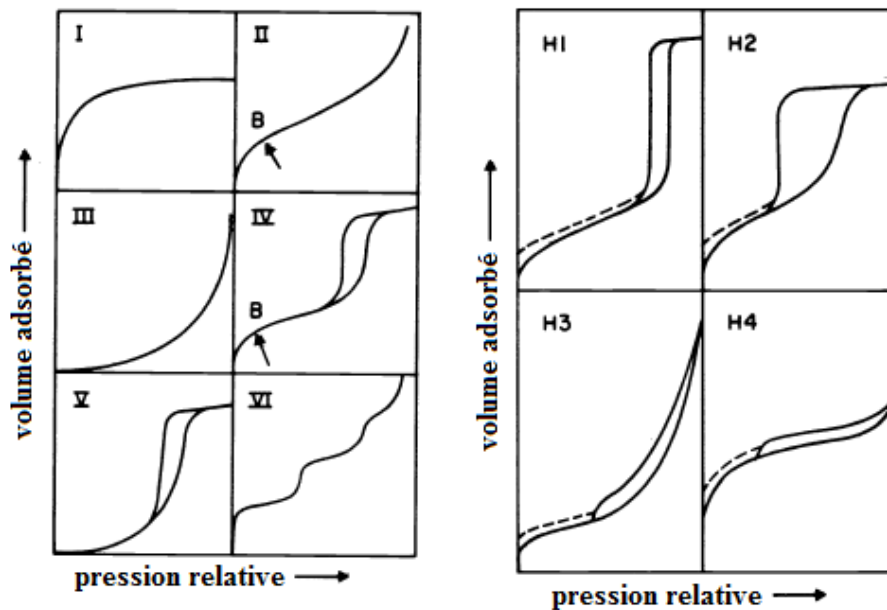


Figure 6. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC: (à gauche) isothermes de types I à VI; (à droite) hystérèses de type H1 à H4 (adapté de la référence 5).

De plus, lorsque la désorption n'est pas réversible, on observe un phénomène d'hystérèse. Ceux-ci sont également classifiés (**Figure 6**, à droite). Les hystérèses de type H1 et H2 peuvent être obtenues pour les isothermes de types IV, et présentent un palier de saturation, typique de solides mésoporeux. Le type H1, avec des branches d'adsorption et désorption parallèles, est généralement associé à des solides mésoporeux dont les pores ont une distribution de taille étroite (comme MCM-41 et SBA-15). Le type H2, en revanche, témoigne plutôt de mésopores coniques ou tubulaires déformés.

Les hystérèses H3 et H4 sont obtenues pour les isothermes de type III et I, respectivement. Le premier est typique de matériaux constitués d'agrégats dont les pores sont des fentes, et le second de matériaux dont les pores sont des fentes très fines.

Nous présenterons rapidement les méthodes principales pour calculer la surface spécifique, la taille des pores, et la microporosité des matériaux mésoporeux.

1.4.1.1. Mesure de surface spécifique: théorie BET

La surface spécifique est l'aire totale d'un matériau en comptant la surface externe, et la surface constituant la porosité. Elle s'exprime en surface par masse (m^2/g) en général.

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller⁶ (BET) ont développé un modèle permettant d'estimer la surface spécifique en calculant la surface occupée par une monocouche de gaz inerte à la surface d'un matériau poreux. Plusieurs hypothèses sont faites pour que le modèle soit applicable: les molécules adsorbées à la surface (phase liquide) sont en équilibre avec les molécules en phase gazeuse, et il y a échanges entre les deux phases constamment. Ils ont ainsi démontré l'équation suivante:

$$\frac{p}{V(p^\circ - p)} = \frac{1}{Vm C} + \frac{C - 1}{Vm C} \frac{p}{p^\circ}$$

V = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p ,

Vm = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

p = pression partielle du gaz,

p° = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail (77 K pour l'azote),

C = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

Cette équation linéaire n'est applicable que pour le domaine de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 car l'hypothèse est faite qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, ce qui n'est plus valable pour des pressions relatives plus élevées.

Ainsi, on peut remonter aux valeurs de Vm et C grâce à l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Vm C}$ et à la pente

$\frac{C-1}{Vm C}$ de la fonction $\frac{p}{V(p^\circ - p)} = f\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$.

Sachant également que la surface spécifique BET est la surface occupée par une molécule, multipliée par le nombre de molécules adsorbées, on obtient l'équation:

$$S(BET) = \sigma \frac{Vm \mathcal{N}}{VM}$$

σ = surface occupée par une molécule d'adsorbat (16.2 Å² dans le cas de l'azote),
 \mathcal{N} = nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹),
 Vm = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,
 VM = volume occupé par une mole d'adsorbat.

1.4.1.2. Mesure de la taille des pores: théorie BJH et BdB

Barrett, Joyner et Halenda⁷ ont proposé en 1938 une théorie reposant sur l'utilisation de l'équation de Kelvin pour estimer la taille des pores d'un matériau poreux. Celle-ci est basée sur le fait que le diamètre apparent des pores lors de la condensation capillaire est en réalité plus faible que le diamètre réel, car une couche est déjà adsorbée lorsque le phénomène se produit. Ainsi, en se basant sur la branche de désorption (point par point), et en considérant que pour un volume de gaz donné, une seule taille de pore se remplit, alors il est possible de remonter à la distribution de taille des pores.

Il a été montré par Galarneau *et al.*⁸ que la méthode BdB⁹ était plus adaptée que la méthode BJH pour l'estimation de la taille des pores de la SBA-15, notamment parce que la méthode BJH sous estime la taille d'environ 20 %. Nous utiliserons donc plutôt la méthode BdB dans nos travaux.

1.4.1.3. Estimation de la microporosité: "méthode t"

La "méthode t", développée par Lippens et de Boer en 1965,¹⁰ permet de distinguer différents types de porosité, et également d'estimer la microporosité dans le cas de la SBA-15.

Le principe est de comparer l'isotherme expérimentale obtenue pour l'échantillon étudié à une isotherme de référence, de matériau non poreux et de même nature chimique. Dans le cas de silices mésoporeuses organisées, la référence peut être le même matériau traité thermiquement à plus de 1000 °C, ce qui a pour effet de le rendre non poreux. L'isotherme de référence est alors de type II. Ensuite, pour chaque valeur de pression relative p/p° , on mesure le volume de gaz adsorbé sur l'échantillon de référence V_{ref}^a . Connaissant V_{ref}^a et $V_{m ref}^a$, le volume de la monocouche adsorbée sur la référence, on peut remonter à la valeur de t , la valeur de la multicouche: $t = V_{ref}^a / V_{m ref}^a$. On reporte enfin les valeurs de V^a , volume de gaz adsorbé sur l'échantillon analysé, en fonction de t . Le tracé est linéaire et passe par l'origine si le matériau étudié n'est pas poreux. S'il possède une microporosité et/ou une mésoporosité, l'ordonnée à l'origine de la portion linéaire donne la valeur du volume microporeux.

1.4.2. Appareillage

Les mesures d'adsorption et désorption d'azote ont été réalisées sur un ASAP 2420 (Micromeritics) à 77 K. Avant les analyses, les échantillons ont été dégazés à 50 °C pendant 1 h, puis à 100 °C pendant 15 h pour s'assurer que les pores sont vidés de toute molécule provenant de l'air. Le tube est ensuite rempli d'azote avant de réaliser les mesures d'adsorption. La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) pour une gamme de (p/p^0) allant de 0,03 à 0,2.⁶ La taille moyenne des pores a été estimée en appliquant la méthode BdB (Broekhoff de Boer) à la branche de désorption de l'isotherme.⁹

1.5. Microscopies électroniques¹¹

Les techniques de microscopie électronique sont relativement récentes, et se basent sur l'utilisation d'électrons comme onde électromagnétique, plutôt que sur les photons. En effet, la longueur d'onde de la lumière visible (entre 400 et 750 nm environ) ne permet qu'une résolution de l'ordre de 0,2 μm , tandis que les électrons accélérés utilisés en microscopie électronique ont une longueur d'onde beaucoup plus faible (de l'ordre du pm), ce qui permet une résolution à l'échelle atomique. Ce sont des méthodes qui nécessitent un équipement très coûteux, mais qui permettent de sonder la matière à très petite échelle. On distingue plusieurs types de microscopies électroniques, mais nous n'en avons utilisé que deux lors de nos travaux, c'est pourquoi nous ne traiterons que de celles-ci. Ce sont la microscopie électronique en transmission (MET), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

1.5.1. A balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est un outil qui permet de sonder la morphologie de surface (relief) et la composition chimique d'un échantillon sur une surface assez large et représentative. Le grossissement peut être réglé entre $\times 10$ et $\times 500\,000$ environ, ce qui permet une résolution de l'ordre du nanomètre (de 5 à 500 nm). L'épaisseur sondée peut aller de 1-10 nm à 100 nm, selon le type d'électrons détectés, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

1.5.1.1. Principe

L'échantillon est placé dans l'enceinte du microscope, sous vide poussé (environ 10^{-7} mbar). Ensuite, un faisceau d'électrons accélérés est envoyé sur cet échantillon. Plusieurs phénomènes interviennent lors de l'interaction électron-matière. Ainsi, on distingue les électrons transmis, les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, et les électrons Auger. Le balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons primaires est suivi en direct par ordinateur (balayage synchronisé). Les

électrons utilisés sont donc exclusivement ceux qui sont "renvoyés" par l'échantillon. Plusieurs modes d'observation sont possibles, selon les informations qui nous intéressent, et selon l'énergie des électrons détectés. La profondeur de détection et la résolution spatiale dépendent de l'énergie du rayonnement.

Le mode SEI se base sur un détecteur à électrons secondaires. Ces électrons proviennent des couches externes des atomes (bandes de conduction), et sont de relativement faible énergie. Cela permet des images avec une haute résolution (allant jusqu'à 5 nm).

Les électrons rétrodiffusés, provenant de la diffusion élastique des électrons primaires, sont captés par un second détecteur. Leur énergie est du même ordre que celle des électrons primaires. Leur détection ne permet pas une aussi bonne résolution que dans le cas précédent, mais elle permet d'obtenir des images contrastées en fonction du numéro atomique Z des éléments sondés. En effet, les atomes plus lourds rétrodiffusent plus d'électrons que les atomes plus légers, c'est pourquoi l'intensité du signal détecté est plus importante. Concrètement, les éléments plus lourds apparaissent plus clairs sur l'image que les éléments légers. Ceci est illustré sur la **Figure 7**. On y voit en clair un agrégat de phosphore de palladium Pd_3P , et en plus foncé la silice SBA-15. Le Pd est l'atome dont le numéro atomique est le plus élevé dans ce système, donc il apparaît en clair sur l'image.

Le mode LEI quant à lui, basé sur la détection des deux types d'électrons (secondaires et rétrodiffusés), permet une bonne caractérisation topologique de l'échantillon.

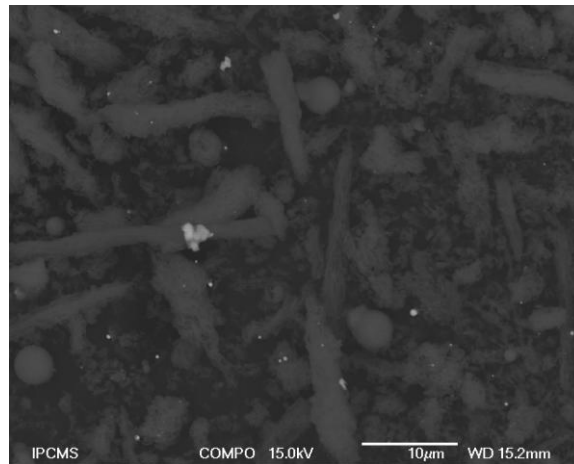


Figure 7. Image MEB en mode Compo de SBA-15 imprégnée de Pd_3P .

Il est également possible de se servir d'autres rayonnements issus de l'échantillon sous l'action du faisceau électronique pour accéder à plus d'informations. En effet, de même que pour la spectrométrie de fluorescence X (voir plus loin), l'énergie des électrons accélérés dans le microscope est suffisante pour ioniser partiellement les atomes de l'échantillon. Il en résulte une émission de rayonnements X, entre autres, dont la longueur d'onde (et donc l'énergie) est caractéristique de l'élément sondé. C'est la spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX). Le résultat est donné sous forme de spectre, dont l'aire des différents signaux permet de remonter à la quantité des éléments constitutifs de l'échantillon. La raie (en général K ou L) dépend de la couche électronique excitée (K,

L, etc.), donc de l'énergie du faisceau incident. Plus le faisceau est énergétique, plus il sera capable d'atteindre des électrons de couches internes.

La distance de travail (distance entre l'échantillon et la lentille objectif) est un facteur important dans la qualité des observations: si elle est courte, on a une meilleure résolution, si elle est grande, on perd en résolution, mais on sonde plus en profondeur dans l'échantillon.

1.5.1.2. Appareillage

L'échantillon est introduit dans l'enceinte du microscope, après un éventuel dépôt de carbone (pour une meilleure conduction des électrons dans l'échantillon). Le microscope en lui-même est constitué d'une source d'électrons, d'un système optique pour condenser et focaliser le faisceau, d'une cavité pour l'échantillon, de détecteurs, et d'un système de visualisation sur ordinateur (**Figure 8**).

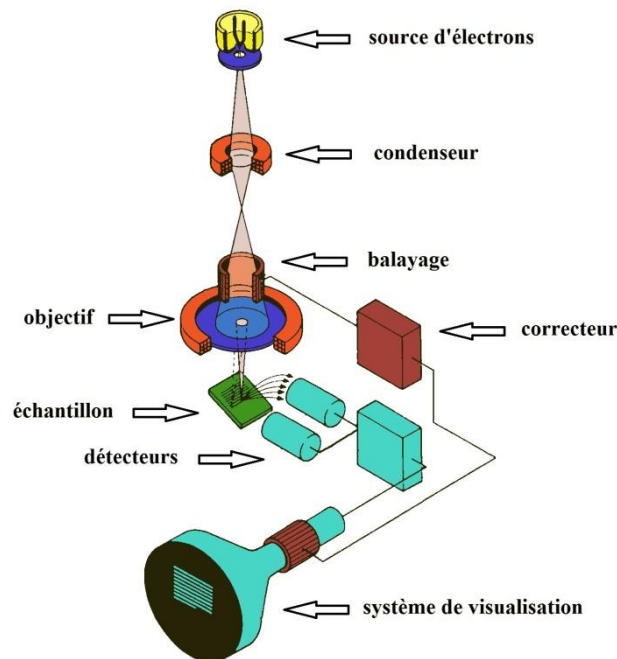


Figure 8. Schéma simplifié de microscope électronique à balayage.

La source d'électrons est en général un fil, un cristal de tungstène ou un cristal de borure de lanthane (LaB_6). Le système optique qui traite le faisceau avant son arrivée sur l'échantillon est constitué de plusieurs lentilles électromagnétiques ou électrostatiques (condenseurs, diaphragmes, bobines, etc.). Le porte-échantillon, souvent en platine, est mobile dans le plan, et peut être incliné pour changer l'angle d'incidence du faisceau.

Le microscope avec lequel nous avons travaillé est un JEOL 6700F. Les électrons sont accélérés par une tension de 3kV en mode SEI, et 15 kV en mode Compo. La distance de travail est de 8 mm. Les spectres d'analyse chimique ont été obtenus avec une sonde EDX.

1.5.2. En transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique plus locale que son équivalente à balayage, mais elle donne accès à des caractéristiques structurales que cette dernière ne permet pas. Le faisceau dans ce cas, traverse l'échantillon, et on analysera donc des échantillons d'une épaisseur moins importante que dans le cas du MEB (~50 nm). Sa fonction est l'imagerie d'objets très petits. Mais d'autres fonctionnalités sont disponibles, comme l'analyse chimique, la diffraction électronique, ou encore l'imagerie en haute résolution.

1.5.2.1. Principe et appareillage

Globalement, le système du MET est similaire au microscope optique. La différence majeure réside dans la nature du rayonnement utilisé, en l'occurrence les électrons. L'utilisation d'électrons comme rayonnement implique de travailler sous vide poussé, ce qui nécessite un matériel lourd et coûteux (colonne équipée de système de pompage poussé), mais aussi de protéger les utilisateurs de tout type de rayonnement possible dans l'enceinte du microscope (rayons X émis par ionisation et désexcitation comme dans le cas du MEB).

Le schéma donné en **Figure 9** illustre les similitudes entre les deux types de microscopes. Ainsi, une source de rayonnement (lampe, ou filament de tungstène ou cristal de LaB_6) émet un faisceau qui est condensé par des lentilles optiques ou des bobines magnétiques, puis arrive sur l'échantillon. Les observations se font en transmission, donc le faisceau doit traverser l'échantillon. Celui-ci est ensuite traité par divers diaphragmes et lentilles (optiques ou magnétiques selon le type de microscope) pour former une première image. Le faisceau continue son trajet jusqu'au système de projection, qui a pour rôle de former l'image finale pour l'observateur. Dans le cas du MET, le faisceau est capté par un détecteur d'électrons, et transformé en image sur un écran fluorescent, observable par l'utilisateur.

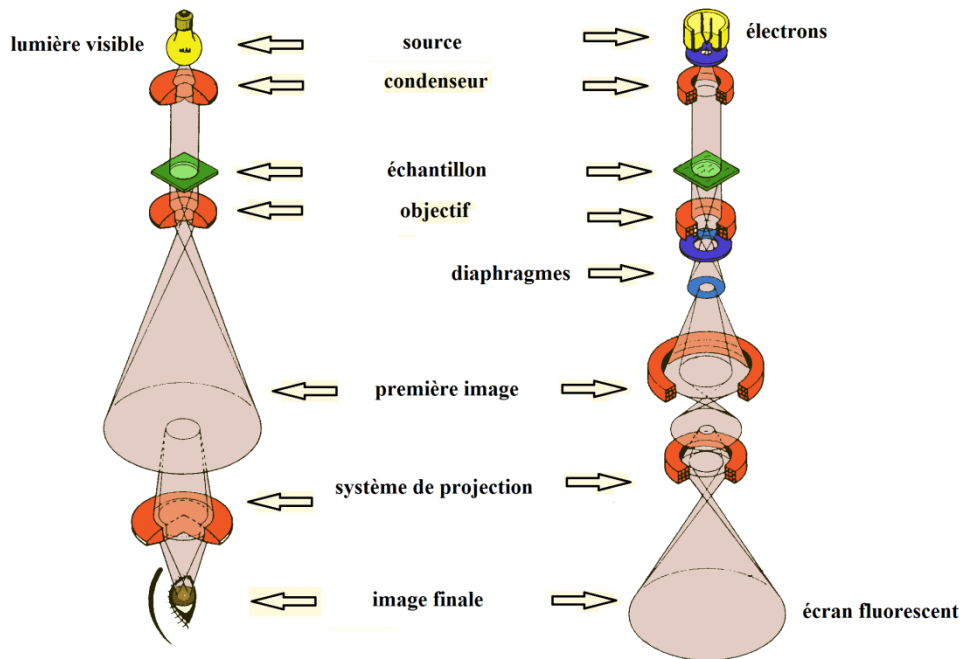


Figure 9. Schéma simplifié de microscope optique (à gauche) et de microscope électronique en transmission (à droite).

L'échantillon à analyser doit être préparé soigneusement. Il est préalablement broyé finement, puis dispersé dans l'éthanol par ultrasons. La suspension obtenue est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone (pour la conduction des électrons), d'une taille de 2 mm de diamètre environ. C'est cette grille de cuivre qui sert de support pour introduire l'échantillon dans l'enceinte du microscope.

Les appareils sur lesquels nous avons travaillé sont un microscope Topcon 002b équipé d'un filament en tungstène (occasionnellement d'un cristal de LaB_6), d'une caméra CCD et d'une sonde EDX, et un microscope CM200 (Philips) équipé d'un cristal de LaB_6 . Les deux microscopes opèrent à 200 kV.

1.5.2.2. Autres fonctionnalités

A l'instar des rayons X, les électrons peuvent être diffractés par le réseau cristallin de l'échantillon, si les conditions de Bragg sont respectées. On peut ainsi obtenir des clichés de diffraction, qui sont des points du réseau réciproque (unité en inverse d'une distance, cm^{-1} par exemple), et qui permettent de remonter à la géométrie et la symétrie du réseau cristallin dans l'espace réel.

Une partie de ces faisceaux diffractés peuvent interférer avec le faisceau transmis, et ainsi donner des images dites de "haute résolution", car elles permettent en pratique d'avoir des informations sur la structure cristalline de l'échantillon. En pratique, les plans atomiques peuvent être observés, et les distances interréticulaires peuvent être corrélées à celles déduites de la DRX.

Certains MET sont également équipés d'une sonde EDX, comme nous l'avons vu pour le MEB. Le principe est le même (émission de photons X suite à la désexcitation des atomes ionisés par le faisceau électronique), sauf que la zone sondée est bien plus petite dans le cas du MET. C'est donc moins représentatif de l'échantillon global, mais plutôt de l'objet nanométrique observé.

Nous avons eu l'occasion de travailler en collaboration au sein de l'IPCMS (équipe d'Ovidiu Ersen) pour identifier les NPs présentes dans nos silices imprégnées (voir Chapitre IV), notamment en identifiant les éléments présents (cobalt, phosphore) par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et en observant nos échantillons par tomographie en 3D.

1.6. Spectrométrie de fluorescence X

Cette technique de caractérisation permet de quantifier les éléments présents dans un échantillon à grande échelle (plusieurs cm²), à l'exception cependant des éléments les plus légers (à numéro atomique Z faible). En effet, H et Li ne peuvent pas être dosés, tandis que la caractérisation des éléments Be, B, C, N, O et F est difficilement réalisable.

1.6.1. Principe

L'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X. Ce rayonnement est assez énergétique pour ioniser les atomes et ainsi arracher des électrons au noyau (**Figure 10**). Les atomes ainsi ionisés sont donc instables, d'où la nécessité de passer par la désexcitation d'un électron d'une orbitale supérieure vers l'orbitale de l'électron éjecté. Ce phénomène est accompagné par l'émission d'un rayonnement de longueur d'onde (et donc d'énergie) caractéristique de l'atome, c'est la fluorescence X. Cette énergie est propre à l'atome ionisé, ce qui permet l'identification sans ambiguïté de l'élément dosé. L'intensité du rayonnement permet de remonter à la quantité de l'élément en question dans l'échantillon.

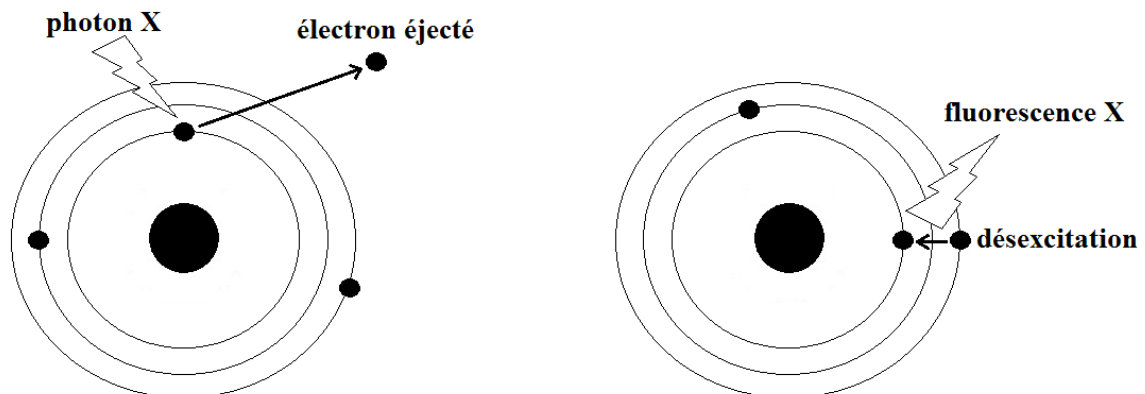


Figure 10. Principe de la fluorescence X.

1.6.2. Appareillage

L'échantillon est broyé finement puis compressé sous forme de pastille, de manière à ce que la surface analysée soit aussi plane que possible, comme dans le cas de l'analyse EDX couplée à la microscopie électronique à balayage (voir paragraphe précédent). La masse minimum requise pour que l'analyse soit cohérente est 200 mg. Dans le cas où ce n'est pas réalisable, on peut ajouter de l'acide borique, qui fait office de liant.

L'appareil utilisé est un MagiX Philips (2,4kW), et l'analyse est faite en dispersion d'onde.

1.7. Mesures magnétiques

Nous avons effectué des mesures magnétiques sur nos échantillons afin de mieux identifier les phases formées aux différentes étapes de nos synthèses. Cette technique, très sensible, s'est avérée très intéressante en particulier pour étudier la formation de nanoparticules magnétiques trop diluées dans les matrices de silice mésoporeuse pour être détectées en DRX ou identifiées en MET.

Quelques notions essentielles utiles à la compréhension de nos résultats sont présentées ci-après.

1.7.1. Rappels sur le magnétisme¹²

Le magnétisme d'un matériau, c'est à dire l'existence d'un moment magnétique, est dû à ses électrons. En particulier, le moment magnétique de spin (mouvement de rotation de l'électron sur lui-même) et le moment magnétique orbitalaire (orbite de l'électron autour du noyau) peuvent interagir avec un champ magnétique extérieur.

Un matériau soumis à un champ magnétique non nul aura une réponse qui dépend essentiellement de la susceptibilité magnétique intrinsèque χ du matériau. Celle-ci relie le champ externe appliqué au matériau (\vec{H}) et la réponse macroscopique de celui-ci (l'aimantation \vec{M}) selon la relation suivante: $\vec{M} = \chi \vec{H}$.

Plusieurs types de comportements magnétiques peuvent être rencontrés, comme le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme, etc.

Le diamagnétisme est un phénomène susceptible d'être rencontré dans tout type de matériaux. Un matériau diamagnétique est constitué d'atomes dont les orbitales électroniques sont complètes. Sous l'effet d'un champ magnétique externe, les moments tendent à s'orienter de manière antiparallèle aux lignes de champ, et l'aimantation résultante est négative, tout comme la susceptibilité magnétique. Cette dernière est en général de faible valeur (de l'ordre de quelques 10^{-6} emu/g) et ne dépend pas de la

température. C'est une grandeur additive qui peut être obtenue comme la somme des contributions diamagnétiques de chaque atome constituant, en tenant compte d'effets particuliers tel que le type de liaison chimique, l'aromaticité, etc.

La présence d'électrons non appariés dans certains matériaux entraîne une non-compensation des moments (orbitaire L, de spin S): c'est le paramagnétisme.

D'après le traitement quantique de l'interaction entre le moment magnétique et le champ appliqué \vec{H} , l'aimantation peut être exprimée sous forme de la loi de Brillouin:

$$M = Ng\mu_B S \left[\frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}\eta\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{\eta}{2S}\right) \right] = Ng\mu_B S B_S(\eta)$$

où g est le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, $B_S(\eta)$ la fonction de Brillouin et $\eta = \frac{g\mu_B SH}{kT}$.

Pour des valeurs très petites de champ appliqué, c'est-à-dire quand $g\mu_B H \ll kT$, la fonction de Brillouin peut être approximée par:

$$B_S(\eta) = \frac{g\mu_B(S+1)H}{3kT}$$

ce qui implique:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3kT} = \frac{C}{T}$$

Cette formule est connue comme la loi de Curie et décrit la dépendance à l'inverse de la température de la susceptibilité magnétique, pour des matériaux paramagnétiques idéaux sous champ faible. La valeur de C est reliée au nombre effectif de magnétons de Bohr:

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k} = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3k}$$

où $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}$

Pour des valeurs plus élevées de champ appliqué, les moments ont tendance à s'aligner parallèlement au champ appliqué, et la fonction de Brillouin tend vers 1, ce qui donne:

$$M_S = Ng\mu_B S$$

En général, la loi de Curie idéale n'est pas applicable. On utilise alors la loi de Curie-Weiss, qui rend compte des interactions à courte distance entre les porteurs de moments au sein d'un matériau:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3kT - zjS(S+1)}$$

où j est l'interaction d'un centre magnétique avec z plus proches voisins. Si j est positif, l'interaction est ferromagnétique. Si j est négatif, l'interaction est antiferromagnétique.

Un cas particulier de paramagnétisme est observé dans le cas de certains métaux. En effet, lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe, les électrons de la bande de conduction voient leur énergie augmenter ou diminuer selon leur spin. Cela induit un déséquilibre entre les populations électroniques de spin up ou down et on peut alors observer une susceptibilité paramagnétique: c'est le paramagnétisme de Pauli. Celui-ci est beaucoup moins fort que le paramagnétisme classique et est indépendant de la température.

Au sein d'un matériau ferromagnétique, les interactions magnétiques tendent à aligner parallèlement entre eux les porteurs de moments, ce qui induit une aimantation spontanée pour des températures inférieures à la température d'ordre (température de Curie T_C).

Au dessus de T_C , la susceptibilité magnétique suit la loi de Curie-Weiss. En dessous de T_C , l'aimantation du matériau décrit un cycle d'hystérèse en fonction du champ appliqué (**Figure 11**). La portion de la courbe qui part de l'origine correspond à la courbe de première aimantation. La variation du moment est liée au mouvement des parois de domaines magnétiques et à l'alignement de l'orientation des domaines avec le champ appliqué. Plus on augmente l'intensité du champ, plus l'aimantation augmente, jusqu'à ce que tous les moments soient alignés parallèlement au champ: c'est l'aimantation à saturation (M_S). Lorsqu'on inverse le champ externe, l'aimantation décroît jusqu'à une valeur M_R (aimantation rémanente), qui est l'aimantation qui subsiste quand il n'y a plus de champ externe. Quand la valeur du champ devient négative, l'aimantation continue de baisser, jusqu'à devenir nulle. La valeur du champ qui annule l'aimantation est appelée champ coercitif (H_C). Ensuite, l'aimantation devient négative, pour atteindre la valeur à saturation $-M_S$, et le cycle continue en fonction de l'évolution du champ externe.

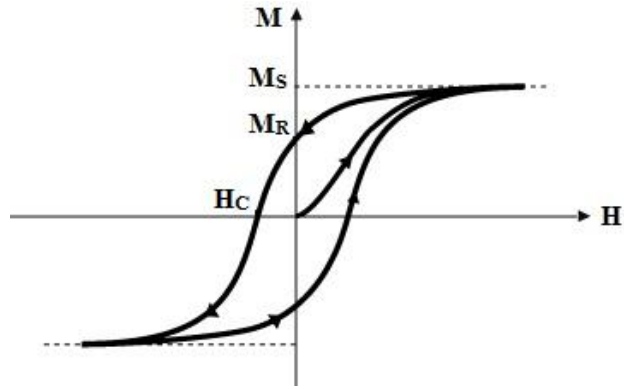


Figure 11. Cycle d'hystérèse $M = f(H)$.

Selon l'allure du cycle d'hystérèse, et plus particulièrement selon les valeurs de H_C et M_R , on différencie les matériaux ferromagnétiques durs et doux. Ainsi, les ferromagnétiques doux présentent une faible valeur de H_C , ils sont donc aisément aimantés et désaimantés, tandis que les ferromagnétiques durs sont difficiles à aimanter et désaimanter (valeur de H_C élevée). Les ferromagnétiques doux trouvent des applications comme têtes d'enregistrement ou de lecture, tandis que les ferromagnétiques durs servent plutôt comme mémoire virtuelle et stockage de données, par exemple.

Dans un matériau antiferromagnétique, deux sous-réseaux identiques ont leur moments magnétiques alignés de manière antiparallèle. Il en résulte, pour des températures inférieures à la température d'ordre (température de Néel T_N), une aimantation globale nulle. Lorsqu'un champ est appliqué parallèlement aux moments, il y a compétition avec les interactions d'échange au sein du matériau. Lorsque ce champ est augmenté jusqu'à un champ critique (H_{SF}), une transition de phase se produit: les moments se positionnent perpendiculairement au champ appliqué (phénomène de spin-flop). Si on augmente encore l'intensité du champ externe, les moments s'alignent progressivement parallèlement au champ jusqu'à atteindre une transition paramagnétique.

Un matériau ferrimagnétique comporte au moins deux sous-réseaux antiferromagnétiques dont les moments résultants ne sont pas compensés.

Certains systèmes antiferromagnétiques peuvent présenter des moments non colinéaires. Ce phénomène (spin canting), dû à la compétition entre les interactions d'échange et l'anisotropie, induit un moment résultant.

Le magnétisme coopératif a lieu lorsque les moments sont en forte interaction avec leur environnement proche. Les couplages d'échange issus de ces interactions peuvent être décrits par des intégrales d'échange. Les interactions d'échange peuvent se faire entre voisins ou par super-échange, lorsqu'il y a implication d'entités diamagnétiques pour transmettre les effets électroniques. L'hamiltonien d'Heisenberg, Dirac et Van Vleck décrivant ces couplages peut s'écrire:

$$H = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

où J_{ij} est la constante de couplage effective entre les spins S_i et S_j sur les sites i et j . L'état stabilisé est ferromagnétique si $J > 0$ et antiferromagnétique si $J < 0$. L'hamiltonien peut être développé pour tenir compte de l'anisotropie.

$$H = - \sum_{i < j} \{ J_{xx} \hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + J_{yy} \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y + J_{zz} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \}$$

A plus longues distances, les interactions d'échange (décroissance en r^{-10}) deviennent très faibles, et il faut alors tenir compte des interactions dipolaires (décroissance en r^{-3}), qui peuvent opérer à travers l'espace. A titre d'exemple, pour un spin $1/2$, l'interaction dipolaire devient plus importante que l'interaction d'échange pour des moments espacés de plus de 10 Å. Il faut toutefois noter que ces interactions sont généralement négligeables pour des températures supérieures à 1 K.

1.7.2. Appareillage

L'appareil que nous avons employé pour les mesures magnétiques est un magnétomètre SQUID-VSM (Superconducting QUantum Interference Device - Vibrating Sample Magnetometer) (Quantum Design). Cet appareil permet de faire des mesures à des températures comprises entre 1,8 et 400 K pour des champs appliqués de -7 à +7 T. Les mesures ont été effectuées en mode RSO (Reciprocating Sample Option), DC (Direct Current) ou AC (Alternating Current).

Cet appareil comprend, comme détecteur, un anneau supraconducteur contenant deux zones dites de liaison faible, de faible épaisseur. Le courant peut passer par ces liaisons faibles (effet Josephson), et il évolue en fonction du champ magnétique extérieur, même pour des très faibles variations de flux magnétique. L'échantillon est placé entre deux bobines qui induisent un champ magnétique connu. Or la présence d'un échantillon perturbe ce champ magnétique et induit à son tour un courant dans les bobines. En changeant la position de l'échantillon entre les bobines, on peut intégrer la variation du flux magnétique, pour obtenir un signal (sous forme de tension électrique) proportionnel au moment magnétique de l'échantillon.

2. Synthèse de précurseurs

Nous décrivons ici les procédures et protocoles expérimentaux utilisés pour synthétiser les différents matériaux dont nous avons eu besoin pour nos travaux. Les clusters organométalliques sont les précurseurs à base de cobalt et phosphore pour les nanoparticules, et les silices mésoporeuses sont les hôtes pour les nanoparticules. Nous décrivons également les conditions d'imprégnation de ces clusters dans les matrices, ainsi que les traitements thermiques nécessaires à l'obtention de nanoparticules cristallines.

Toutes ces procédures sont générales et reproductibles. Cependant, des conditions plus précises seront données dans les chapitres III et IV, selon les échantillons étudiés.

2.1. Clusters organométalliques

2.1.1. $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$

La structure du cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ est celle d'un tétraèdre déformé constitué de 4 atomes de cobalt, chacun portant plusieurs ligands carbonyle (**Figure 12**). La base du tétraèdre est formée de 3 atomes de cobalt, pontés par 3 ligands carbonyle ($\mu\text{-CO}$). Aussi bien à l'état solide qu'en solution, le cluster présente une symétrie C_{3v} .¹³

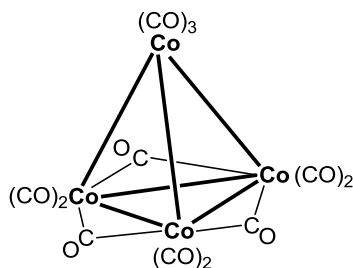
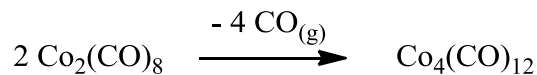


Figure 12. Structure du cluster tétracobaltdodécacarbonyl.

La synthèse de ce cluster se fait par thermolyse d'un précurseur dans un solvant alcane linéaire sous atmosphère contrôlée. Typiquement, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, qui est un précurseur commercial, est dissous dans du pentane distillé et filtré sur Célite pour s'assurer que les éventuelles espèces oxydées (insolubles dans le pentane) soient éliminées du milieu réactionnel. La solution rouge foncée est alors portée à reflux pendant plusieurs heures. Il y a dégagement gazeux de monoxyde de carbone CO (**Réaction 1**), et le mélange devient progressivement noir, avec la formation du cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (ccm) avec comme éluant un mélange dichlorométhane/pentane (1:3) et par spectroscopie infrarouge (IR). Une fois la réaction terminée, on réduit le volume de solvant, puis on met au congélateur pour la nuit. On récupère des cristaux noirs par filtration.

**Réaction 1**

Sur le spectre IR (**Figure 13**), la région comprise entre 2200 et 1700 cm^{-1} comporte la signature des vibrations des liaisons des ligands carbonyle. Celle-ci est propre à chaque cluster, ce qui fait que la spectroscopie IR est particulièrement adaptée pour caractériser nos clusters. Ainsi, on peut suivre la consommation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et la formation de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$. Pour le complexe $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, les bandes caractéristiques de vibrations d'élongation sont visibles à 2070, 2060, 2043, 2031, 2023, 2002 et 1992 cm^{-1} pour les carbonyles terminaux et à 1865 et 1858 cm^{-1} pour les carbonyles pontants. En ce qui concerne le cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$, les carbonyles terminaux absorbent à 2064 et 2055 cm^{-1} et les carbonyles pontants à 1867 cm^{-1} .

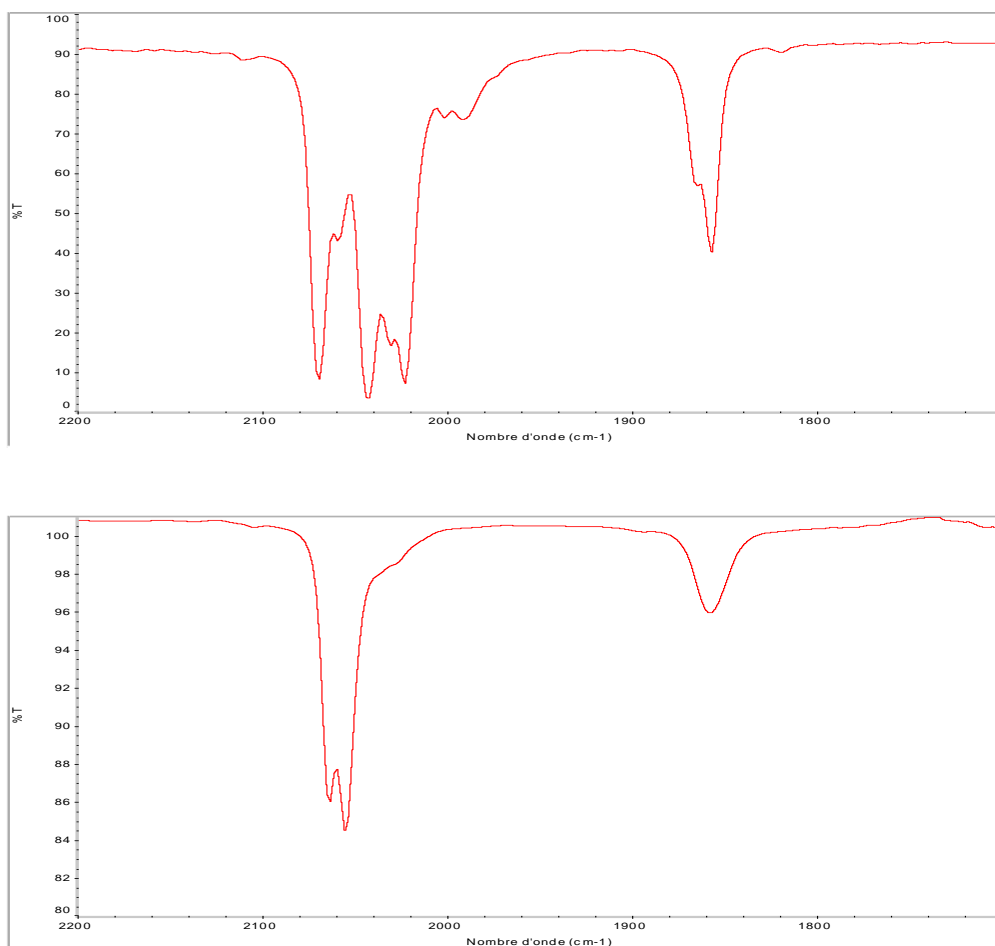


Figure 13. Spectre IR de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (en haut) et $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (en bas) en solution dans le pentane entre 2200 et 1700 cm^{-1} .

Le précurseur $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ présente en solution un équilibre entre les formes pontée et non pontée (**Figure 14**), d'où le nombre plus important de bandes d'absorption dans le spectre IR.¹⁴ La

simplification du spectre IR lors de la formation de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ nous permet donc de suivre efficacement sa formation.

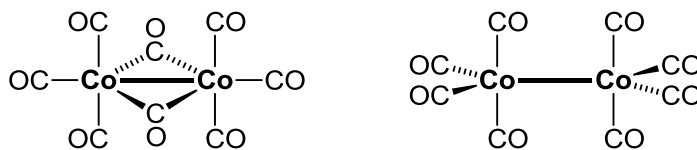


Figure 14. Structures du complexe $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en équilibre en solution.

Le cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ doit absolument être conservé sous atmosphère inerte, car il est très sensible à l'oxydation (air), voire pyrophorique.

2.1.2. $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppa})]$

Pour la suite, nous utiliserons un ligand phosphoré que nous coordinerons au cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ préalablement synthétisé. Ce ligand est la bis(diphénylphosphino)amine $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$ que nous nommerons "dppa" par commodité. C'est un ligand bidentate, qui peut avoir plusieurs modes de coordination (**Figure 15**): chélate et pontant. On pourrait imaginer une coordination via un seul atome de phosphore (monodentate), mais l'expérience montre que ce n'est pas le cas.

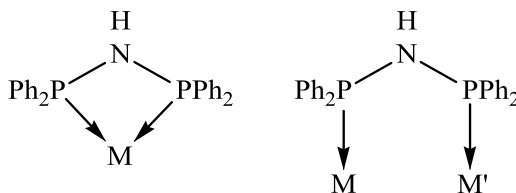


Figure 15. Modes de coordination du ligand dppa.
A gauche, le ligand est chélatant, à droite, il est pontant.

Ainsi, le cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$ est obtenu en faisant réagir $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ et un équivalent de dppa. Le cœur du cluster est toujours tétraédrique légèrement déformé, mais la symétrie change et passe de C_{3v} à C_s à cause du nouveau ligand dans la structure (**Figure 16**).¹⁵ Le ligand dppa se coordine à deux atomes de cobalt de la base du tétraèdre.

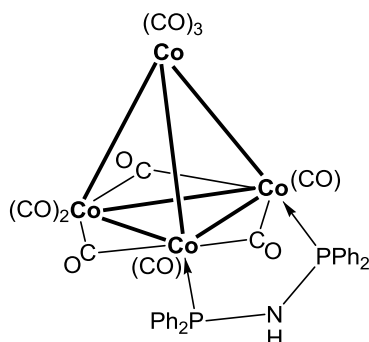
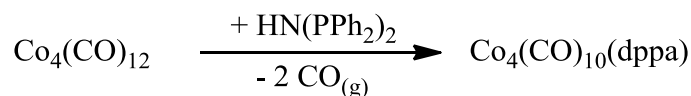


Figure 16. Structure du cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$.

Dans une synthèse typique,¹⁵ un équivalent de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ est dissous dans du dichlorométhane (DCM) sous atmosphère inerte. A cette solution est ajouté un équivalent du ligand dppa, lui-même dissous dans du DCM. Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 h. Il y a dégagement de CO gazeux, et la solution noire vire rapidement au rouge sombre, signe que la coordination du ligand a bien eu lieu (**Réaction 2**). On suit la réaction par ccm et IR, comme précédemment. En revanche, il peut être nécessaire de faire une séparation sur colonne (gel de silice, éluant DCM/pentane 1:1), car il se trouve que le cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-dppa})_2]$ est lui aussi formé en petite quantité. Le spectre IR obtenu est montré sur la **Figure 17**. Les bandes caractéristiques des carbonyles sont visibles à 2068, 2030, 2015 et 1991 cm^{-1} pour les ligands terminaux, et 1856, 1823, et 1794 cm^{-1} pour les carbonyles pontants. La présence d'un ligand dppa change la symétrie du cluster, et on n'observe ainsi plus de bandes d'absorption dans la zone des carbonyles pontants. En effet, ceux-ci ne sont plus équivalents, comme c'était le cas dans le précurseur $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$. De plus, un décalage vers des nombres d'onde plus faibles témoigne de l'apport de densité électronique du ligand dppa aux atomes de cobalt, ce qui a pour conséquence de remplir les orbitales antiliantes des carbonyles par rétrodonation, et donc d'augmenter la longueur de la liaison C-O.



Réaction 2

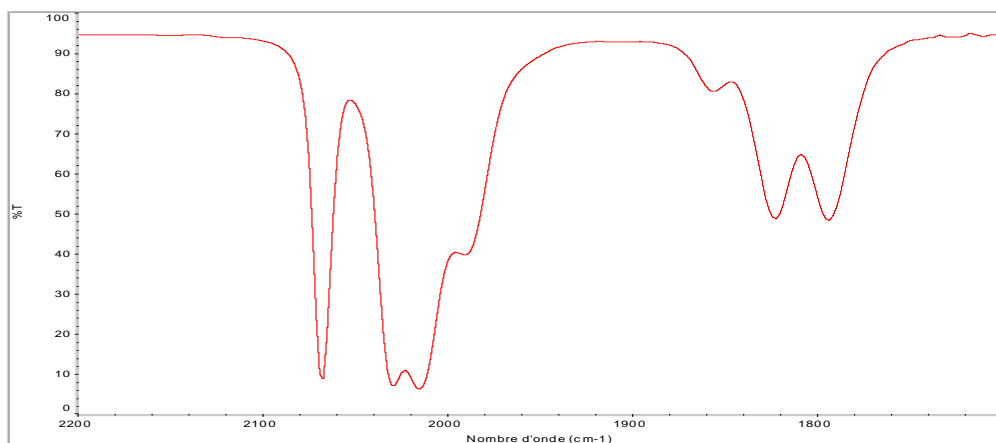


Figure 17. Spectre IR de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$ en solution dans le DCM entre 2200 et 1700 cm^{-1} .

Une recristallisation par diffusion lente de pentane dans le DCM permet d'obtenir une poudre cristalline pure, avec un rendement légèrement supérieur à 70%. Le cluster ainsi obtenu est beaucoup plus stable que son précurseur $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$. Il est conservé sous atmosphère inerte par commodité, mais il peut aisément être manipulé sous air pendant plusieurs jours.

2.1.3. $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\text{dppa})_2]$

Le cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-dppa})_2]$ est obtenu de manière très similaire à son homologue monosubstitué $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$. On fait simplement réagir deux équivalents de ligand au lieu d'un. Le cœur tétraédrique de cobalt est toujours conservé. Le second ligand dppa se coordine sélectivement dans un plan orthogonal au plan du premier, c'est-à-dire à un atome de Co de la base du tétraèdre, et au Co du sommet (**Figure 18**).

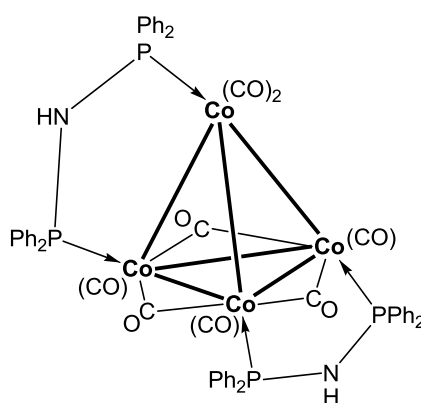


Figure 18. Structure du cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-dppa})_2]$.

Dans une synthèse typique,¹⁵ un équivalent de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ et deux équivalents de dppa sont mis à réagir dans du DCM distillé sous atmosphère inerte. Le mélange est agité pendant 2 h à température ambiante et l'avancement de la réaction est suivi par ccm et IR (**Figure 19**). Les bandes caractéristiques de ce cluster sont visibles à 2011 et 1976 cm^{-1} pour les ligands carbonyle terminaux, et

1830, 1788, et 1777 cm^{-1} pour les carbonyles pontants. L'ajout d'un second ligand dppa provoque un décalage des bandes d'adsorption vers des nombres d'onde plus faibles que pour le cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$, car le phénomène de rétrodonation des métaux vers les carbonyles est accentué. La solution noire vire au vert foncé, couleur caractéristique du cluster désiré, et il y a dégagement de monoxyde de carbone (**Réaction 3**). Une séparation sur colonne (mêmes conditions qu'avant) peut là aussi s'avérer nécessaire, car une petite quantité de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$ se forme conjointement. De même, une recristallisation par diffusion lente de pentane dans le DCM permet d'obtenir un produit pur, avec environ 70% de rendement.

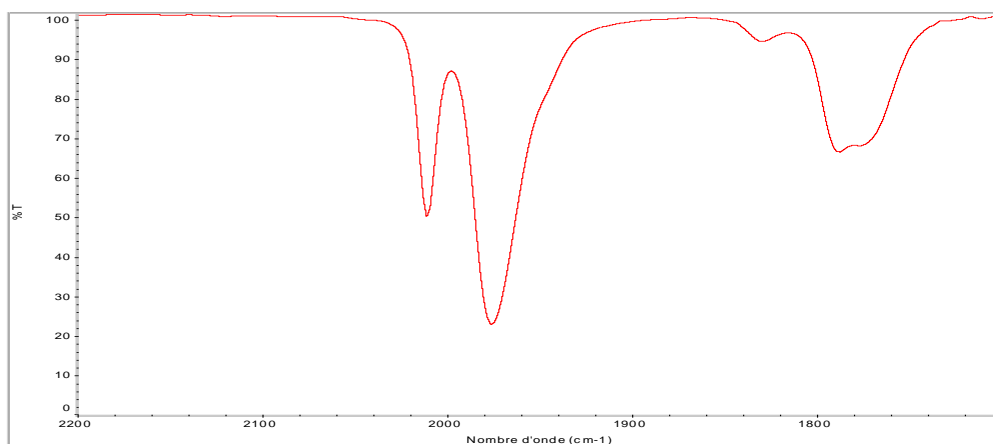
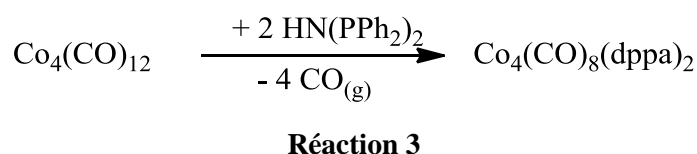


Figure 19. Spectre IR de $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-dppa})_2]$ en solution dans le DCM entre 2200 et 1700 cm^{-1} .

Là encore, le cluster est conservé sous atmosphère inerte avant d'être utilisé, mais la présence de deux ligands dppa protège le cœur de cobalt de l'oxydation de l'air.

2.1.4. $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2]$

Le cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2]$ a une structure différente des deux autres clusters phosphorés précédents. En effet, il est constitué de quatre fragments $\text{Co}(\text{CO})_2$, qui forment une base rectangulaire dont les deux plus petits côtés sont pontés par un ligand carbonyle chacun. Au-dessus et en-dessous de ce rectangle, deux ligands $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ sont coordonnés à quatre atomes de cobalt chacun (**Figure 20**). Le cœur Co_4P_2 forme un octaèdre déformé, et le groupe de symétrie de ce fragment (en omettant les groupements phényles) est D_{2h} .¹⁶

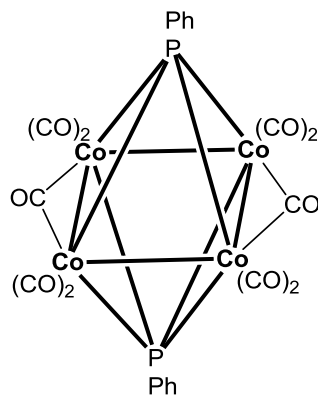
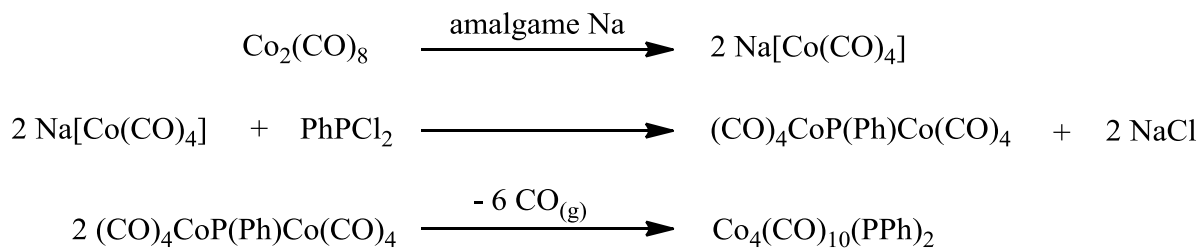


Figure 20. Structure du cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2]$.

$[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2]$ a été préparé selon la méthode reportée par Dahl *et al.*¹⁶ puis améliorée par Kochi *et al.*¹⁷ Typiquement, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ est dissous dans du THF distillé sous atmosphère inerte. Il est ensuite réduit pendant une nuit sur amalgame de sodium (alliage de mercure et sodium) pour former l'anion cobaltate $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$. La solution de ce dernier est ensuite filtrée et refroidie à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, puis la phosphine PhPCl_2 est ajoutée. Le mélange rougeâtre obtenu est agité pendant 2 h à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, puis une nuit à température ambiante. L'obtention du produit pur passe par des lavages avec différents solvants (eau, éther, éthanol), puis une étape de séparation sur gel de silice (DCM/pentane 1:1), donc le rendement ($< 20\%$) est beaucoup plus faible que pour les clusters précédents ($> 70\%$). Le mécanisme proposé par Kochi *et al.* est illustré dans la **Réaction 4**. Ils suggèrent la formation d'une entité dinucléaire lors de la réaction entre le cobaltate et la phosphine, puis la dimérisation de ce dernier en libérant du monoxyde de carbone. La **Figure 21** montre le spectre IR du produit final, dont les bandes typiques des carbonyles terminaux apparaissent à 2040, 2031 et 2015 cm^{-1} , tandis qu'une bande pour les groupements carbonyle pontants est visible à 1872 cm^{-1} . L'évaporation de l'éluant contenant le cluster en sortie de colonne suffit à former des monocristaux, ce qui nous a permis de vérifier par diffraction de rayons X sur monocristal que les paramètres de maille sont identiques à ceux donnés par Dahl *et al.*¹⁶ et ainsi confirmer que c'était bien le produit souhaité.



Réaction 4

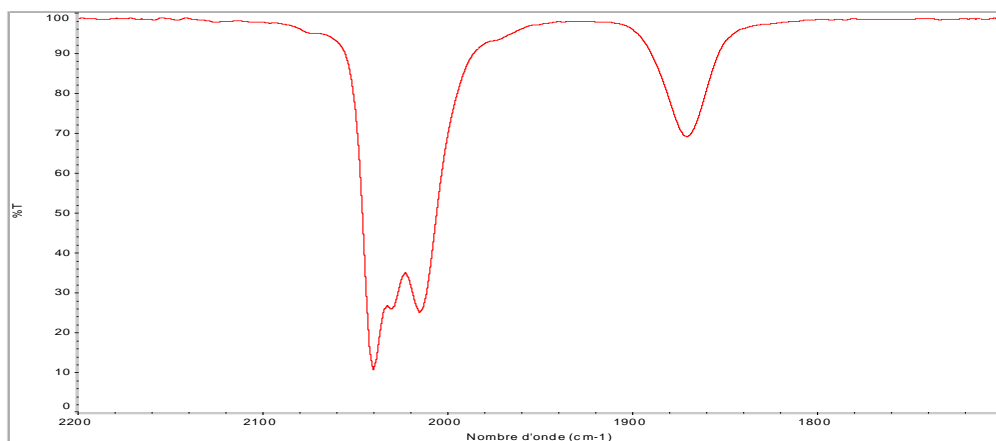


Figure 21. Spectre IR de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2]$ en solution dans le DCM entre 2200 et 1700 cm^{-1} .

Ce cluster est le plus stable des trois: il peut être conservé sans problème à l'air, sous forme de cristaux orangés.

2.2. Silices mésoporeuses organisées

2.2.1. Synthèse

La silice mésoporeuse organisée (SMO) que nous avons utilisée dans nos travaux est la SBA-15 (voir Chapitre I pour plus de détails).¹⁸

Une synthèse typique, adaptée de Zhao *et al.*,¹⁸ consiste à dissoudre dans un flacon en polypropylène le pluronic P123 dans une solution aqueuse acide (HCl) à 40 °C. Le temps de dissolution pour des faibles quantités peut être relativement court, mais nous avons travaillé avec plus de 20 g de pluronic, donc il faut environ 5 ou 6 h pour que la dissolution soit totale.

Ensuite, le TEOS est ajouté au mélange, et le tout est gardé 24 h sous agitation à 40 °C pour le mûrissement. La composition molaire du gel est alors: 1 SiO_2 , 0.017 P123, 5.6 HCl, 175 H_2O . Le flacon contenant le mélange est ensuite transféré dans une étuve à 90 °C pour une durée de 24 h (vieillessement). Au terme du vieillissement, une filtration et un lavage à l'eau distillée sur Büchner permettent de récupérer la silice brute. Après séchage pendant plusieurs jours à l'étuve à 70 °C, un traitement thermique (montée à 500 °C en 6 h, puis plateau de 4 h) permet de vider les pores du tensioactif P123.

2.2.2. Caractérisations

La silice mésoporeuse ainsi obtenue est ensuite caractérisée par certaines des méthodes décrites dans la partie I) de ce chapitre. La diffraction de rayons X à bas angles (SAXRD) permet ainsi de confirmer l'ordre à longue distance de la silice (**Figure 22**). On distingue les trois premières raies de

diffraction correspondant aux plans (100), (110) et (200). Celles-ci sont caractéristiques de l'arrangement hexagonal et du groupe de symétrie $P6mm$ que présente la SBA-15.

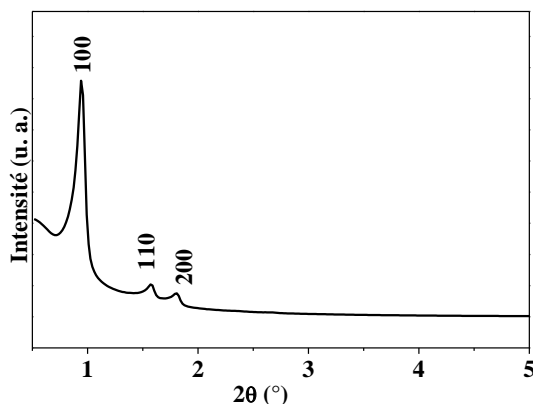


Figure 22. Diffractogramme de rayons X à bas angle d'une SMO de type SBA-15.

La manométrie d'adsorption d'azote permet d'obtenir l'isotherme d'adsorption et désorption présenté en **Figure 23**. La première partie de la courbe, tangente à l'axe des abscisses, correspond à l'adsorption sur les sites les plus énergétiques, et amorce le remplissage de la monocouche, qui s'achève aux alentours de $p/p^\circ = 0,1$. La portion linéaire entre 0,1 et 0,5 correspond à la formation de multicouches. Le cycle d'hystérèse est typique de la condensation capillaire dans les mésopores. On note que les deux branches sont parallèles, ce qui atteste de la régularité du diamètre des pores cylindriques, et donc d'une distribution de taille relativement homogène. La dernière portion de courbe, vers $p/p^\circ = 1$, correspond à la porosité intergrain.

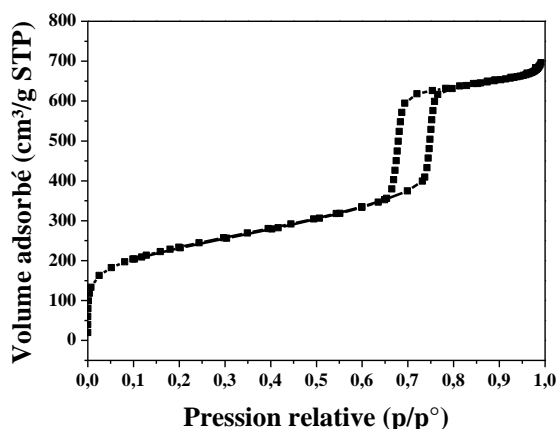


Figure 23. Isotherme d'adsorption et désorption d'une SMO de type SBA-15.

Les données physiques relatives à la porosité sont compilées dans le **Tableau 1**. Les valeurs observées sont en accord avec ce que nous avons vu au Chapitre I. La surface spécifique est d'environ $830 \text{ m}^2/\text{g}$, et la taille des pores est de $6,2 \text{ nm}$ si l'on choisit la méthode BJH, mais de $8,7 \text{ nm}$ en prenant

la valeur donnée par la méthode BdB. La méthode BJH sous-estime de presque 30 % la taille des pores. On peut noter également que la surface microporeuse est loin d'être négligeable (environ 35% de la surface spécifique totale), même si le volume microporeux ne représente que ~15% du volume poreux total.

Tableau 1. Données texturales d'une SMO de type SBA-15.

| surface spécifique BET | volume poreux total | diamètre des pores BJH | diamètre des pores BdB | surface spécifique mésoporeuse | volume mésoporeux | surface spécifique microporeuse | volume microporeux |
|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 827 m ² /g | 0,98 cm ³ /g | 6,2 nm | 8,7 nm | 518 m ² /g | 0,84 cm ³ /g | 309 m ² /g | 0,14 cm ³ /g |

Enfin, les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) apportent des informations morphologiques et texturales complémentaires, comme illustré sur la **Figure 24**. On distingue sur ces clichés de MEB l'arrangement des particules micrométriques de silice en fibres. Grâce au MET, on voit les canaux poreux de 6-8 nm de diamètre, organisés sur des longues distances.

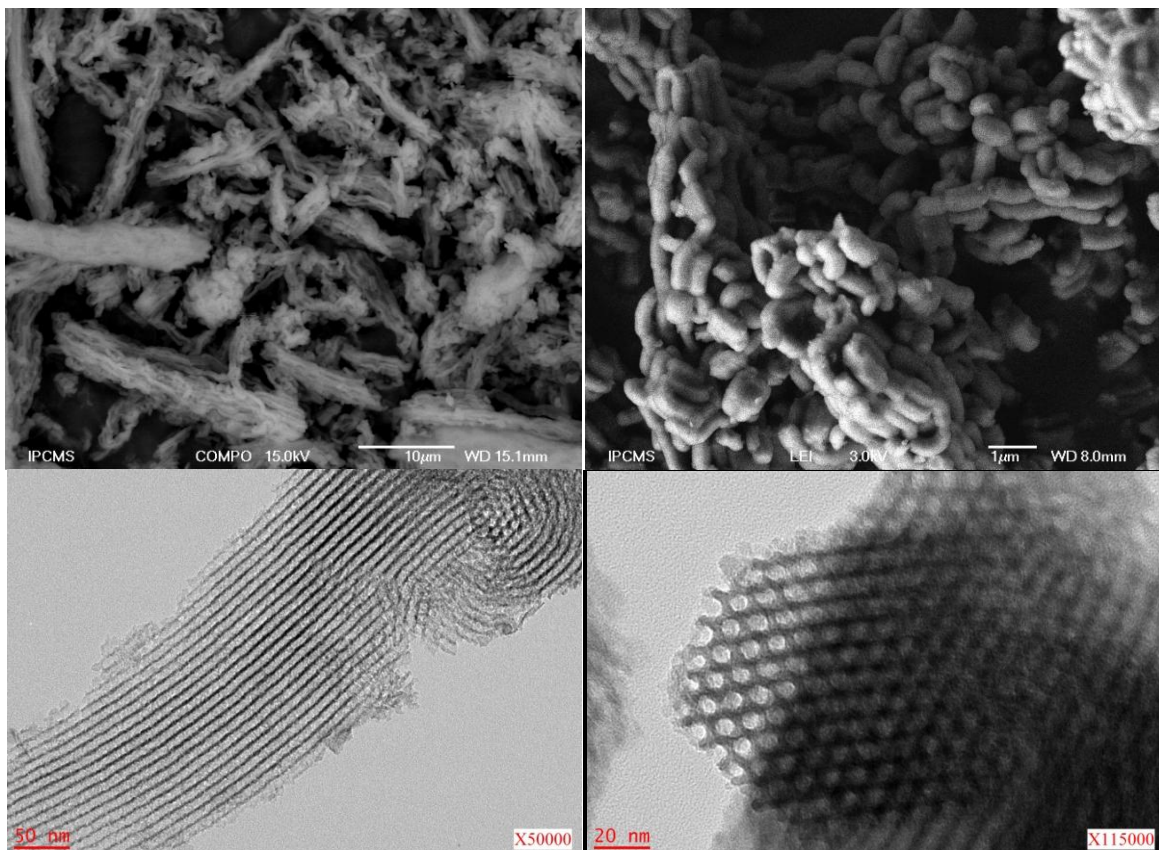


Figure 24. Clichés MEB (en haut) et MET (en bas) d'une SMO de type SBA-15.

2.3. Imprégnation

Nous avons vu les différents types d'imprégnations possibles pour la synthèse de nanoparticules de nos jours dans le Chapitre I. L'imprégnation sèche a été testée dans une thèse précédente¹⁹ et s'est avérée peu satisfaisante. La fonctionnalisation de surface par des groupements silanol a également été testée.²⁰ La technique des deux solvants semble donner de bons résultats, mais nos composés ne sont pas solubles dans l'eau ou dans n'importe quel autre solvant non miscible aux *n*-alcane.

Nous avons donc choisi l'imprégnation humide, que nous avons adaptée à nos besoins. Ainsi, le cluster $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})$ est dissous dans du DCM pour obtenir une solution saturée. Celle-ci est ensuite ajoutée à la silice mésoporeuse préalablement dégazée sous vide primaire à 100 °C pendant une nuit. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 h sous pression réduite, pour favoriser la pénétration de la solution dans les pores. Ensuite, la poudre est filtrée et lavée abondamment avec du DCM, pour retirer au maximum le cluster déposé sur la surface externe de la silice. La quantité imprégnée est connue par différence entre la masse dissoute avant imprégnation, et la masse récupérée après évaporation du filtrat. La silice est ensuite séchée sous vide pendant une nuit. Le procédé est répété plusieurs fois jusqu'à voir une décoloration de la solution, signe que toute la quantité de cluster a été incorporée.

La comparaison des analyses entre les silices vierges et les échantillons imprégnés sera faite dans le Chapitre IV.

2.4. Traitements thermiques

Pour obtenir des nanoparticules à partir des clusters, qu'ils soient imprégnés dans la silice ou non, il faut passer par une étape d'activation thermique. Cette étape permet de se séparer des groupements organiques, et de cristalliser les nanoparticules. Il faut faire attention à l'oxydation, c'est pourquoi plusieurs atmosphères ont été testées (voir Chapitre III), et une atmosphère réductrice s'est avérée indispensable, malgré la libération de monoxyde de carbone (réducteur) lors du procédé. Nous avons donc utilisé un mélange H_2/N_2 (5/95 %). Nous avons également fait varier divers paramètres comme la température maximum de calcination (entre 650 et 800 °C), le temps pour atteindre la température maximale et la quantité de produit dans la nacelle. En **Figure 25**, on voit le profil type d'un programme de calcination d'un échantillon de cluster seul ou de silice imprégnée de cluster. Le premier plateau à température ambiante sert à chasser l'air dans la chambre du four, et à le remplacer par l'atmosphère contrôlée. Ensuite, nous nous sommes arrêtés sur une rampe de température de 2 °C/min, car c'est ce qui nous a semblé le plus efficace pour réduire le nombre de nanoparticules de grande taille hors des pores (dans le cas des silices imprégnées). Nous avons donc standardisé la procédure, y compris pour les clusters seuls. Ensuite, une fois la température cible atteinte, celle-ci est

maintenue pendant 2 h pour assurer l'homogénéité de la température dans l'échantillon, puis on laisse refroidir à température ambiante, la cinétique étant imposée par l'inertie du four.

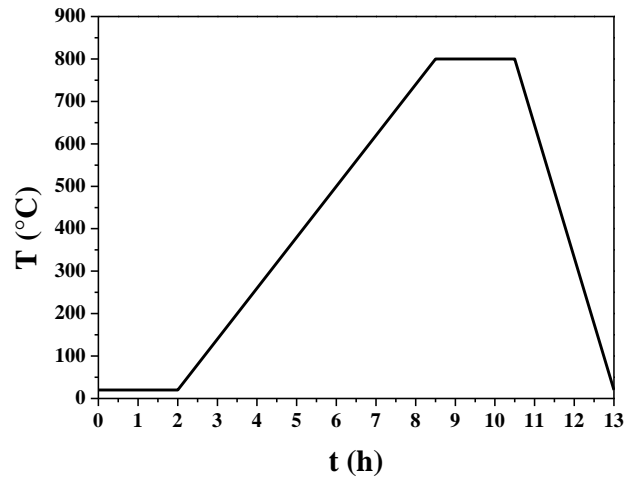


Figure 25. Programme de calcination typique pour un cluster seul ou une silice imprégnée.

Les caractérisations des échantillons calcinés feront l'objet des chapitres III et IV.

Références bibliographiques

- ¹ R.M. Silverstein, F.X. Webster, *Spectrometric identification of organic compounds*, Sixth edition, John Wiley & Sons, Inc., **1998**, pp. 71–143.
- ² J.P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Ed. Dunod, **1989**.
- ³ H. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, 2, 65–71.
- ⁴ P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1918**, 26, 98–100.
- ⁵ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure App. Chem.*, **1985**, 57, 603–619.
- ⁶ S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- ⁷ E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373–380.
- ⁸ a) A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, F. Di Renzo, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 27, 297–308; b) A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* **2001**, 17, 8328–8335.
- ⁹ J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer, *J. Catal.* **1968**, 10, 377–390.
- ¹⁰ B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* **1965**, 4, 319–323.
- ¹¹ C. Colliex, *La microscopie électronique*, Presse Universitaire de France, **1996**.
- ¹² S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, **2001**.
- ¹³ C. Sizun a, P. Kempgens, J. Raya, K. Elbayed, P. Granger, J. Rosé, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 27–33.
- ¹⁴ G. Bor, *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 1209–1224.
- ¹⁵ C. Moreno, M.J. Macazaga, M.L. Marcos, J. González-Velasco, and S. Delgado, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 185–192.
- ¹⁶ R.C. Ryan, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 6904–6906.
- ¹⁷ M.G. Richmond, J.K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 656–665.
- ¹⁸ a) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548–552; b) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024–6036.
- ¹⁹ F. Tihay-Schweyer, *Synthèse de nanoparticules magnétiques par décomposition de clusters bimétalliques en matrice de silice mésoporeuse*, thèse ULP, **2002**.
- ²⁰ F. Schweyer-Tihay, P. Braunstein, C. Estournès, J.L. Guille, B. Lebeau, J.-L. Paillaud, M. Richard-Plouet, J. Rose, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 57–62.

Chapitre III:
Synthèse de phosphures de cobalt à partir
de clusters organométalliques

Sommaire

| | |
|---|-----|
| 1. Résumé de l'étude..... | 97 |
| 2. Publication: Stoichiometric molecular single source precursors to cobalt phosphides..... | 97 |
| 3. Conclusion..... | 134 |

Ce chapitre, présenté sous forme de publication scientifique, porte sur les paramètres de synthèse de phosphures de cobalt à partir de clusters organométalliques comme uniques précurseurs. Cette publication a été acceptée dans le journal *Inorganica Chimica Acta*.

1. Résumé de l'étude

Les clusters organométalliques que nous avons utilisés dans cette étude sont formés d'un cœur métallique (4 atomes de cobalt), de ligands carbonyle, ainsi que de ligands phosphorés (**Fig. 1**). Ces derniers assurent une certaine résistance à l'oxydation, ce qui les rend aisément manipulables à l'air, au contraire de leurs précurseurs. Et ils permettent surtout l'obtention de phases de type phosphure.

Lors de cette étude, nous nous concentrerons sur trois paramètres principaux qui gouvernent la phase obtenue:

- Le rapport Co/P, induit par le type et/ou le nombre de ligand(s) phosphoré(s) présent(s) dans le cluster, s'avère être déterminant pour l'obtention de phases phosphure de composition contrôlée.

- L'atmosphère employée lors du traitement thermique permet de jouer sur la/les phase(s) obtenue(s). En effet, il est nécessaire de contrôler l'oxydation lors du processus pour obtenir la phase phosphure désirée.

- Enfin, la température maximale du traitement thermique est un paramètre à prendre en compte puisque si la température est trop basse, la phase désirée ne se forme pas.

Nous étudierons donc le comportement de trois clusters organométalliques présentant un rapport Co/P différent, sous différentes atmosphères et à différentes températures. Des techniques de caractérisation comme l'analyse thermogravimétrique, la diffraction de rayons X sur poudre (résolue en température), ou la microscopie électronique à balayage nous permettront d'analyser les échantillons obtenus dans chaque cas.

2. Publication: Stoichiometric molecular single source precursors to cobalt phosphides

Voir ci-après.

Stoichiometric molecular single source precursors to cobalt phosphides

Paulin Buchwalter,^{a,b,c} Jacky Rosé,^b Bénédicte Lebeau,^a Pierre Rabu,^{*c} Pierre Braunstein,^{*b} Jean-Louis Paillaud^{*a}

^a *Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR CNRS 7361 – UHA, ENSCMu, 3b rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse Cedex, France; E-mail: jean-louis.paillaud@uha.fr ; Tel. : +33 3 89 336 884*

^b *Laboratoire de Chimie de Coordination, Institut de Chimie (UMR 7177 CNRS -UdS), 4 rue Blaise Pascal, 67081 Strasbourg Cedex, France; E-mail: braunstein@unistra.fr*

^c *IPCMS-DCMI, UMR 7504 (CNRS, UdS) and NIE, 23, rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg, Cedex 2, France; E-mail: pierre.rabu@ipcms.u-strasbg.fr*

Abstract:

Crystalline cobalt phosphides were synthesized by using three different, low oxidation-state organometallic clusters as precursors, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2]$ and $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-dppa})_2]$ ($\text{dppa} = \text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$), which are characterized by Co/P ratios of 2:1, 2:1 and 1:1, respectively. Depending on their Co/P ratio, these clusters are suitable single-source precursors to form CoP and Co₂P without the need to add any other reagent or surfactant. The thermal behavior of these three clusters was investigated under different conditions. The results show how their Co/P ratios, the nature of the atmosphere used for their thermal activation and the temperature control the nature and composition of the resulting phases.

Keywords:

Organometallic clusters, Single-source precursors, Cobalt phosphides, Powder X-ray diffraction, Scanning electron microscopy

Introduction

Metal phosphides have been studied extensively in the past 20 years, largely because they exhibit not only a broad range of physical properties such as magnetism and data storage [1-3], superconductivity [4], magnetocaloric effect [5], magnetoresistance [6], optoelectronics or luminescence [7-9], but also interesting chemical properties, including lithium intercalation [10,11], improved performances for lithium ion batteries [12,13], or catalytic activity [1,14-17]. In particular, metal phosphides have been used as hydrotreatment catalysts for reactions such as hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN) and hydrodeoxygenation (HDO). While Ni₂P exhibits the best activities in both HDS [18] and HDO [16], MoP and WP give the best results in HDN [19,20]. Moreover, CoP is quite active in HDS [21,22], and Co₂P shows promising results in HDO [16].

Traditionally, metal phosphides have been synthesized by reacting toxic phosphines or phosphorus pentachloride with metals or metal salts [23,24]. More recently, nanometric phosphides, such as FeP [25], CoP [26], Co₂P [26,27], Ni₂P [27-30] and Cu₃P [27-29] have been obtained by solvothermal methods with a rather large polydispersity. The addition of surfactants to control the size and shape of the nanoparticles (NPs) was introduced later [30]. Dendritic nanostructured Ni₂P [31], and Co₂P nanorods [32] were successfully synthesized under such conditions. Brock *et al.* have obtained MnP, FeP, and CoP nanocrystals [33,34] by using an organometallic route. The reaction of [Mn₂(CO)₁₀] with P(SiMe₃)₃ in trioctylphosphine oxide with an additional surfactant led to stabilized MnP nanospheres of tunable size. Similar approaches led to FeP and CoP NPs. Park *et al.* developed an original access to a number of transition metal phosphides, by thermal decomposition of a continuously delivered metal-phosphine complex to the reacting mixture [35,36]. Reactions of the corresponding metal-carbonyl, metal-acetylacetonate or metallocene complex with trioctylphosphine (TOP) resulted in Mn, Fe, Co and Ni metal-phosphine complexes, precursors to MnP, FeP, Co₂P and Ni₂P nanorods, respectively. More recently, the formation of metal phosphides was reported where metallic NPs are first formed *in situ* and then reacted with an adjusted concentration of TOP to form the desired phosphides, through a nanoscale Kirkendall effect (difference of diffusion rate between two types of atoms). Ni₂P nanocrystals [37] or hollow nanospheres could be synthesized in this manner, as well as a broad range of transition metal phosphides that were not accessible before, such as PtP₂, Rh₂P, Au₂P₃, Pd₅P₂, and PdP₂ [38]. The same group reported the synthesis of Rh₂P nanocrystals with various shapes (cubes, triangles, multipods) [39] using the same sequence of reactions. Various transition metal phosphides have been prepared using this methodology, not only as

nanocrystals, but also as bulk, thin films and foils [40]. A detailed investigation of the transition steps from ϵ -Co to Co_2P , and to CoP NPs was reported by Robinson and co-workers [41]. In all these cases, the NPs were coated with organic surfactants, rendering them soluble in a variety of solvents. Detrimental to applications in catalysis is that the accessibility of the active sites is drastically reduced by the coating.

In principle, uncoated NPs should represent heterogeneous catalysts of choice, due to their high surface area and to their easier recyclability than homogeneous catalysts. Noteworthy is, however, that many nanosized metal phosphides were prepared on inorganic supports, as this may help stabilizing the NPs, enhance their catalytic performances, and make them easier to separate from the reaction mixture [42]. Metal salts (phosphates or phosphites) [20,43,44] were used to produce Ni_2P , CoP, Fe_2P , MoP, WP supported on SiO_2 . Organometallic precursors were also applied to the formation of supported metal phosphide NPs. Lukehart *et al.* prepared a silica composite by grafting organometallic complexes at the surface of a xerogel [45]. Fe_2P , RuP, Co_2P , Rh_2P , Ni_2P , Pd_4P_2 , and PtP_2 phases could be obtained after thermal treatment under a hydrogen atmosphere. Generally, molecular clusters were found to be suitable precursors for the preparation of inorganic NPs [46-55] (pure metals; metal oxides; carbide, silicide, chalcogenide or pnictide alloys; or metallic alloys), which find applications in catalysis [56]. The formation of the appropriate active phases requires a good knowledge of the reactivity and mechanism of decomposition of the precursor clusters.

Our group has previously synthesized cobalt phosphide NPs in the channels of mesoporous SBA-15 silica by grafting the functionalized ligand $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ to the surface of silica and then reacting it with a cobalt carbonyl cluster stabilized by a bridging dppa ligand, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$ (dppa = $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$) [57]. Thermal activation at 800 °C afforded well-dispersed cobalt phosphide NPs inside the channels. In principle, the advantage of using low oxidation-state clusters is that no drastic reduction step is required to access NPs. We then began an investigation on the synthesis of metal phosphide NPs starting from well-characterized metal phosphine carbonyl clusters characterized by different metal M/P ratios [58]. Their composition and the close proximity of the M and P atoms make such clusters potentially interesting suitable single source precursors to metal phosphide, without addition of any other reagent or surfactant. However, our investigations show that the control of the nature of the phases thus formed is not as straightforward as believed and depends much on the reaction conditions, i.e. atmosphere, temperature, and stoichiometry of the precursors.

In the present work, we investigate the synthesis of highly crystalline cobalt phosphide NPs from three different tetranuclear P-substituted carbonyl cobalt clusters. These precursors are characterized by different metal to phosphorus ratios, namely $\text{Co/P} = 2$ in $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$ (**1**) and

$[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2]$ (**2**), and $\text{Co}/\text{P} = 1$ in $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-dppa})_2]$ (**3**) (**Fig. 1**). We studied their thermal behavior under different atmospheres and determined the best conditions to obtain Co_2P or CoP particles.

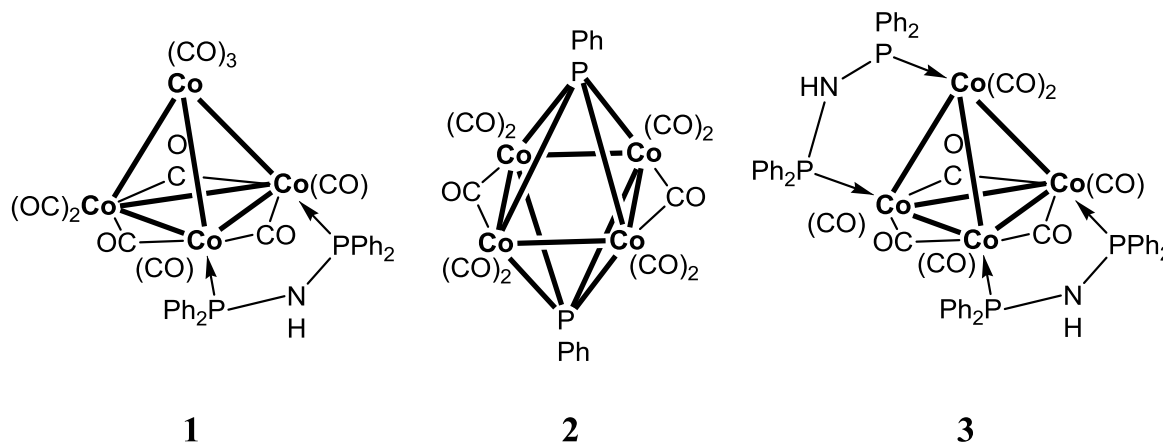


Fig. 1 Structure of the molecular clusters **1**, **2** and **3**.

Experimental section

General considerations

All molecular clusters were synthesized using standard Schlenk techniques and dry, distilled solvents. Once synthesized and purified, they were kept under Ar in Schlenk tubes, but could be handled in air for a few days without problem. The infrared spectra were recorded on Thermo Nicolet 6700 FT-IR and Thermo Nicolet 380 FT-IR instruments in transmission mode, using CH_2Cl_2 as solvent. Elemental analyses were done by the “Service d’analyse, de mesures physiques, et de spectroscopies optiques” of the University of Strasbourg, France. Thermogravimetric and thermodifferential analyses (TGA and TDA, respectively) were carried out using a SDT Q600 TA instrument in air or with a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ N_2 or H_2/Ar (5/95%) stream, between ambient temperature and $900 \text{ }^\circ\text{C}$ with a heating rate of $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Powder X-ray diffraction patterns (PXRD) were collected on a PANalytical MPD X’Pert Pro diffractometer operating with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) equipped with an X’Celerator real-time strip detector (active length = $2.122^\circ 2\theta$). The powder patterns were collected with a flat sample holder at 295 K in the range of $15 < 2\theta < 70^\circ$ with a step of $0.017^\circ 2\theta$, and a time/step of 300 s .

High temperature X-ray diffraction (HT-XRD) data were collected on a PANalytical MPD X’pert Pro diffractometer operating with X-ray monochromatic radiation of $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)

equipped with an X'Celerator real-time multiple strip detector (active length = $2.122^\circ 2\theta$). The powder patterns were collected in the range of $15 < 2\theta < 70^\circ$, with a step of $0.017^\circ 2\theta$, and a time/step of 600 s. High-temperature X-ray powder data were obtained using an Anton Paar HTK high-temperature chamber under air or helium atmospheres.

The SEM images were recorded on a Jeol 6700F operating at 3 kV with a camera distance of 8 mm. The topological images were observed by using backscattered electron signal (BSE) with LEI (secondary and back-scattered electrons) and SEI (secondary electrons) modes. Chemical analyses were recorded with an EDX probe (the minimum size is $1 \mu\text{m}^3$), operating at 15 kV (camera distance: 15.2 mm) with LEI and composition (COMPO) modes. Data for cobalt, phosphorus and oxygen were collected, even though oxygen content cannot be quantified precisely. The precision on the EDX measured values is lowered by the roughness of the sample and by the size of the probe. High oxygen measured values, however, indicate that the analyzed sample truly contains oxygen.

Synthesis of the precursors

The clusters $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ [59], $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$, $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-dppa})_2]$ [60] and $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2]$ [61,62] were prepared according to the published procedures. Additional details are provided below.

*$[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$, **1***

In a typical synthesis, 6.87 g (17.8 mmol) of dppa in 500 mL of CH_2Cl_2 were added to a solution of $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (10.2 g, 17.8 mmol) in 500 mL of CH_2Cl_2 . The phosphine dppa was added in slight excess to avoid the presence of residual $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ and form rather small amounts of cluster **3**, which is easier to separate from **1** than $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$. The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature and monitored by TLC and IR spectroscopy. $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$ was separated by column chromatography (silica gel) with dichloromethane/pentane (1:1) under argon. After removal of the solvent under reduced pressure, a dark brown-red powder was obtained (11.7 g, 73%). Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{Co}_4\text{NO}_{10}\text{P}_2$: C, 45.28; H, 2.33; N, 1.55; Co, 26.16. Found: C, 44.75; H, 2.61; N, 1.51. IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2068 (s), 2030 (s), 2015 (s), 1991 (sh), 1856 (w), 1823 (m), 1794 (m) cm^{-1} .

*$[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2]$, **2***

Typically, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (3.30 g, 9.70 mmol) was reduced over Na amalgam in THF to form $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ overnight. The solution was then filtered with a cannula to separate it from the Na amalgam, and cooled down to -78°C . Upon slow addition of PhPCl_2 (1.2 mL, 9.0 mmol) at -78°C , a deep red mixture was obtained. The mixture was stirred for 2 h at -78°C , then allowed to warm up to

room temperature, and stirred overnight. Purification by chromatography through a silica gel column using a mixture of dichloromethane/pentane (1:1) as eluent gave the desired product in 16% yield. Anal. Calcd for $C_{22}H_{10}Co_4O_{10}P_2$: C, 36.10; H, 1.38. Found: C, 35.86; H, 1.67. IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2040 (vs), 2031 (s), 2015 (s), 1872 (w) cm^{-1} .

[Co₄(CO)₈(μ -dppa)₂], 3

Using a similar procedure to that for **1**, a mixture of $[Co_4(CO)_{12}]$ (2.35 g, 4.10 mmol) and dppa (3.15 g, 8.17 mmol) in a ~1:2 ratio in CH_2Cl_2 at room temperature resulted in a dark green solution. Here, $[Co_4(CO)_{12}]$ was added in a slight excess to avoid leaving unreacted dppa, because the resulting small amounts of cluster **1** thus formed are easier to separate from **3** than dppa. The desired product was purified by chromatography through a silica gel column, using a mixture of dichloromethane/pentane (1:1) as eluent. After removal of the solvent under reduced pressure, a black-green powder was obtained (3.63 g, 72%). Anal. Calcd for $C_{56}H_{42}Co_4N_2O_8P_4$: C, 54.61; H, 3.41; N, 2.27. Found: C, 54.09; H, 3.58; N, 2.21. IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2011 (s), 1976 (vs), 1830 (w), 1788 (m, br), 1777 (m, br) cm^{-1} .

Synthesis of CoP, Co₂P and thermal decomposition products

The clusters (*ca.* 40 mg) were deposited on a gold sheet, held on an alumina crucible, to avoid any contact between the samples and alumina, thus forbidding migration from one to the other at high temperatures. The clusters were then treated at 650 or 800 °C for 2 h, under an air, N_2 , He or H_2/N_2 (5/95%) stream, in a Hermann Moritz oven. The ramp was set to 2 °C/min to obtain a sample as homogeneous as possible as the temperature increases, thus avoiding diffusion issues at high temperatures.

Results

Thermogravimetric analyses

We first investigated the thermal behavior of the clusters under air or inert atmosphere (N_2 stream) using thermogravimetric analysis (TGA). Below 100 °C, the TGA curves differ slightly following the nature of the clusters (**Fig. S1-3**). Indeed, for clusters **1** and **3**, there is a slight weight loss possibly accounting for desorption of trace of water originating from a weak hygroscopic character of the clusters (**Fig. S1** and **S3**) which contain amine groups unlike cluster **2** and for which decomposition starts directly at about 120 °C (**Fig. S2**).

The corresponding TGA curves for compound **1** up to 900 °C are plotted in **Fig. S1**. A first product was detected after 500 °C, corresponding to 54.3% of the initial mass under air, and 56.6% under N₂. Another step around 800 °C precedes the final plateau of the curve at 48.9% of the initial mass, in both cases, which is not consistent with the formation of pure cobalt phosphides.

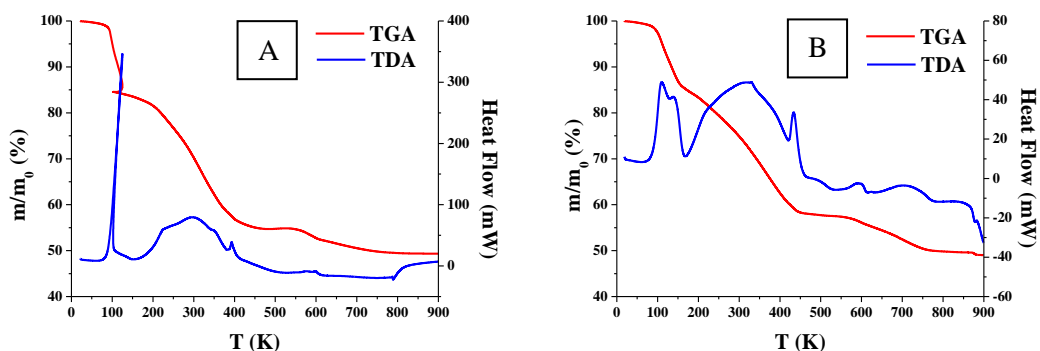
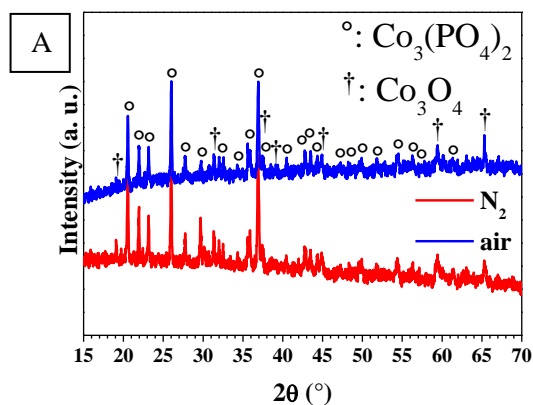


Fig. S1 TGA and TDA curves for cluster **1** under (A) air, and (B) N₂.

To identify the phases obtained by decomposition of **1** under oxidizing or inert atmosphere, powder XRD patterns of the products were collected. The PXRD data (**Fig. 2A**) revealed the presence of a mixture of Co₃(PO₄)₂ (JCPDS 04-008-8058) and Co₃O₄ (JCPDS 04-008-3317) both under air and N₂. The similar final weight losses suggest that products with the same composition were obtained in both cases after calcination.



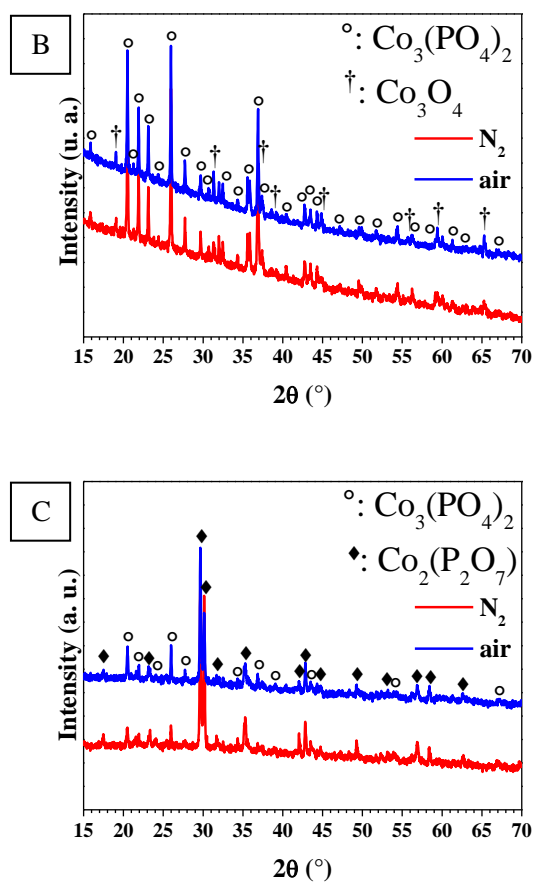


Figure 2. XRD powder patterns of (A) **1**, (B) **2** and (C) **3** under air and N_2 stream.

In the case of **2**, the evolution of the sample mass is different under air or under N_2 (**Fig. S2**). The first weight loss is sharper under air, with a first plateau at $220\text{ }^\circ\text{C}$, while the first plateau appears at $400\text{ }^\circ\text{C}$ under N_2 . Even if the weight loss profiles are different, the composition of the powder at the end is the same, i.e. a mixture of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ and Co_3O_4 according to XRD (**Fig. 2B**), like in the case of **1**.

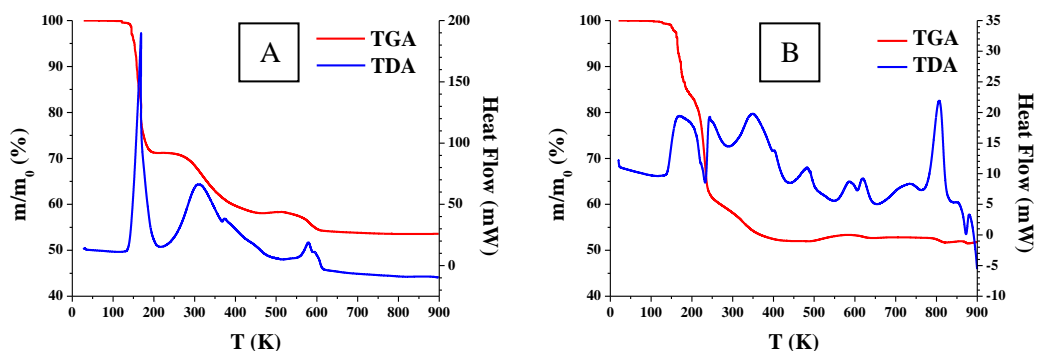


Fig. S2 TGA and TDA curves for cluster **2** under (A) air, and (B) N₂.

The TGA curve of **3** is shown in **Fig. S3**. It is similar to that of **1** but the difference in behavior between air and N₂ is larger than in the case of **1**. Again a product is obtained around 500-550 °C (51.5% of the initial mass under N₂, and 53.5% under air), with a gradual weight loss above 600 °C in both cases. The XRD measurements indicated the formation of Co₂(P₂O₇) (JCPDS 04-011-1928) and Co₃(PO₄)₂ (JCPDS 04-008-8058) (**Fig. 2C**).

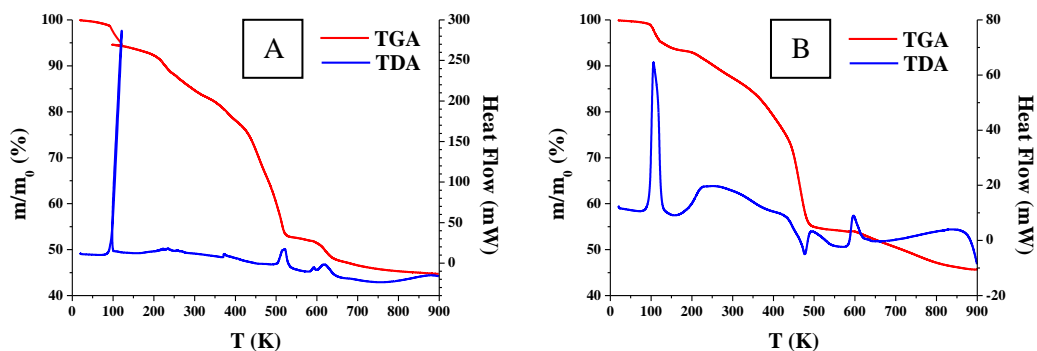
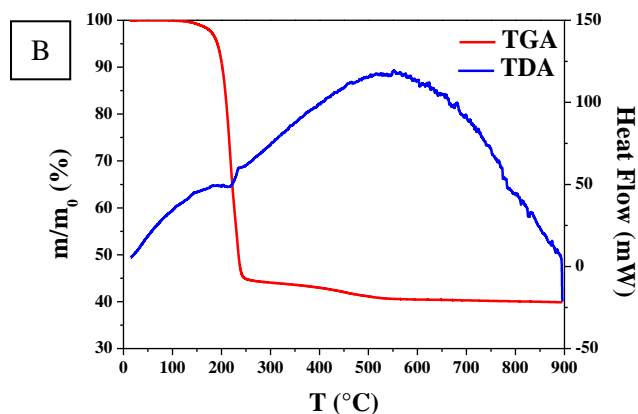
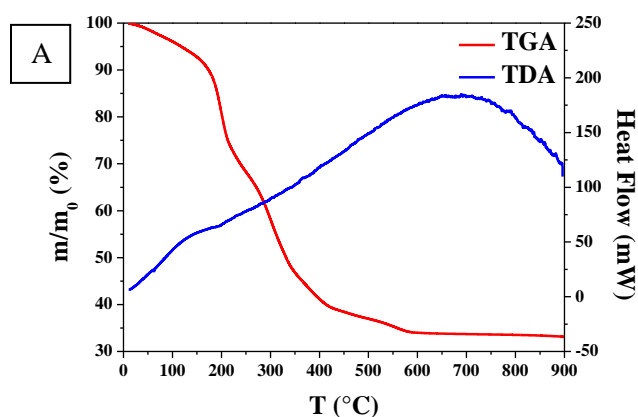


Fig. S3 TGA and TDA curves for cluster **3** under (A) air, and (B) N₂.

The TGA-TDA curves obtained under reducing atmosphere (H₂/Ar) are presented in **Fig. 3**. Below 100 °C the same phenomenon is observed as under air and N₂ atmosphere (see above). For the three compounds, all steps are exothermic. Moreover, the TGA curves exhibit a much steeper weight loss than under air or nitrogen and the product corresponding to the final plateau is obtained at lower temperatures of 600 °C, 550 °C and 650 °C for **1**, **2** and **3**, respectively. Compound **2** exhibits a particularly steep weight loss and low temperature of decomposition (**Fig. 3B**). The weight loss is almost complete at 210 °C. It was not possible to analyze by powder X-ray diffraction the final products obtained after calcination in the set-up we used owing to the very small amount of product available. Nevertheless, starting from **1**, the weight of product is 34.0% at 600 °C and 33.1% at 900 °C

(**Fig. 3A**). This fits rather well with the expected mass for pure Co_2P starting from $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$: 33.0%. Similarly, the mass of 40.5% at 650 °C and 39.9% at 900 °C for **2**, corresponds very well to the rapid transformation of $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2]$ in Co_2P (expected 40.7%). Finally, compound **3** exhibits a variation of mass (**Fig. 3C**) of 38.7% at 500 °C, 31.3% at 650 °C, and 29.3% at 900 °C which is fully consistent with the formation of CoP (expected 29.2%), in accordance with the Co/P ratios in the starting clusters.



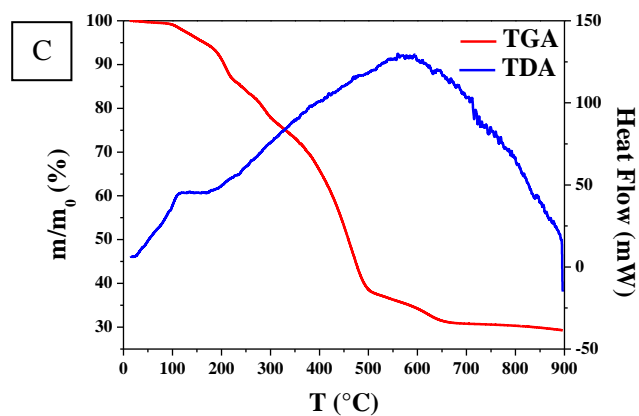


Fig. 3 TGA curves of (A) **1**, (B) **2** and (C) **3** under H₂/Ar stream.

Temperature-resolved X-ray diffraction

We also performed temperature-resolved XRD measurements under air in order to follow in-situ the formation of intermediate crystalline phases during calcination. The data were collected at temperatures corresponding to the different plateau of the TGA curves (**Fig. 4**).

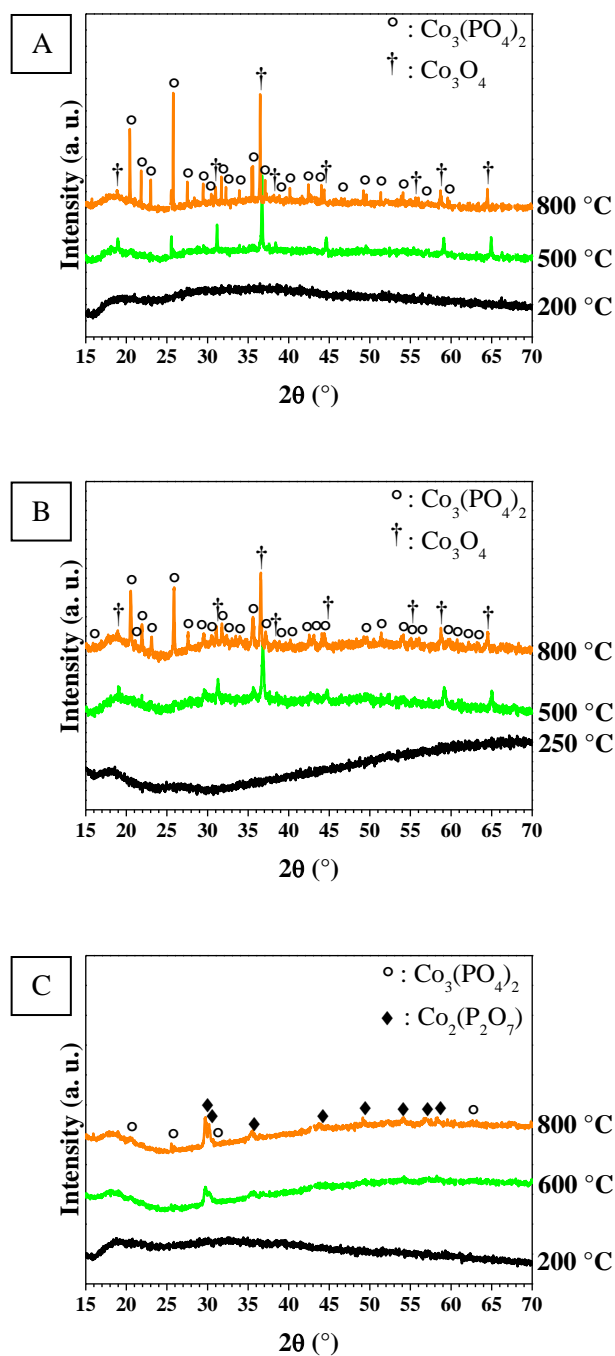


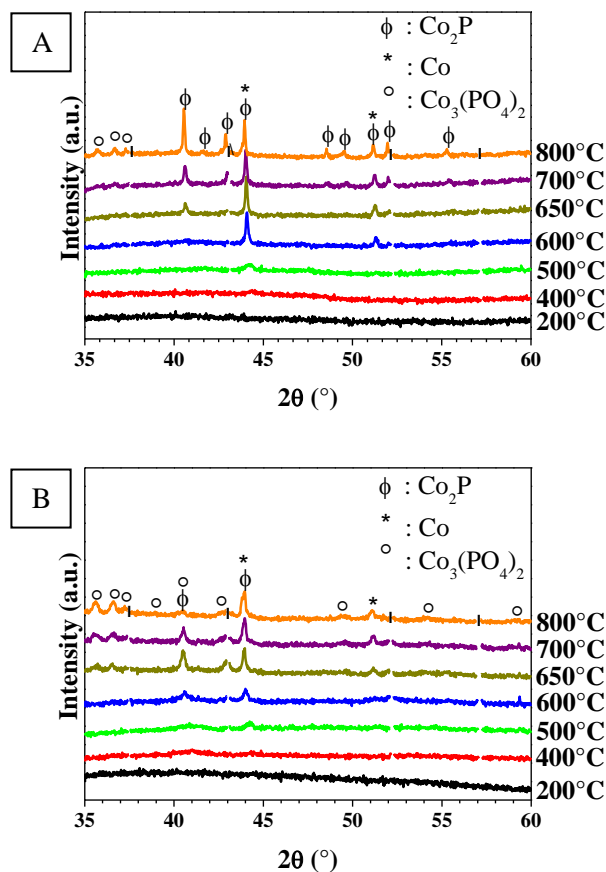
Fig. 4 Temperature-resolved XRD of samples (A) 1, (B) 2, (C) 3 between 200 and 800 °C under air.

Typically, in the case of cluster 1, we recorded XRD patterns at 200 °C, 500 °C, and 800 °C (**Fig. 4A**). No crystalline phase was detected at 200 °C. The oxide Co_3O_4 (JCPDS 04-008-3317) is the first phase observed at 500 °C along with $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS 04-008-8058). This is fully consistent with the products obtained after TGA up to 900 °C: cobalt phosphate and cobalt oxide.

In the case of cluster **2**, XRD were recorded at 250 °C, 500 °C and 800 °C (**Fig. 4B**). No crystalline phase was observed below 500 °C. As for cluster **1**, cobalt phosphate crystallizes only after 500 °C, whereas cobalt oxide is already crystalline at this temperature. No diffraction occurred at 250 °C though.

XRD patterns were recorded at 200 °C, 600 °C and 800 °C for cluster **3** (**Fig. 4C**). As previously observed, two different cobalt phosphates were obtained at 800 °C: $\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (JCPDS 04-011-1928) and $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS 04-008-8058), the former being the only phase detected at 500 °C. Again, no crystalline phase was observed at 200 °C.

As we noticed that oxidation of cobalt occurs in air and N_2 , we monitored the sample evolution by temperature-resolved XRD measurements (**Fig. 5**) under He atmosphere. Indeed, He is known to be more O_2 -free than N_2 , and it does not diffuse X-rays as much as Ar.



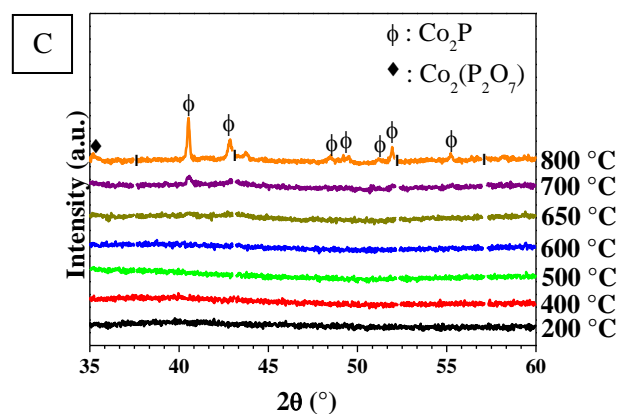


Fig. 5 Temperature-resolved XRD of samples (A) **1**, (B) **2**, (C) **3** between 200 and 800 °C under He (“|” indicates where alumina peaks from the sample holder have been removed).

In the case of **1** (**Fig. 5A**), it appears that the first crystalline phase detected is cubic Co metal (JCPDS 04-003-6596), around 500 °C. The crystalline Co_2P phase (JCPDS 04-007-1524) appears only around 600-650 °C, but it crystallizes in larger quantities than Co at higher temperatures. Nevertheless, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS 04-008-8058) is still formed in large enough quantities to be detected above 700 °C. It should be noted that the reflection peaks observed at 35.6 ° (-202), 35.8 ° (121) and 36.8 ° (-131) have high relative intensities of 23, 26 and 40%, respectively. Such high level of crystallinity suggests that cobalt phosphate forms already at lower temperatures, although it was not detected in this range of 2θ at the temperatures we explored.

Both cubic Co and Co_2P were formed when heating up the cluster **2** (**Fig. 5B**), but the intensity of the Co peaks seems relatively higher than in the case of cluster **1**. In addition, if Co_2P is apparently present, its characteristic peaks are poorly resolved, especially the main peak at 40° (112). Moreover, as in the case of **1**, cobalt phosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS 04-008-8058) is formed in quantities large enough to be detected at 650 °C. The main peak of this phase appears at $2\theta = 25.9^\circ$ (012) and the relative intensity of the observed peaks between 35 and 38 ° is about 25-40%.

Cluster **3** yields neither cubic Co nor $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, according to **Fig. 5C**. Indeed, Co_2P appears at around 650 °C and $\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (JCPDS 04-011-1928) is detected at 800 °C. The peak (220) at 35.2 ° has a weak relative intensity (19%).

The three clusters were treated at 650 and 800 °C under a slightly reducing atmosphere in an oven. The black powders obtained were first analyzed by means of XRD. Cluster **1** yielded crystalline Co_2P (JCPDS 04-007-1524), as shown in **Fig. 6**, both at 650 and 800 °C.

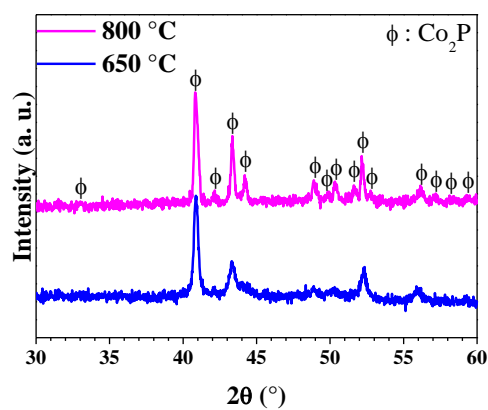


Fig. 6 XRD of cluster 1 calcined at 650 and 800 °C under H_2/N_2 .

The thermal treatment of cluster 2 under reducing atmosphere showed the formation of Co_2P (JCPDS 04-007-1524) too (**Fig. 7**).

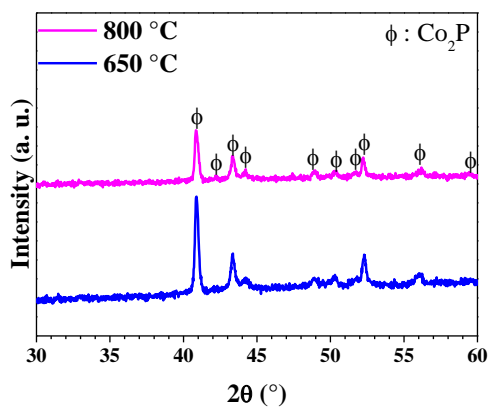


Fig. 7 XRD of cluster 2 calcined at 650 and 800 °C under H_2/N_2 .

These results are consistent with the TGA data and with the composition of the clusters. Cluster **3** gives CoP (JCPDS-01-089-4862) as main product but small additional peaks in the 2θ range 40-44 degrees indicate the presence of Co₂P at 650 and 800 °C alike (**Fig. 8**).

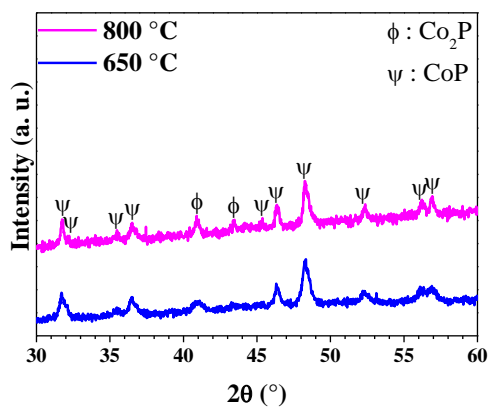


Fig. 8 XRD of cluster **3** calcined at 650 and 800 °C under H₂/N₂.

Scanning electron microscopy

The SEM technique was used to characterize the morphology and composition of the samples after temperature-resolved XRD measurements under atmospheres leading to the formation of cobalt phosphides.

A representative area of a sample of cluster 1 treated at 800 °C under He showed particles with a size ranging from 50 nm to more than 1 μm (**Fig. 9A**). Higher magnification (**Fig. 9B**) revealed bright zones that can be ascribed to Co metal in low quantities in the bulk. It was identified by using X-ray dispersive microprobe analysis (EDX). The compositions deduced from EDX performed on spots 1 and 2 in **Fig. 9B** are given in **Table 1**.

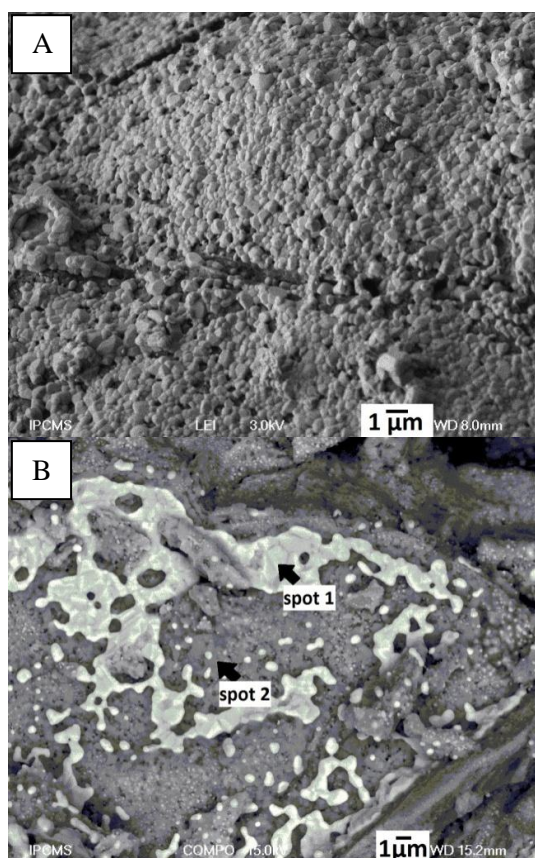


Fig. 9 SEM images of cluster 1 thermally treated under He at 800 °C.

Table 1 Chemical composition of spot 1 and 2 from **Fig. 9B**.

| spot 1 | | spot 2 | |
|---------|--------|---------|--------|
| Element | Atom % | Element | Atom % |
| O -K | 3.17 | O -K | 36.13 |
| P -K | 0.88 | P -K | 16.31 |
| Co-K | 95.95 | Co-K | 47.56 |
| Total | 100.00 | Total | 100.00 |

In the case of cluster **2**, the phase seems to be rich in cobalt, according to EDX measurements (**Table 2**). Yet, the sample appears much more homogeneous than **1** or **3**, suggesting the formation of NPs too small to be observed individually by SEM (**Fig. 10**).

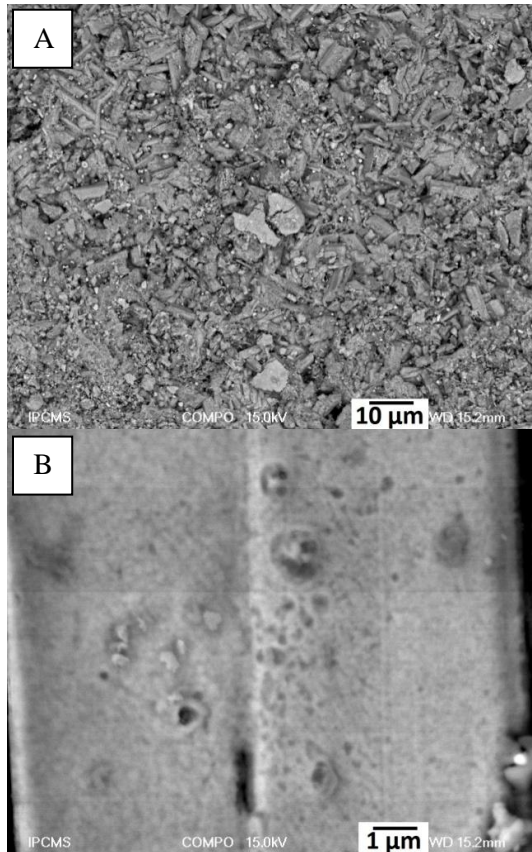


Fig. 10 SEM images of cluster **2** thermally treated under He at 800 °C.

Table 2 Global chemical composition of **Fig. 10B**.

| global | |
|---------|--------|
| Element | Atom % |
| O -K | 14.12 |
| P -K | 14.28 |
| Co-K | 71.60 |
| Total | 100.00 |

As shown by the temperature-resolved XRD study, the behavior of **3** is significantly different from that of **1**. Indeed, the NPs formed are agglomerated in a crust of several μm (**Fig. 11A**). Magnification combined with EDX probe analysis of the chemical composition of the crust surface (**Fig. 11B**) revealed the presence of NPs with a size of hundreds nm and a ratio Co/P ~ 2.4 . The particles are held together by a phase with a lower Co/P ratio of *ca.* 1. The elemental analysis data are presented in **Table 3**.

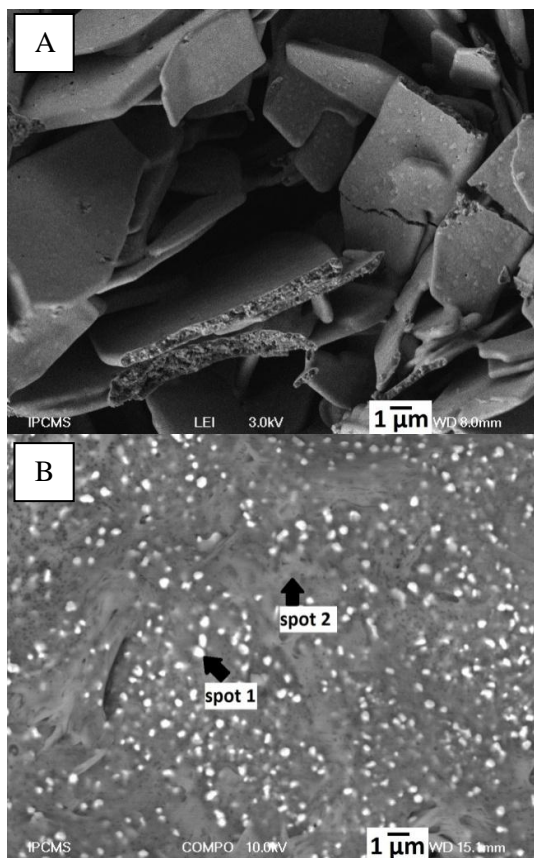


Fig. 11 SEM images of cluster **3** thermally treated under He at 800 °C.

Table 3 Chemical composition of spot 1 and 2 from **Fig. 11B**.

| spot 1 | | spot 2 | |
|---------|--------|---------|--------|
| Element | Atom % | Element | Atom % |
| O -K | 16.90 | O -K | 55.78 |
| P -K | 23.89 | P -K | 20.50 |
| Co-K | 59.21 | Co-K | 23.71 |
| Total | 100.00 | Total | 100.00 |

Finally, analyses were performed also on the samples decomposed under reducing atmosphere. When treated thermally under H_2/N_2 , cluster **1** yields a homogeneous solid both at 650 and 800 °C (**Fig. 12**). The chemical compositions from EDX are given in **Table 4**.

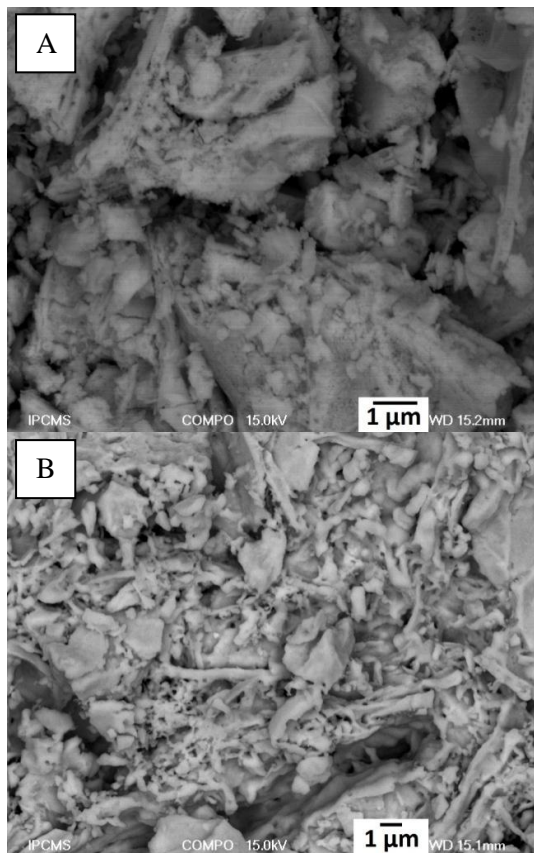


Fig. 12 SEM images of cluster **1** calcined at 650 °C (A) and 800 °C (B) under H_2/N_2 .

Table 4 Global chemical composition of **Fig. 12**.

| global composition (A) | | global composition (B) | |
|---------------------------|--------|---------------------------|--------|
| Element | Atom % | Element | Atom % |
| O -K | 15.88 | O -K | 4.85 |
| P -K | 30.66 | P -K | 22.32 |
| Co-K | 53.46 | Co-K | 72.83 |
| Total | 100.00 | Total | 100.00 |

The cluster **2** was thermally treated at 650 °C under H_2/N_2 . The chemical analysis from EDX was carried out on two distinct spots of the sample (**Fig. 13A**). The results given in **Table 5** indicate a homogenous Co/P ratio of 2. At 800 °C, cluster **2** gives particles which seem more separated than at 650 °C (**Fig. 13B**). Their composition however seems as homogeneous as at 650 °C (**Table 6**).

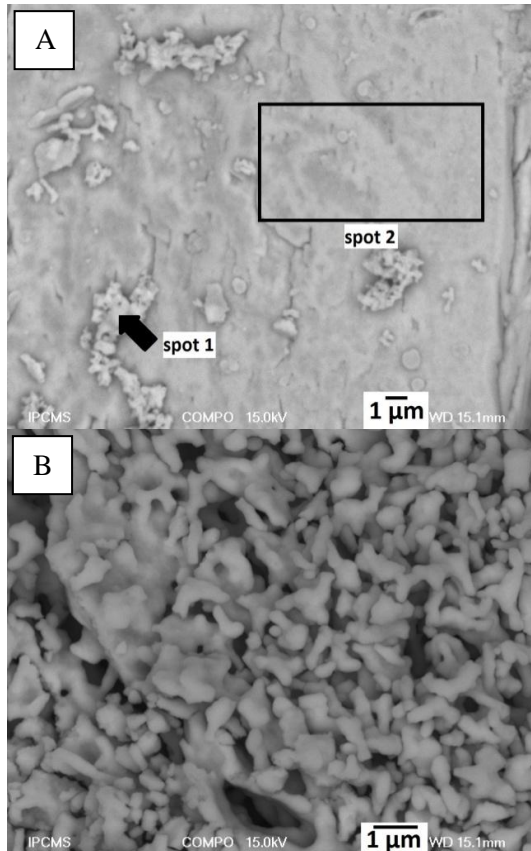


Fig. 13 SEM images of cluster **2** calcined at 650 °C (A) and 800 °C (B) under H_2/N_2 .

Table 5 Chemical composition of spot 1 and 2 from **Fig. 13A**.

| spot 1 | | spot 2 | |
|---------|--------|---------|--------|
| Element | Atom % | Element | Atom % |
| O -K | 24.02 | O -K | 12.59 |
| P -K | 24.93 | P -K | 28.15 |
| Co-K | 51.05 | Co-K | 59.26 |
| Total | 100.00 | Total | 100.00 |

Table 6 Global chemical composition of **Fig. 13B**.

| global | |
|---------|--------|
| Element | Atom % |
| O -K | 10.88 |
| P -K | 25.35 |
| Co-K | 63.77 |
| Total | 100.00 |

The SEM observations and the EDX analyses of all samples together with the higher homogeneity of the product resulting from the calcination of **2** under H_2/N_2 support the interpretation of the PXRD results presented above. When cluster **3** was calcined at 650 °C under H_2/N_2 , it gave a mixture of two products. The first phase corresponds to the grey zone in **Fig. 14A**. The sample seems to be made of this "grey" phase (spot 1), in which "white" particles are dispersed (spot 2). The "spot 2" in **Fig. 14B** was observed when zooming on the part where "white" grains can be seen just above the "spot 1". The chemical compositions of "spot 1" and "spot 2" are given in **Table 7** and correspond to a Co/P ratio of *ca.* 1 and 2, respectively.

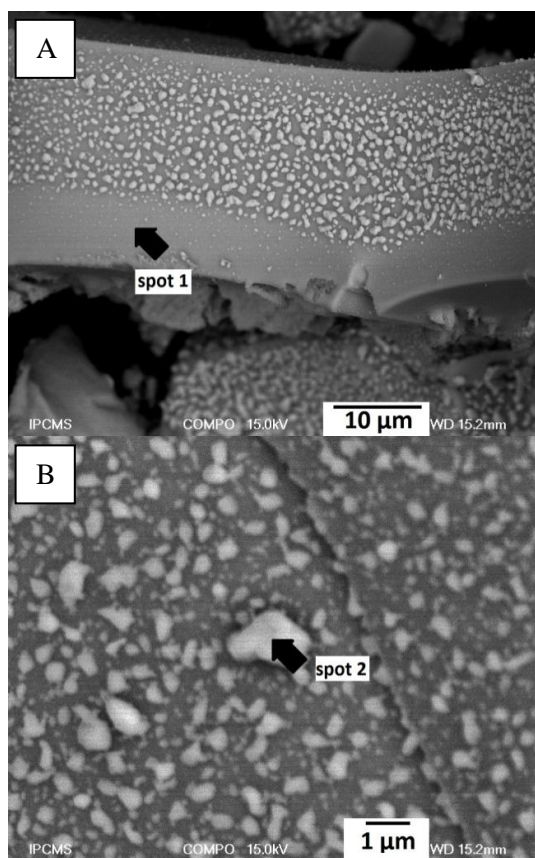


Fig. 14 SEM images of cluster **3** calcined at 650 °C under H_2/N_2 .

Table 7 Chemical composition of spot 1 and 2 from **Fig. 14A** and **B**, respectively.

| spot 1 | | spot 2 | |
|---------|--------|---------|--------|
| Element | Atom % | Element | Atom % |
| O -K | 14.76 | O -K | 9.53 |
| P -K | 39.71 | P -K | 33.67 |
| Co-K | 45.53 | Co-K | 56.80 |
| Total | 100.00 | Total | 100.00 |

At 800 °C, cluster **3** yields the same mixture of crystalline phases, but the micrometric crystals seem more faceted than at 650 °C. The backscattered electron signals are similar on **Fig. 15A** for both phases, meaning that the difference in atomic numbers in the two phases is quite small. The chemical compositions of this sample measured on spots 1 and 2 from **Fig. 15B** are given in **Table 8**. These values are consistent with those observed for the lower temperature sample.

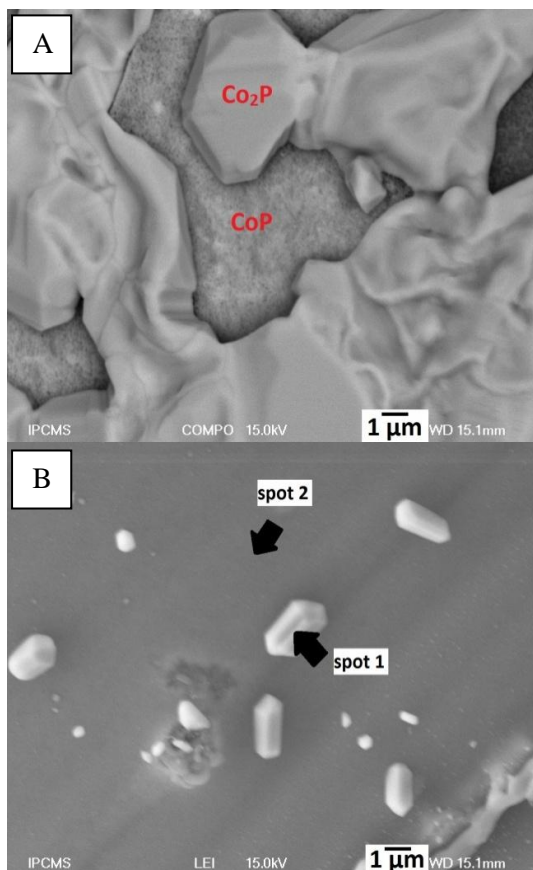


Fig. 15 SEM images of cluster **3** calcined at 800 °C under H_2/N_2 .

Table 8 Chemical composition of spot 1 and 2 from **Fig. 15B**.

| spot 1 | | spot 2 | |
|---------|--------|---------|--------|
| Element | Atom % | Element | Atom % |
| O -K | 9.43 | O -K | 9.97 |
| P -K | 30.43 | P -K | 43.00 |
| Co-K | 60.14 | Co-K | 47.03 |
| Total | 100.00 | Total | 100.00 |

Discussion

The study in the bulk state of three cobalt carbonyl clusters containing phosphorus assembling ligands provided useful informations towards the understanding of their behavior at high temperatures (500 – 800 °C). Owing to the low oxidation-state of the metal atoms in these clusters and after CO loss under a neutral atmosphere like He or N₂, direct formation of metals and/or, in our case, of metal phosphides was anticipated. Actually, an additional reducing agent was required, as shown above. The nature of the atmosphere used during calcination revealed to be a major factor in determining the phases obtained, beside the Co/P ratio in the starting clusters. **Table 9** summarizes the different phases obtained during this study. Our experimental results shed light on the mechanisms of decomposition of the clusters in the different atmospheres used.

Table 9 Phases obtained depending on the starting cluster, after calcination under different atmospheres at 800 °C.

| | Co ₄ (CO) ₁₀ (μ-dppa) | Co ₄ (CO) ₈ (μ-dppa) ₂ | Co ₄ (CO) ₁₀ (μ ₄ -PPh) ₂ |
|------------------------------------|--|--|--|
| Air | Co ₃ O ₄ + Co ₃ (PO ₄) ₂ | Co ₃ (PO ₄) ₂ + Co ₂ (P ₂ O ₇) | Co ₃ O ₄ + Co ₃ (PO ₄) ₂ |
| N₂ | Co ₃ O ₄ + Co ₃ (PO ₄) ₂ | Co ₃ (PO ₄) ₂ + Co ₂ (P ₂ O ₇) | Co ₃ O ₄ + Co ₃ (PO ₄) ₂ |
| He | Co ₂ P + Co + Co ₃ (PO ₄) ₂ | Co ₂ P + Co ₂ (P ₂ O ₇) | Co ₂ P + Co + Co ₃ (PO ₄) ₂ |
| H₂/N₂ | Co ₂ P | CoP + Co ₂ P | Co ₂ P |

In the case of cluster **1**, between 90 and 150 °C in air, we expect loss of the carbonyl groups, accounting for 31% of the total mass of the cluster. But the weight loss is lower than expected. Indeed, the residual mass is 85% of the initial mass and we thus assume that some oxidation occurs. This is confirmed by the strong exothermic peak observed on the TDA curve at that temperature, **Fig. S1**. The next step between 150 and 450 °C corresponds to the loss of the remaining organic parts of the molecules: phenyl groups and nitrogen. Then the expected product would basically be the fragment Co₄P₂. However, the mass obtained (55%) is higher than expected (33%), again due to oxidation. The last step (between 550 and 750 °C) leads to a mixture of Co₃(PO₄)₂ and Co₃O₄, accounting for 49.8% of the starting mass, as suggested by XRD carried out on the powder afterwards. It seems that the oxide phase is obtained in a crystalline state at a lower temperature than the phosphate phase. The ratio between the two main peaks of each phase indicates that the proportion of each phase is 69% of Co₃(PO₄)₂ and 31% of Co₃O₄. The formation of phosphate confirms our assumption that phosphorus mainly remains in the sample.

The overall behavior is similar under N₂. The respective values at each step are slightly different though, owing to the slower oxidation process compared to air. Nevertheless, the final mass is the same as in air, except for a small step just before 900 °C the origin of which remains unclear. The final mass is 49.5% of the initial mass with a composition of 79% of Co₃(PO₄)₂ and 21% of Co₃O₄, according to XRD.

An approximation of the quantity of cobalt oxide and cobalt phosphate formed under air and N₂,

starting from cluster **1** is plotted in **Fig. S4**. It is based on the TGA final mass assuming that only crystalline $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ and Co_3O_4 are formed. It is also assumed that only cobalt fully remains after the calcinations process, phosphorus being possibly lost, even in very small quantities [45]. The reaction process is summarized by equation (1) (the equation is balanced in terms of Co only, since P might be released in a gas phase):

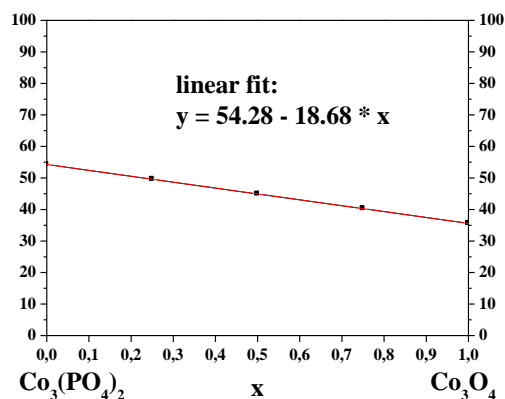
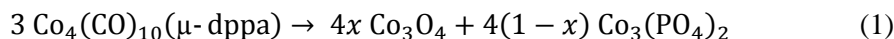
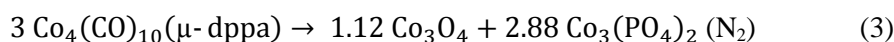
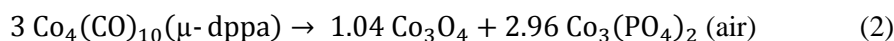


Fig. S4 Evolution of the factor x from equation (1) as a function of the TGA final mass for cluster **1**. For $x = 0$, the phase is pure orthophosphate and for $x = 1$, the phase is pure oxide.

If we consider final masses of 49.4% (under air) or 49% (under N_2), as found by TGA, we find $x \approx 0.26$ (air) and $x \approx 0.28$ (N_2), which means that cobalt phosphate is the main phase in both cases. The parameters in the equation above are then:



This leads to a phosphate/oxide ratio of 74/26 under air and 72/28 under N_2 , which is in rather good agreement with the XRD data by comparing the peak intensity ratios (69/31 under air, 79/21 under N_2).

For sample **2**, it is noticeable that it is thermally stable up to 110 °C. Under air, the first step leads to 71.2% of the initial weight, whereas there is no such plateau under N_2 . The loss of the carbonyl groups occurs quite abruptly, between 130 and 200 °C. The expected weight is 61.7%, without reaction with the atmosphere, but we measured 71.2%. This difference can be explained by a simultaneous oxidation of the cobalt atoms while the carbonyl ligands are lost. The second step leads to a second plateau. At higher temperature, the same crystalline phases as for sample **1** are found: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ and Co_3O_4 for 53.6% of the initial mass. Intensities comparison gave a ratio of phosphate to oxide of 65/35.

Under N₂, the decomposition path is somewhat different, and no plateau is observed before CO loss, hence giving a mass of 62.4% at the end of the CO loss (around 245 °C). But the weight loss continues when the temperature rises, meaning that phenyl groups leave soon after. However, the expected weight of 40.7% for Co₂P is not reached. The final mass is actually 51.8%, corresponding to a mixture of Co₃(PO₄)₂ and Co₃O₄, with a ratio of 70/30 evaluated by XRD.

The same assumption as above leads to equation (4) and the plot shown in **Fig. S5**:

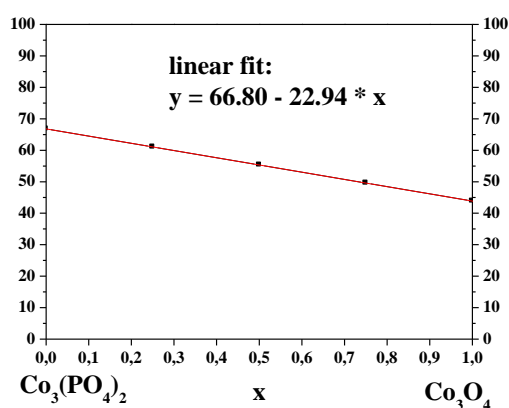
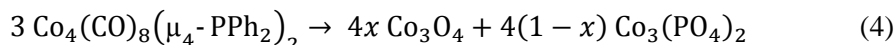
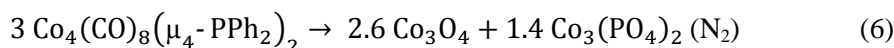
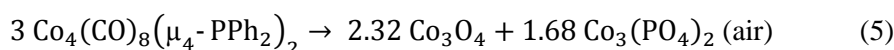


Fig. S5 Evolution of the factor x from equation (4) as a function of the TGA final mass for cluster **2**. For $x = 0$, the phase is pure orthophosphate and for $x = 1$, the phase is pure oxide.

Under air, the fit gives $x \approx 0.58$, under air and $x \approx 0.65$ under N₂ :



The phosphate to oxide ratios deduced from those equations are 42/58 under air (65/35 by XRD) and 35/65 under N₂ (70/30 by XRD), which does not match the results found by XRD as well as for **1**. Noteworthy here is that the direct comparison of the XRD peak intensities of two phases exhibiting different diffusion factors without reference to a standard is a crude approximation. However oxide and phosphate are not that different to lead to an inversion of the phosphate to oxide ratio.

In the case of cluster **3**, after solvent desorption below 90 °C, carbonyl groups are the first to leave. The expected weight afterwards is 81.8%. However, we measured 95.6 and 95.5% under air and N₂, respectively. It is actually not easy to precisely attribute each step to one fragment of the molecule, since some oxidation occurs at the same time and the weight loss curve shows no real plateau. The plateau at 900 °C, at 45.3% in air and 46.2% under N₂, corresponds to a mixture of Co₂(P₂O₇) and Co₃(PO₄)₂ identified by XRD. The ratio between the main peaks gave approximately 12% of Co₃(PO₄)₂ and 88% of Co₂(P₂O₇) in air; 21% of Co₃(PO₄)₂ and 79% of Co₂(P₂O₇) under nitrogen. The

product is still transforming above 900 °C, probably due to phosphorus loss and some oxygen gain, thus decreasing the quantity of $\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ while increasing that of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. We assume that the reaction that occurs is as follows, with x increasing with temperature:

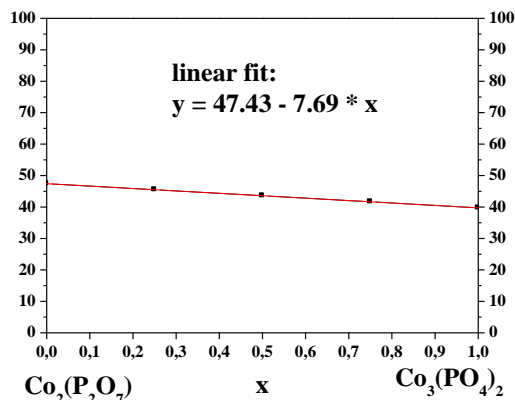
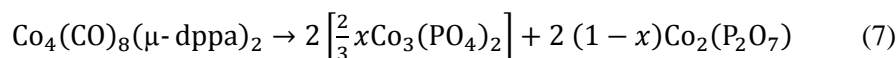


Fig. S6 Evolution of the factor x from equation (7) as a function of the TGA final mass for cluster **3**. For $x = 0$, the phase is pure pyrophosphate and for $x = 1$, the phase is pure orthophosphate.

Assuming that only two crystalline phases were formed and that all Co remains after the reaction, we used the equation (7) that fits the plot in Fig. S6 (Supporting information). Hence, we found $x \approx 0.35$ (air) and $x \approx 0.23$ (N_2). The effective equations can be written as:



These coefficients lead to $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ratios of 27/73 (12/88 by XRD) in air and 17/83 (21/79) under N_2 .

Overall, these results are in rather good agreement with the proportions of phases deduced from XRD analysis on the final products. The ratio of the main peaks intensity gave the results shown in **Table 10-12** for cluster **1**, **2** and **3**, respectively, along with a summary of the previously mentioned proportions between oxides and phosphates. The order of magnitude is correct. Yet the fit to our simple model seems to lead to a slight underestimation of the phosphate phases compared with the XRD analysis. This underlines the relative uncertainty of the model.

Table 10 Proportion of the crystalline phases obtained after TGA or HT-XRD for cluster **1**. The linear fits correspond to equations 2 and 3 in the text.

| | Co ₄ (CO) ₁₀ (μ-dppa) | | |
|--|---|---------|---------|
| | 500 °C | 800 °C | 900 °C |
| Co ₃ (PO ₄) ₂ / Co ₃ O ₄ | | | |
| XRD after TGA (N ₂) | 0 / 100 | - | 79 / 21 |
| linear fit (N ₂) | - | 76 / 24 | 72 / 28 |
| XRD after TGA (air) | 0 / 100 | - | 69 / 31 |
| linear fit (air) | - | 74 / 26 | 74 / 26 |
| HT-XRD (air) | 8 / 92 | 66 / 34 | - |

Table 11 Proportion of the crystalline phases obtained after TGA or HT-XRD for cluster **2**. The linear fits correspond to equations 5 and 6 in the text.

| | Co ₄ (CO) ₁₀ (μ ₄ -PPh) ₂ | | |
|--|---|---------|---------|
| | 500 °C | 800 °C | 900 °C |
| Co ₃ (PO ₄) ₂ / Co ₃ O ₄ | | | |
| XRD after TGA (N ₂) | 0 / 100 | - | 70 / 30 |
| linear fit (N ₂) | - | 37 / 63 | 35 / 65 |
| XRD after TGA (air) | 0 / 100 | - | 65 / 35 |
| linear fit (air) | - | 42 / 58 | 42 / 58 |
| HT-XRD (air) | 12 / 88 | 60 / 40 | - |

Table 12 Proportion of the crystalline phases obtained after TGA or HT-XRD for cluster **3**. The linear fits correspond to equations 8 and 9 in the text.

| | Co ₄ (CO) ₈ (μ-dppa) ₂ | | |
|--|---|---------|---------|
| | 600 °C | 800 °C | 900 °C |
| Co ₃ (PO ₄) ₂ / Co ₂ (P ₂ O ₇) | | | |
| XRD after TGA (N ₂) | - | - | 12 / 88 |
| linear fit (N ₂) | - | 3 / 97 | 27 / 73 |
| XRD after TGA (air) | - | - | 21 / 79 |
| linear fit (air) | - | 20 / 80 | 17 / 83 |
| HT-XRD (air) | 5 / 95 | 12 / 88 | - |

The results obtained by temperature-resolved XRD under air confirmed these results but precise comparison with TGA related data above is not straightforward. Indeed, we used a slightly different heating rate in temperature-resolved XRD, due to acquisition time required at 200 and 500 or 600 °C. In the case of clusters **1** and **2** (**Table 10** and **Table 11**), the ratios observed with HT-XRD suggest that Co₃O₄ crystallizes at lower temperatures than Co₃(PO₄)₂, because cobalt oxide is largely predominant at 500 °C, while cobalt phosphate becomes predominant at 800 °C and 900 °C. The fit above can then be consistent with that observation only if the amorphous part of the powder is taken into account at all temperatures.

According to the results shown in **Table 12**, the linear fit for cluster **3** is in reasonable agreement with the results from XRD. The HT-XRD suggests that Co₂(P₂O₇) crystallizes at lower temperatures than Co₃(PO₄)₂, because the ratio Co₃(PO₄)₂ to Co₂(P₂O₇) varies from 5/95 to 12/88 under air, indicating that the relative amount of Co₃(PO₄)₂ increases with temperature, while the relative amount of Co₂(P₂O₇) decreases.

Air or N₂ are not suitable atmospheres to form cobalt phosphides. We could monitor the evolution of the crystalline phases from room temperature to 800 °C by HT-XRD under He. Some of the phases obtained under air or N₂ were observed again, but cobalt phosphide was identified too.

Approximations of the proportion of each phase were done, based on the XRD main peak intensities.

In the case of cluster **1**, cubic cobalt is detected at temperature as low as 500 °C. Indeed, it is known that cobalt crystallizes at rather low temperatures. However, the formation of crystalline cobalt phosphide Co_2P can be observed around 650 °C. Then, there is 75% of Co and 25% of Co_2P . At 700 °C though, the signature of cobalt phosphate appears, owing to partial oxidation during the heating treatment.

The proportions of phases are shown in **Table 13**. Finally, at 800 °C, crystalline Co_2P is present as more than half of the overall sample. Cobalt phosphate is around 1/5, and cubic cobalt about 1/4 of the crystalline phases. The relative quantity of Co decreases when the temperature increases, while those of cobalt phosphate and phosphide increase.

Table 13 Relative proportion of crystalline phases detected for cluster **1** under He.

| Cluster 1 | $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})$ | | | |
|------------------|--|------------------------------|-----|-----------------------|
| | % | $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ | Co | Co_2P |
| 200 °C | - | - | - | - |
| 400 °C | - | - | - | - |
| 500 °C | - | - | 100 | - |
| 600 °C | - | - | 100 | - |
| 650 °C | - | - | 75 | 25 |
| 700 °C | 15 | - | 52 | 33 |
| 800 °C | 21 | - | 24 | 55 |

The SEM pictures give credit to such results. Indeed, spot 1 in **Fig. 9B** was recorded on a bright zone (composed of atoms with higher atomic numbers) very rich in Co (almost 100% of Co), while oxygen is not even present in that phase (about 3%). One should keep in mind that oxygen cannot be quantified accurately by EDX spectroscopy, but the low measured value suggests a metallic nature of the particles and a very small amount of oxides. Thus this is consistent with the XRD results, showing Co metal as a crystalline phase. The grey part (spot 2) is made on average of atoms with lower atomic numbers, namely Co, P and O (in significant amount). The Co/P ratio is different from 2 because the volume of the EDX probe is about $1 \mu\text{m}^3$, thus a part of cubic Co is included, therefore the amount of Co detected is more important. It is also consistent with the identification of Co_2P and $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ by XRD.

Once again, the behavior of cluster **2** is rather similar to that of cluster **1**. Cubic cobalt is observed by XRD at 500 °C and higher while crystalline Co_2P is identified above 600 °C. At 650 °C, cobalt phosphate is obtained. Then, from 650 to 800 °C, only the proportions vary (**Table 14**). At 650 °C, each phase accounts for *ca.* 1/3 of the crystalline powder. When the temperature is increased, the amounts of cobalt phosphate and cubic cobalt increase too, while that of cobalt phosphide decreases. At 800 °C, cobalt and cobalt phosphate account for 47 and 44% respectively, while Co_2P is only 9%. So unlike in the case of cluster **1**, the main crystalline phase is not cobalt phosphide, but $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ despite an identical Co/P ratio in the precursor cluster.

Table 14 Relative proportion of crystalline phases detected for cluster **2** under He.

| Cluster 2 | Co ₄ (CO) ₁₀ (μ ₄ -PPh) ₂ | | | |
|------------------|---|---|-----|-------------------|
| | % | Co ₃ (PO ₄) ₂ | Co | Co ₂ P |
| 200 °C | - | - | - | - |
| 400 °C | - | - | - | - |
| 500 °C | - | - | 100 | - |
| 600 °C | - | - | 48 | 52 |
| 650 °C | 32 | - | 30 | 38 |
| 700 °C | 37 | - | 34 | 29 |
| 800 °C | 47 | - | 44 | 9 |

SEM observations in composition mode confirmed that the sample is rather homogeneous (**Fig. 10A**). The EDX spectroscopy indicates the presence of *ca.* 72% of Co for 14% of P. This analysis is in quite good agreement with that found by XRD. The important part of cubic cobalt in the crystalline part of the sample, and the ratios Co to P in cobalt phosphate and phosphide (3 to 2 and 2 to 1 respectively) contribute to the high proportion of Co.

The behavior of cluster **3** is easier to understand under He atmosphere. Indeed, only two crystalline phases were observed. Co₂P is formed around 650 °C. It remains the only crystalline phase at 700 °C. At 800 °C however, the cobalt phosphate Co₂(P₂O₇) appears. The stoichiometry of the starting cluster corresponds to a Co/P ratio of 1:1 like in Co₂(P₂O₇). At 800 °C, the XRD peak intensities suggest a mixture of about 50% of cobalt phosphate and 50% of cobalt phosphide (**Table 15**). Hence, any other phosphate phase is amorphous. Actually, Co₂(P₂O₇) is known to crystallize very slowly and at high temperatures (600 °C from salt precursors) [63] while Co₂P crystallizes around 650 °C, according to our observations.

Table 15 Relative proportion of crystalline phases detected for cluster **3** under He.

| Cluster 3 | Co ₄ (CO) ₈ (μ-dppa) ₂ | | |
|------------------|---|--|-------------------|
| | % | Co ₂ (P ₂ O ₇) | Co ₂ P |
| 200 °C | - | - | - |
| 400 °C | - | - | - |
| 500 °C | - | - | - |
| 600 °C | - | - | - |
| 650 °C | - | - | 100 |
| 700 °C | - | - | 100 |
| 800 °C | 49 | - | 51 |

SEM observations support these results. The bright NPs (spot 1 on **Fig. 11B**) are made of Co and P, with a ratio around 2:1, which is consistent with the crystalline Co₂P detected by XRD. The phase at

spot 2 is oxygen-rich and has a lower Co:P ratio close to 1, therefore it appears less bright. This can be ascribed to $\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, as detected by XRD above 800 °C. The SEM observations indicate that the main phase is $\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ although it is not fully crystalline at 800 °C. According to XRD, the amount of crystalline phase is similar to that of Co_2P and the rest is amorphous.

As expected, the He gas protects the sample better against oxidation than N_2 , since we could identify cobalt phosphide in all cases. However, it is obvious that a neutral atmosphere is not sufficient to yield cobalt phosphide without forming phosphates. Therefore we used a slightly reducing atmosphere consisting of H_2/N_2 (5/95%) which appears to be the key to yield cobalt phosphide from our clusters. Indeed, according to XRD (**Fig. 6**), cluster **1** forms Co_2P both at 650 °C and 800 °C. Heating to 800 °C improves the crystallinity of the product. The crystallite size was evaluated by using the Scherrer equation $s = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta)$, where K is a shape factor equal to 0.9 for spherical crystallite, λ is the wavelength of the X-ray used, β is the difference of the full width at half maximum (FWHM) between peaks of the studied material and a standard which gives the resolution of the instrument, and θ the corresponding Bragg angle of the diffraction peak analyzed. Applied on the d_{020} reflections it leads to an average size of 17 nm at 650 °C, and 46 nm at 800 °C.

Mapping of the composition by SEM showed that this sample originating from cluster **1** was rather homogeneous (**Fig. 12**). Moreover, as expected, the EDX measurements give a molar ratio Co/P about 2:1 (**Table 4**). When it comes to cluster **2** with the same Co/P ratio as **1**, XRD (**Fig. 7**) confirms the formation of crystalline Co_2P . The use of the Scherrer equation leads to an average crystallite size of 28 nm at 650 °C and 35 nm at 800 °C. Compared to **1**, the crystallite size varies not much between 650 and 800 °C. Actually, cluster **2** decomposed at much lower temperature than **1** and **3** (**Fig. 3**) and the product exhibits a composition close to that of Co_2P (**Fig. 13**, **Table 5** and **Table 6**) which is then already well crystallized at 650 °C. One reason why cluster **2** decomposes more rapidly than clusters **1** and **3** might be attributed to the coordination mode of the P atom of the μ_4 -PPh ligand. Indeed, the Co-P bond energy in cluster **2** might be weaker than in the case of the single bonds found in clusters **1** and **3**. Also the chemical nature of the phosphine might be important.

Cluster **3** shows once again a different behavior, owing to its composition. Indeed, the phases obtained both at 650 and 800 °C under H_2/N_2 are cobalt phosphides Co_2P and CoP (**Fig. 8**). XRD peak intensities suggest that CoP is the main phase, accounting for 79% at 650 °C (21% for Co_2P) and for 68% at 800 °C (32% for Co_2P). However, one should notice that its quantity decreases when the temperature increases, while the amount of Co_2P increases. This is undoubtedly connected to the thermal stability of CoP [64]. Indeed, the CoP phase is stable at temperatures as high as *ca.* 1000 °C, while Co_2P can still exist at 1380 °C. The average size of the crystallites determined using the Scherrer equation are about 14 nm for CoP at 650 °C, and around 30 nm at 800 °C. The size of the Co_2P crystallites could not be estimated in this sample, because the reflection peak used in the case of compound **1** does not appear on the diffractogram, Co_2P being the minor component.

The SEM observations corroborate these first results. At 650 °C, two different regions were

observed on the pictures (**Fig. 14**) using the composition mapping mode: the relative brightness of the regions of spots 1 and 2 suggests that the average atomic number is higher in spot 2 than in spot 1. The "grey" part seems to be the main phase. The EDX spectroscopy (**Table 7**) suggests a Co/P ratio close to 1:1 for spot 1, which is consistent with CoP. On the other hand, spot 2 gives a ratio close to 2:1, which points toward Co₂P. At 800 °C, the phenomenon is quite similar, that is a "grey" phase (predominant), and "white" and faceted crystals (**Fig. 15**). Here again, the elemental analysis from EDX is clear: "white" crystals have a ratio Co to P of 2:1, corresponding to Co₂P, and the "grey" part is CoP (Co to P \approx 1:1).

Conclusions

The study of the thermal behavior of three tetranuclear Co-P organometallic carbonyl clusters under different atmospheres revealed that a slightly reducing atmosphere is necessary to obtain cobalt phosphide only, and completely avoid the formation of cobalt phosphate. The combined use of TGA, (temperature-resolved) XRD and SEM allowed us to understand the influence of the precursor and the atmosphere on the phase formed. While two clusters (**1**, **2**) with the appropriate stoichiometry led to Co₂P only, the third cluster (**3**) gave a mixture of CoP and Co₂P, since a lack of phosphorus allows the formation of well faceted Co₂P crystallites. Finally, cluster **2** decomposed at lower temperatures than cluster **1**. This suggests that using the μ_4 -PPh ligand is more efficient than dppa to obtain cobalt phosphide at lower temperature. Thus, although the chemical nature of the phosphide phases can be controlled, no monodisperse size could be obtained. To overcome this issue, we currently develop new methods using the decomposition of similar metal clusters dispersed into inorganic porous matrices, under appropriate atmosphere.

Acknowledgements

We are grateful to the Région Alsace (PhD grant to P. Buchwalter), the Centre National de la Recherche Scientifique and the Ministère de la Recherche for support. We thank Cédric Leuvrey, IPCMS Strasbourg, France, for his assistance in scanning electron microscopy and Giulia Fornasieri, ICMMO Université Paris XI, France, for TD-TGA analyses under H₂ atmosphere.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article, additional TGA-DTA curves and linear fits to equation of reactions can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.XXXX.XX.XXX>.

References

- [1] S.L. Brock, S.C. Perera, K.L. Stamm, *Chem.-Eur. J.*, 10 (2004) 3364.
- [2] S. Ohta, H. Onmayashiki, *Physica B*, 253 (1998) 193.
- [3] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 18 (1988) 971.
- [4] W. Wong-Ng, W.Y. Ching, Y.-N. Xu, J.A. Kaduk, I. Shirovani, L. Swartzendruber, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 67 (2003) 144523.
- [5] O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Nature*, 415 (2002) 150.
- [6] J. Jiang, S.M. Kauzlarich, *Chem. Mater.*, 18 (2005) 435.
- [7] W.T. Masselink, F. Hatami, G. Mussler, L. Schrottke, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 4 (2001) 497.
- [8] Y. Cui, C.M. Lieber, *Science*, 291 (2001) 851.
- [9] S. Xu, J. Ziegler, T. Nann, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 2653.
- [10] D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson, L.F. Nazar, *Science*, 296 (2002) 2012.
- [11] M.-P. Bichat, J.-L. Pascal, F.d.r. Gillot, F.d.r. Favier, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 6761.
- [12] F. Gillot, S. Boyanov, L. Dupont, M.L. Doublet, M. Morcrette, L. Monconduit, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 6327.
- [13] H.T. Kuo, T.S. Chan, N.C. Bagkar, G.Q. Liu, R.S. Liu, C.H. Shen, D.S. Shy, X.K. Xing, J.M. Chen, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 8017.
- [14] S.T. Oyama, *J. Catal.*, 216 (2003) 343.
- [15] S.T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.-K. Lee, *Catal. Today*, 143 (2009) 94.
- [16] H.Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S.T. Oyama, *Appl. Catal., A*, 391 (2011) 305.
- [17] P. Yang, Z. Jiang, P. Ying, C. Li, *J. Catal.*, 253 (2008) 66.
- [18] S.T. Oyama, T. Gott, K. Asakura, S. Takakusagi, K. Miyazaki, Y. Koike, K.K. Bando, *J. Catal.*, 268 (2009) 209.
- [19] C. Stinner, R. Prins, T. Weber, *J. Catal.*, 202 (2001) 187.
- [20] V. Zuzaniuk, R. Prins, *J. Catal.*, 219 (2003) 85.
- [21] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl. Catal., B*, 92 (2009) 100.
- [22] A.W. Burns, K.A. Layman, D.H. Bale, M.E. Bussell, *Appl. Catal., A*, 343 (2008) 68.
- [23] C.A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, arsine, and stibine complexes of the transition elements*, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam; New York, 1979.
- [24] B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, *Borides, silicides, and phosphides; a critical review of their preparation, properties and crystal chemistry*, Methuen; Wiley, London; New York, 1965.
- [25] G. Yunle, G. Fan, Q. Yitai, Z. Huagui, Y. Ziping, *Mater. Res. Bull.*, 37 (2002) 1101.

- [26] X.F. Qian, Y. Xie, Y.T. Qian, X.M. Zhang, W.Z. Wang, L. Yang, *Mater. Sci. Eng., B*, 49 (1997) 135.
- [27] Y. Xie, H.L. Su, X.F. Qian, X.M. Liu, Y.T. Qian, *J. Solid State Chem.*, 149 (2000) 88.
- [28] X.F. Qian, X.M. Zhang, C. Wang, W.Z. Wang, Y.T. Qian, *Mater. Res. Bull.*, 33 (1998) 669.
- [29] H.L. Su, Y. Xie, B. Li, X.M. Liu, Y.T. Qian, *Solid State Ionics*, 122 (1999) 157.
- [30] J. Liu, X. Chen, M. Shao, C. An, W. Yu, Y. Qian, *J. Cryst. Growth*, 252 (2003) 297.
- [31] S. Liu, X. Liu, L. Xu, Y. Qian, X. Ma, *J. Cryst. Growth*, 304 (2007) 430.
- [32] H. Hou, Q. Yang, C. Tan, G. Ji, B. Gu, Y. Xie, *Chem. Lett.*, 33 (2004) 1272.
- [33] S.C. Perera, P.S. Fodor, G.M. Tsoi, L.E. Wenger, S.L. Brock, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4034.
- [34] S.C. Perera, G. Tsoi, L.E. Wenger, S.L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 13960.
- [35] J. Park, B. Koo, Y. Hwang, C. Bae, K. An, J.-G. Park, H.M. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004) 2282.
- [36] J. Park, B. Koo, K.Y. Yoon, Y. Hwang, M. Kang, J.-G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 8433.
- [37] R.-K. Chiang, R.-T. Chiang, *Inorg. Chem.*, 46 (2006) 369.
- [38] A.E. Henkes, Y. Vasquez, R.E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 1896.
- [39] A.E. Henkes, R.E. Schaak, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 671.
- [40] A.E. Henkes, R.E. Schaak, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 4234.
- [41] D.-H. Ha, L.M. Moreau, C.R. Bealing, H. Zhang, R.G. Hennig, R.D. Robinson, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 11498.
- [42] A. Corma, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2373.
- [43] D.C. Phillips, S.J. Sawhill, R. Self, M.E. Bussell, *J. Catal.*, 207 (2002) 266.
- [44] X. Wang, P. Clark, S.T. Oyama, *J. Catal.*, 208 (2002) 321.
- [45] C.M. Lukehart, S.B. Milne, S.R. Stock, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 903.
- [46] R. Raja, S. Hermans, D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, G. Sankar, S. Bromley, J. Meurig Thomas, *Chem. Commun.*, (1999) 1571.
- [47] C.N.R. Rao, H.S.S. Ramakrishna Matte, R. Voggu, A. Govindaraj, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 5089.
- [48] B. Chaudret, *C. R. Phys.*, 6 (2005) 117.
- [49] D.S. Shephard, T. Maschmeyer, G. Sankar, J.M. Thomas, D. Ozkaya, B.F.G. Johnson, R. Raja, R.D. Oldroyd, R.G. Bell, *Chem.--Eur. J.*, 4 (1998) 1214.
- [50] S. Hermans, R. Raja, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, G. Sankar, D. Gleeson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40 (2001) 1211.
- [51] B.F.G. Johnson, S.A. Raynor, D.B. Brown, D.S. Shephard, T. Mashmeyer, J.M. Thomas, S. Hermans, R. Raja, G. Sankar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 182-183 (2002) 89.
- [52] J.M. Thomas, R. Raja, B.F.G. Johnson, T.J. O'Connell, G. Sankar, T. Khimyak, *Chem. Commun.*, (2003) 1126.

- [53] R.D. Adams, E.M. Boswell, B. Captain, A.B. Hungria, P.A. Midgley, R. Raja, J.M. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46 (2007) 8182.
- [54] O.A. Nikonova, M. Capron, G. Fang, J. Faye, A.-S. Mamede, L. Jalowiecki-Duhamel, F. Dumeignil, G.A. Seisenbaeva, *J. Catal.*, 279 (2011) 310.
- [55] M. Manzoli, V.N. Shetti, J.A.L. Blaine, L. Zhu, D. Isrow, V. Yempally, B. Captain, S. Coluccia, R. Raja, E. Gianotti, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 982.
- [56] J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P.A. Midgley, *Acc. Chem. Res.*, 36 (2002) 20.
- [57] F. Schweyer-Tihay, P. Braunstein, C. Estournès, J.L. Guille, B. Lebeau, J.-L. Paillaud, M. Richard-Plouet, J. Rosé, *Chem. Mater.*, 15 (2002) 57.
- [58] S. Grosshans-Viéles, P. Croizat, J.-L. Paillaud, P. Braunstein, O. Ersen, J. Rosé, B. Lebeau, P. Rabu, C. Estournès, *J. Cluster Sci.*, 19 (2008) 73.
- [59] P. Chini, V. Albano, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 471.
- [60] C. Moreno, M.J. Macazaga, M.L. Marcos, J. González-Velasco, S. Delgado, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) 185.
- [61] R.C. Ryan, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6904.
- [62] M.G. Richmond, J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 656.
- [63] N.M. Antraptseva, N.V. Tkacheva, *Russ. J. Appl. Chem.*, 82 (2009) 1153.
- [64] M.E. Schlesinger, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 4267.

3. Conclusion

Trois paramètres majeurs ont été étudiés lors de ce travail, chacun étant déterminant pour la phase obtenue (**Fig. 16**).

La composition du cluster apparaît être le premier facteur à prendre en compte. En effet, nous avons vu que le rapport Co/P initial tend à être conservé dans la phase phosphore obtenue: un rapport Co/P initial de 2 favorisera la formation de la phase Co_2P (clusters **1** et **2**), tandis qu'un rapport de 1 tendra à former principalement la phase CoP (cluster **3**).

L'atmosphère employée lors du traitement thermique est également primordiale. Il ressort de cette étude qu'une atmosphère légèrement réductrice est nécessaire pour s'affranchir complètement de la formation d'oxydes et/ou de phosphates. Ainsi, H_2/N_2 ou H_2/Ar (5/95%) permettent la formation des phosphures Co_2P et CoP , tandis que l'air, N_2 ou encore He ne sont pas des atmosphères appropriées.

Nous avons observé la formation de phosphures pour des températures allant de 650 à 800 °C. Même s'il est probable qu'une température de 500 °C suffise (voir **Fig. 5**), la cristallinité est améliorée pour une température supérieure.

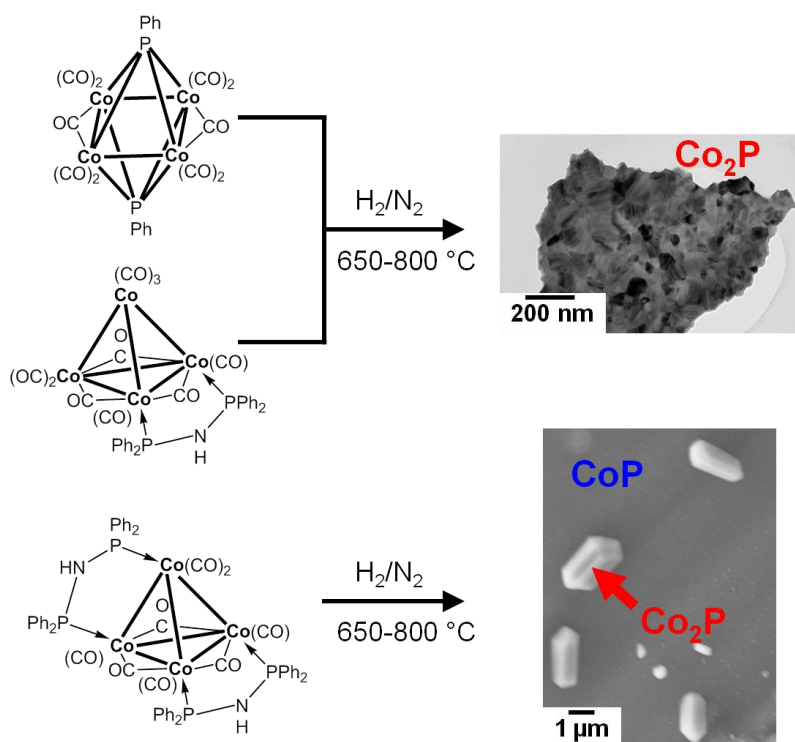


Figure 16. Résumé des conditions expérimentales déduites de ces travaux pour former des phases phosphure de cobalt à partir de clusters organométalliques.

Les conditions expérimentales pour former des phosphures de cobalt à partir de ces composés sont donc maîtrisées, mais n'offrent aucun contrôle sur la taille ou la morphologie des particules formées. Nous verrons dans le chapitre suivant une manière de contourner ce problème.

Chapitre IV:
Synthèse de nanoparticules par
imprégnation de clusters de cobalt
dans la silice mésoporeuse SBA-15

Sommaire

| | |
|---|-----|
| 1. Tests préliminaires | 135 |
| 1.1. Préparation des échantillons | 135 |
| 1.1.1. Imprégnation | 136 |
| 1.1.2. Traitements thermiques | 136 |
| 1.1.3. Influence de la température sur la silice SBA-15 | 138 |
| 1.2. Caractérisation des échantillons | 141 |
| 1.2.1. Atmosphère neutre: Ar | 141 |
| 1.2.2. Atmosphère réductrice: H ₂ /N ₂ | 144 |
| 2. Transfert d'échelle..... | 153 |
| 2.1. Préparation des échantillons | 153 |
| 2.1.1. Imprégnation | 153 |
| 2.1.2. Traitement thermique | 153 |
| 2.2. Caractérisation des échantillons | 153 |
| 3. Publication: Characterization of cobalt phosphide nanoparticles derived from molecular clusters in mesoporous silica | 161 |
| 3.1. Résumé de la publication | 161 |
| 3.2. Publication..... | 161 |
| 4. Conclusion..... | 200 |

Dans ce chapitre, nous traitons de la synthèse de nanoparticules (NPs) dans les pores de matrices siliciques mésoporeuses organisées (SMO) à partir de clusters organométalliques. Nous avons vu dans le Chapitre I les différentes techniques pour synthétiser ce type de matériaux hybrides. Nous verrons donc ici la méthode que nous avons choisie. Le but de ces travaux était de préparer des quantités de matériaux suffisantes pour pouvoir par la suite effectuer des tests en catalyse hétérogène, même si pour des raisons logistiques, ceux-ci n'ont pu être réalisés. Ainsi, ce chapitre est divisé en trois parties. La première traite des tests préliminaires, pour trouver de bonnes conditions de synthèse, en travaillant avec des petites quantités de produit. La seconde relate des essais de transfert d'échelle, c'est-à-dire de l'augmentation des quantités préparées en une seule fois. Enfin, la troisième partie, présentée au format d'une publication scientifique, rapporte les conditions que nous avons trouvées représenter un bon compromis entre les parties précédentes.

1. Tests préliminaires

1.1. Préparation des échantillons

Le principe de la synthèse des NPs supportées est résumé dans la **Figure 1**. Par imprégnation, on insère le précurseur dans les pores de la matrice silicique organisée, puis par traitement thermique, on obtient des NPs cristallisées dans les canaux. Cependant, les conditions nécessaires à l'obtention de NPs dans les pores ne sont pas si évidentes, comme nous allons le voir.

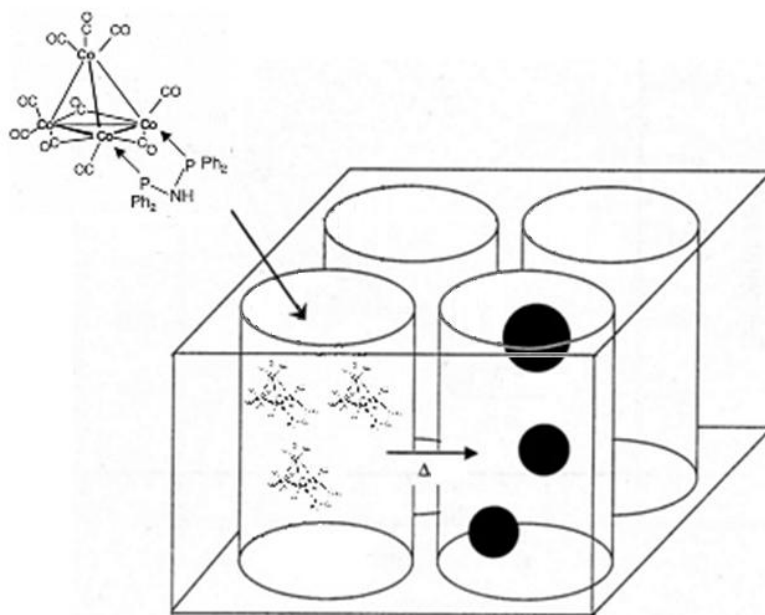


Figure 1. Principe général de la synthèse de NPs dans la silice SBA-15 à partir du cluster **1**.

1.1.1. Imprégnation

Il existe plusieurs méthodes pour imprégner des précurseurs métalliques dans les pores de supports inorganiques (voir Chapitre I). Nous avons choisi l'imprégnation humide, car cela semblait donner des résultats plutôt satisfaisants dans la thèse de Fanny Schweyer-Tihay.^{1,2}

Le cluster utilisé pour les imprégnations est $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$ (**Figure 2**, à gauche). Le rapport Co:P dans ce cluster étant de 2:1, cela en fait un bon candidat pour la formation de la phase Co_2P , comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent. La matrice de silice que nous avons utilisée est la SBA-15,³ pour sa synthèse facile à mettre en œuvre et reproductible, sa versatilité (taille de pores et surface spécifique contrôlables), et sa stabilité thermique (**Figure 2**, à droite).

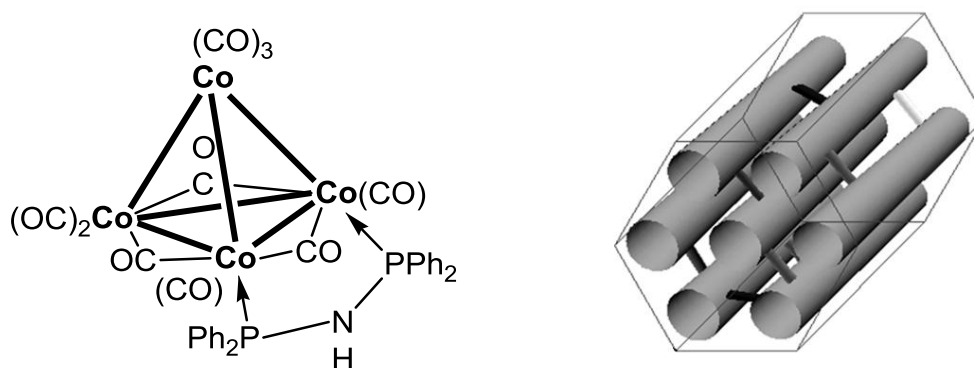


Figure 2. Structures du cluster **1** (à gauche), et de la silice mésoporeuse organisée SBA-15 (à droite).

Typiquement, la silice est dégazée une nuit au bain-marie à 100 °C sous vide primaire en tube de Schlenk. Ensuite, une solution de dichlorométhane contenant une quantité connue de cluster est versée sur la silice, et la suspension est agitée pendant 24 h sous pression réduite. La silice imprégnée est alors lavée abondamment avec le solvant de la réaction, jusqu'à ce que celui-ci devienne incolore. La silice est alors séchée sous vide pendant une nuit. Pour imprégner la totalité du cluster, nous avons répété l'opération plusieurs fois (multi-imprégnations). Ainsi, nous avons pu imprégner 731 mg de cluster dans 5,2 g de silice, soit un taux d'imprégnation d'environ 12,3% en masse.

Après ces étapes d'imprégnation, la silice est bleu-grise très pâle. Il faut noter que le cluster **1** est rouge bordeaux, presque noir, et la silice est blanche. Cela suggère fortement un changement de la nature du cluster lors de son adsorption à la surface de la SBA-15. En effet, il est fréquent que les clusters voient leurs carbonyles pontants se lier à la surface, se réarrangent, perdent des carbonyles, voire se fragmentent ou s'oxydent au contact de supports inorganiques.⁴

1.1.2. Traitements thermiques

En ce qui concerne les traitements thermiques, nous avons testé deux types d'atmosphère: neutre (argon) et légèrement réductrice (H_2/N_2 5/95%). L'air et l'azote (N_2) ont été écartés, car d'après

les résultats du Chapitre III, aucune de ces deux atmosphères ne permet d'empêcher une oxydation lors du traitement thermique.

Nous avons tout d'abord testé une atmosphère neutre (argon), car d'après des travaux précédents, la phase Co_2P pouvait être obtenue dans de telles conditions. Ainsi, la silice imprégnée (~20 mg) est introduite dans le four sur une feuille d'or (~1,5 × 1,5 cm²), elle-même supportée sur une nacelle d'alumine. Cette feuille d'or sert à s'affranchir d'éventuelles migrations de matière entre notre échantillon et l'alumine à haute température. Une fois l'échantillon dans le four, la chambre est maintenue à température ambiante sous flux d'argon pendant 2 h, pour chasser l'air présent. La poudre est ensuite traitée à 800 °C avec une rampe de 2 °C/min, toujours sous flux d'argon. Après retour à température ambiante, la poudre est violacée. La caractérisation de ces échantillons est décrite dans le paragraphe suivant.

En ce qui concerne l'atmosphère réductrice, nous avons utilisé la même nacelle d'alumine et la même feuille d'or que lors du traitement sous argon. La masse de produit ainsi traité est du même ordre de grandeur (~20 mg). Lors de ce traitement thermique, nous avons en plus fait varier un paramètre expérimental: le profil de montée en température (**Figure 3**).

Une fois l'échantillon dans le four, le flux de gaz est mis en place, et le restera pour toute la durée du traitement thermique. Dans un premier temps, les deux échantillons sont maintenus 2 h à température ambiante pour chasser l'air et le remplacer par le mélange H_2/N_2 . Ensuite, le premier échantillon (imp05a) est chauffé à 2 °C/min directement jusqu'à 800 °C. Le second (imp05b) est chauffé avec la même rampe de température, mais un palier de 2 h à 500 °C a été rajouté, pour voir l'influence d'un éventuel mûrissement des NPs formées à cette température. Ensuite, dans les deux cas, un palier de 2 h à 800 °C est maintenu pour assurer la cristallisation des NPs, avant de laisser la température redescendre en "roue libre", selon la cinétique du four (~6-8 h).

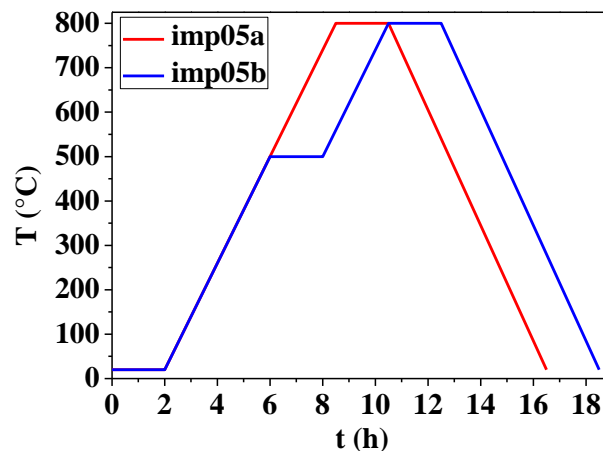


Figure 3. Profils de température pour les traitements thermiques des échantillons imp05a et imp05b.

Après calcination, les poudres obtenues sont de couleur gris-noir, ce qui contraste avec la poudre violacée obtenue sous argon.

1.1.3. Influence de la température sur la silice SBA-15

Afin de connaître l'influence de la température sur la silice mésoporeuse organisée SBA-15, nous avons traité thermiquement un autre batch de silice vierge dans les mêmes conditions que les échantillons imp05a et imp05b (voir **Figure 3**). Nous avons ensuite comparé les paramètres physico-chimiques des silices ainsi obtenues avec la silice précurseur. Le diffractogramme de rayons X aux bas angles est présenté en **Figure 4**. Les trois raies principales, caractéristiques de l'arrangement hexagonal 2D de la SBA-15, sont nettement définies pour les trois échantillons. La structure semble donc conservée à 800 °C. On note tout-de-même un décalage des raies vers des valeurs de 2θ plus grandes, ce qui signifie que le réseau de la silice s'est contracté lors du traitement. Le phénomène est plus marqué pour la silice traitée directement à 800 °C que pour la silice traitée avec un palier à 500 °C.

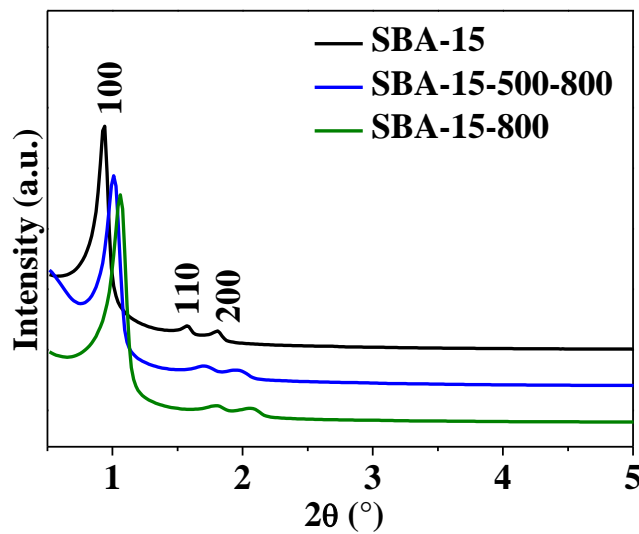


Figure 4. Diffractogramme de rayons X aux bas angles pour les silices vierges non traitée, et traitées à 500 puis 800 °C, ou directement à 800 °C.

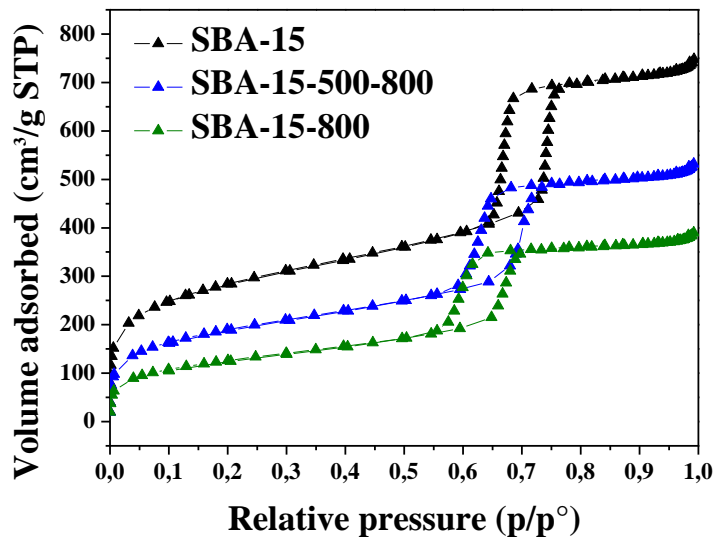
Le **Tableau 1** rassemble les valeurs de d_{hko} déduites du diffractogramme de rayons X en **Figure 4**, ainsi que les valeurs affinées à l'aide du logiciel U-fit pour une maille hexagonale primitive. On note une réduction du paramètre de maille a de 8,0% et 12,5% pour les silices traitées respectivement à 500 puis 800 °C et directement à 800 °C.

Tableau 1. Valeurs de d_{hkl0} pour les silices vierges non traitée et traitées à 800 °C, ainsi que le paramètre de la maille a correspondant.

| échantillon | hkl | 2 θ obs. ^a | 2 θ calc. ^b | Δ 2 θ ^c | d calc. ^d | a ^e |
|----------------|-----|------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------|------------------|
| SBA-15 | 100 | 0,935 | 0,909 | -0,026 | 97 | 112 (1) |
| | 110 | 1,570 | 1,575 | 0,005 | 56 | |
| | 200 | 1,810 | 1,819 | 0,009 | 49 | |
| SBA-15-500-800 | 100 | 1,009 | 0,991 | -0,018 | 89 | 103 (1) |
| | 110 | 1,710 | 1,717 | 0,007 | 51 | |
| | 200 | 1,980 | 1,983 | 0,003 | 45 | |
| SBA-15-800 | 100 | 1,060 | 1,042 | -0,018 | 85 | 98 (1) |
| | 110 | 1,810 | 1,805 | -0,005 | 49 | |
| | 200 | 2,070 | 2,084 | 0,014 | 43 | |

^a sur le diffractogramme RX^b affiné avec U-fit pour une maille primitive hexagonale^c calculé comme la différence entre 2 θ obs. et 2 θ calc.^d calculé à partir de 2 θ calc. en utilisant la loi de Bragg^e paramètre de maille affiné (avec la déviation standard sur le dernier chiffre significatif)

Nous avons ensuite enregistré les isothermes d'adsorption/désorption d'azote (**Figure 5**), ce qui nous a permis de suivre l'évolution de la porosité. Ces isothermes sont tous de type IV et présentent une hystérèse de type H1, en accord avec les matériaux de type SBA-15. Les branches d'adsorption et de désorption restent parallèles dans les trois cas, ce qui signifie que la forme cylindrique régulière des pores est conservée. En revanche, l'accentuation de la pente de ces branches suggère que la distribution de taille des pores augmente légèrement lorsque l'on chauffe à 800 °C.

**Figure 5.** Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les silices vierges non traitée et traitées à 800 °C.

Les caractéristiques microstructurales déduites de ces mesures sont rassemblées dans le **Tableau 2**. On peut ainsi observer des tendances pour la réduction de ces paramètres, mais il faut noter que les pourcentages donnés sont purement qualitatifs. La surface spécifique est réduite de 55%

lorsque la silice est traitée directement à 800 °C, tandis qu'un palier à 500 °C permet d'atténuer le phénomène en ne réduisant la surface spécifique que de 33%. De la même manière, le volume poreux est réduit de 29 et 49% pour SBA-15-500-800 et SBA-15-800, respectivement. De manière générale, on constate que le traitement à 800 °C provoque une contraction significative de la charpente silicique, et que le palier à 500 °C tend à atténuer le phénomène. Il est probable que la rampe de température (2 °C/min dans notre cas) joue un rôle similaire: si l'on chauffe plus rapidement à 800 °C, la contraction sera plus importante; à l'inverse, si l'on chauffe sur une plus longue durée pour atteindre 800 °C, la contraction sera diminuée.

Tableau 2. Propriétés structurales et physiques des silices vierges non traitée et traitées à 800 °C.

| Paramètres structuraux | Surface spécifique ^a (m ² /g) | Volume poreux (cm ³ /g) |
|------------------------|---|------------------------------------|
| SBA-15 | 1026 | 1,09 |
| SBA-15-500-800 | 685 | 0,77 |
| variation | -33% | -29% |
| SBA-15-800 | 459 | 0,56 |
| variation | -55% | -49% |

^a surface spécifique BET totale

^b taille de pores calculée par la méthode BdB à partir de la branche de désorption

Des travaux menés par Ryoo, Jaroniec *et al.* ont montré des tendances similaires lors de traitements thermiques de SMO de type SBA-15.⁵ Ils ont étudié les caractéristiques physiques et structurales de SBA-15 traitées à 550, 880 et 970 °C (**Tableau 3**). On constate que les valeurs de réduction de surface spécifique et de volume poreux sont du même ordre de grandeur à 880 °C que dans le cas de SBA-15-800. La rampe de température n'est cependant pas indiquée dans ces travaux. Les auteurs constatent également que la microporosité baisse significativement lorsque l'on traite la SBA-15 à haute température, et ils suggèrent qu'elle disparaît au-delà de 880 °C. Ils observent d'autre part une réduction du paramètre de maille *a* de l'ordre de 25% à 970 °C.

Tableau 3. Propriétés structurales et physiques de SBA-15 traitées à différentes températures.⁵

| Température du traitement thermique (°C) | Surface spécifique ^a (m ² /g) | Volume poreux (cm ³ /g) |
|--|---|------------------------------------|
| 550 | 850 | 1,03 |
| 880 | 390 | 0,49 |
| variation | -54% | -52% |
| 970 | 220 | 0,023 |
| variation | -74% | -98% |

^a surface spécifique BET totale

1.2. Caractérisation des échantillons

1.2.1. Atmosphère neutre: Ar

Le diffractogramme de rayons X aux grands angles pour ces échantillons ne présente aucune raie, ce qui suggère que soit les NPs sont trop petites et/ou en trop faible quantité, soit qu'aucune phase cristalline ne s'est formée. De plus, les observations en MET n'ont permis de détecter aucune NPs. Pourtant, l'analyse EDX en microscopie électronique à balayage (**Figure 6**) confirme la présence de Co et P en proportions équivalentes (2/1) au cluster précurseur (**Tableau 4**).

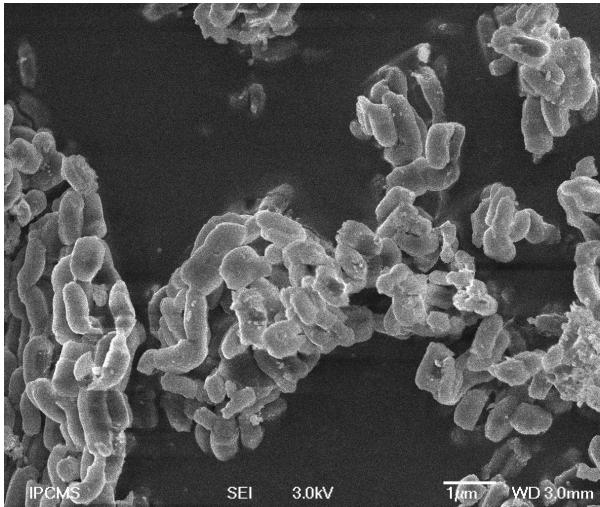


Figure 6. Image MEB de la silice imprégnée traitée sous argon à 800 °C.

Tableau 4. Composition chimique de l'échantillon de la **Figure 6**.

| Élément | % atomique |
|---------|------------|
| O -K | 72,06 |
| Si -K | 25,69 |
| Co -K | 1,47 |
| P -K | 0,78 |

Nous avons envisagé l'hypothèse que les NPs pouvaient être trop petites et pas assez contrastées par rapport à la silice pour être observées en MET. Pour remédier à cela, nous avons élaboré une technique pour essayer de dissoudre la silice mésoporeuse et ne garder que les éventuelles NPs, pour des observations en MET.

Pour ceci, il faut préparer une suspension de silice (contenant les supposées NPs) dans l'éthanol, que l'on dépose ensuite sur une lame de microscope en verre. Une étape de séchage en étuve à 80 °C est alors nécessaire pour obtenir un film relativement uniforme à la surface de la lame. Ensuite, il faut déposer un film de carbone, qui servira de support aux éventuelles NPs, et à la conduction des électrons lors des observations au MET. Pour ce faire, on vaporise une tresse de carbone en appliquant une haute tension sous vide poussé. Tout ceci est résumé sur la **Figure 7**.

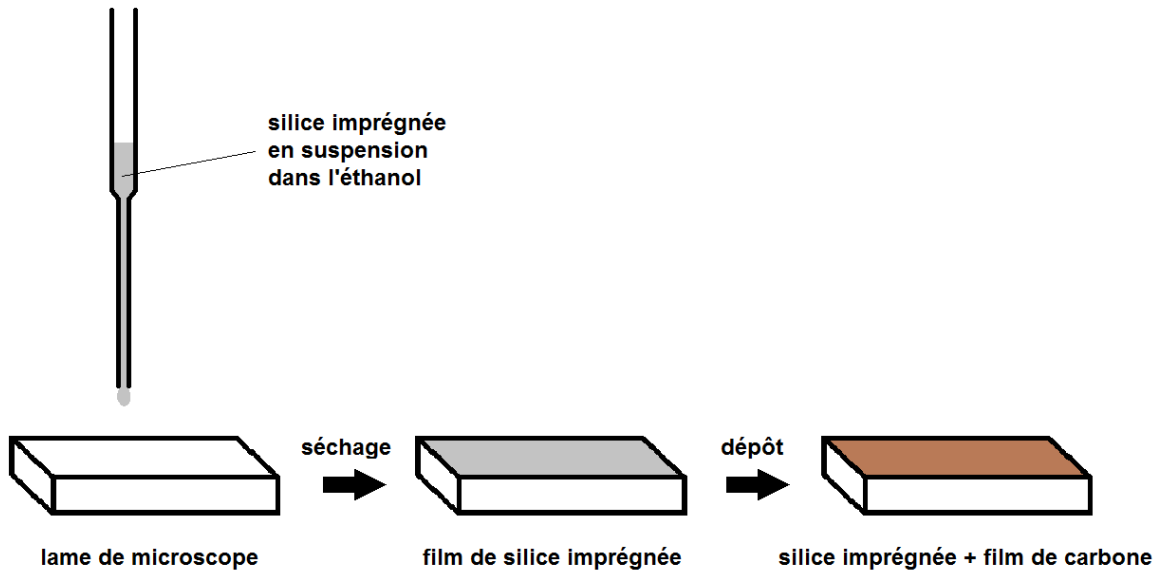


Figure 7. Préparation d'un film de silice imprégnée recouvert de carbone.

Une fois la plaque prête, il s'agit de retirer le film de carbone de la plaque de verre, pour rendre la silice accessible pour dissolution. Il faut donc fragiliser le film de carbone sur le bord de la plaque de verre, pour créer un défaut, en grattant avec une lame de rasoir. C'est alors que l'on transfère le film de carbone, auquel la silice imprégnée est toujours attachée, à la surface d'un bain d'eau déionisée (**Figure 8.A et B**). Il est préférable de pénétrer l'eau avec une incidence d'environ 45° pour que le film se décolle bien. Il faut noter que le film se fragmente à la surface de l'eau, et qu'il est très fragile. Toute turbulence à la surface peut donc le détruire. On ajoute ensuite quelques gouttes d'acide fluorhydrique en solution aqueuse (40-45%). On laisse agir pendant 4 h pour dissoudre la silice. Un long temps d'exposition à l'acide fluorhydrique est nécessaire, puisque la fragilité du film de carbone ne permet pas d'utiliser d'agitation. Enfin, on récupère le film avec une grille MET pour des observations au microscope (**Figure 8.C et D**).

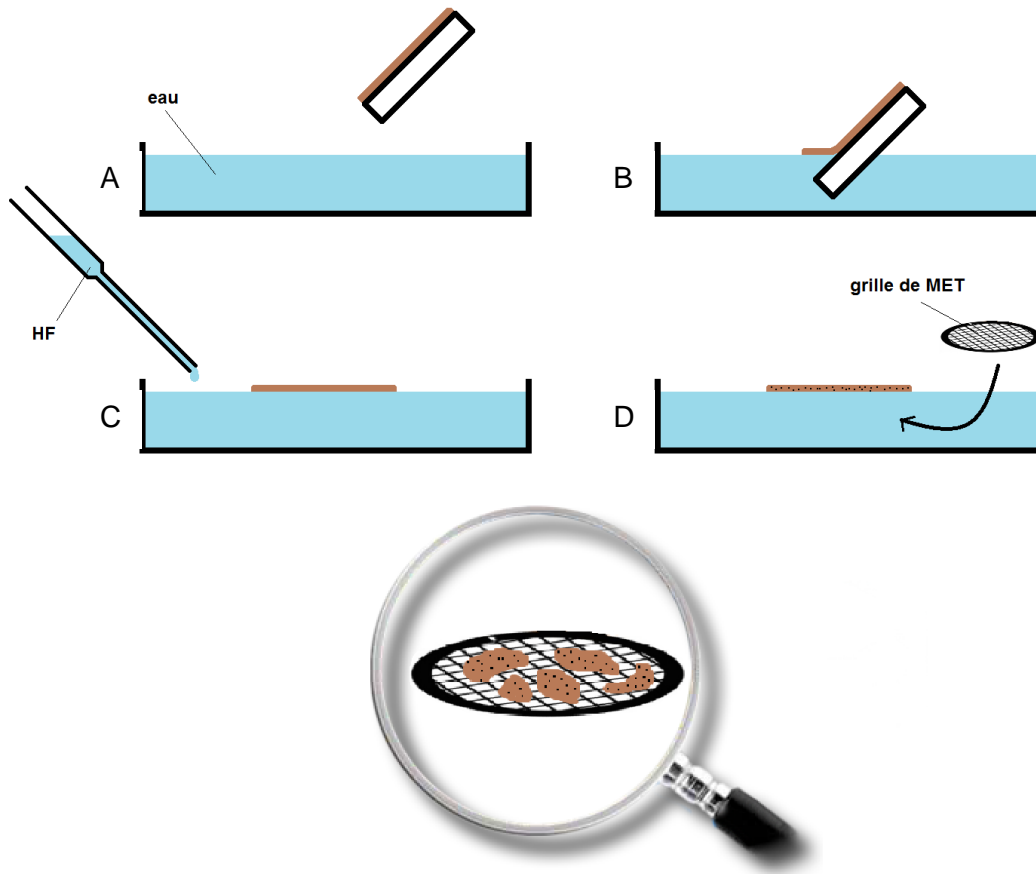


Figure 8. Principe de la dissolution de la silice à l'acide fluorhydrique et préparation de la grille de MET.

Les clichés de microscopie électronique en transmission confirment que l'expérience s'est déroulée comme prévue: on voit bien des grains de silice adsorbés sur le film de carbone (**Figure 9**). La masse noire est la silice, et l'auréole qui l'entoure est le film de carbone. Ce dernier est bel et bien fragile, comme en témoignent les craquelures que l'on peut observer.

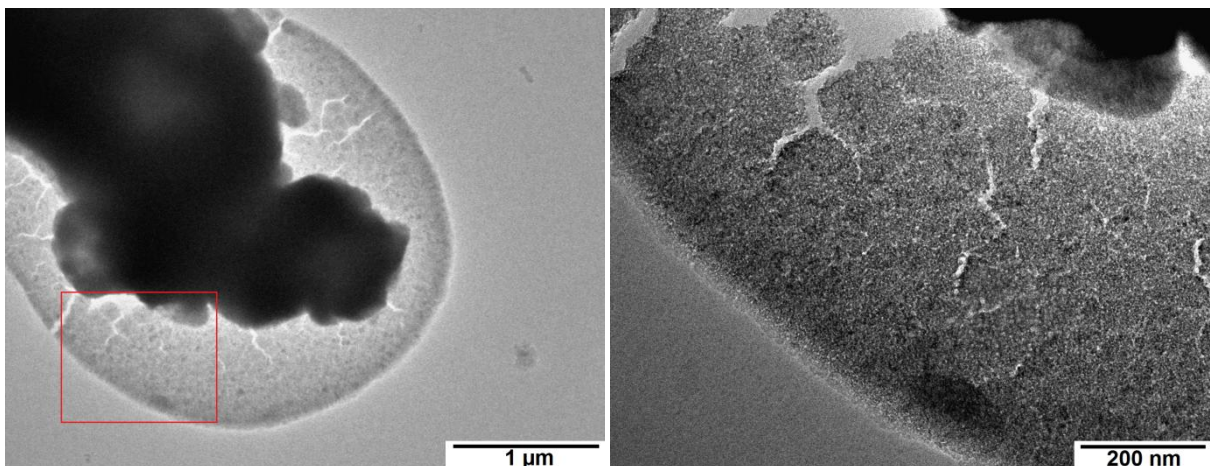


Figure 9. Image MET de la silice enrobée d'un film de carbone. A droite, zoom sur le rectangle rouge.

En regardant de plus près, on voit que la silice a été partiellement dissoute (**Figure 10**). Sur la figure de gauche, on distingue encore relativement bien l'agencement des pores de la SBA-15. En revanche, à droite, les dégâts causés par HF sont bien plus importants. La différence s'explique probablement par des écarts de concentration locale en HF lors de l'expérience. En effet, ne pouvant pas utiliser d'agitation sous peine de détruire les films de carbone flottants, nous avons dû laisser la diffusion se faire d'elle-même, ce qui a sans doute provoqué des différences de concentrations notables.

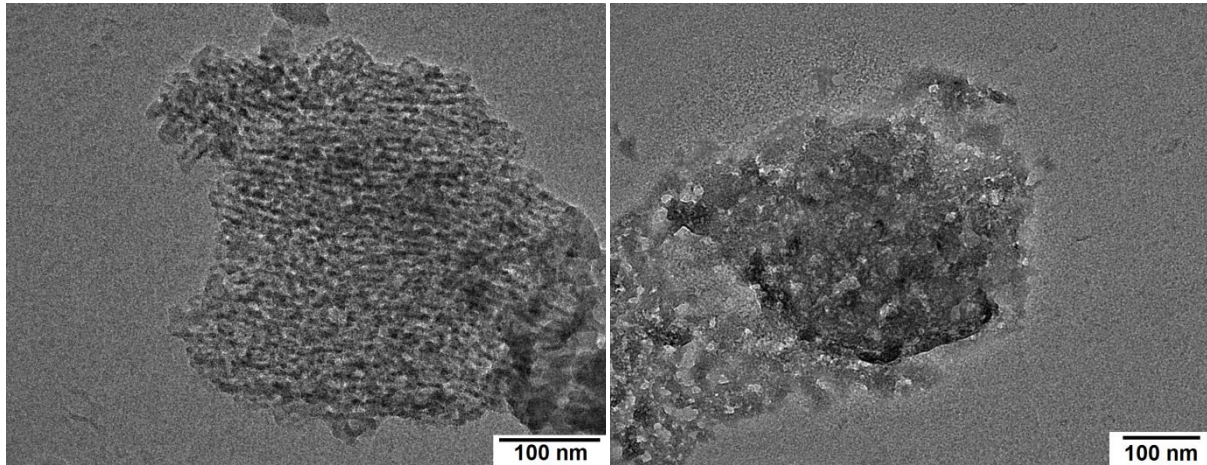


Figure 10. Images MET de la silice attaquée par l'acide fluorhydrique.

Malheureusement, nous n'avons détecté aucune NP dans de telles conditions, malgré la présence de cobalt et de phosphore dans la silice. Les espèces formées sont donc probablement amorphes et/ou trop petites pour être observées avec un microscope électronique de routine. Dans tous les cas, il semble que l'argon ne soit pas un choix judicieux pour obtenir des NPs dans la silice, malgré les résultats obtenus dans le chapitre précédent: nous avons obtenu un mélange de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, Co et Co_2P à partir du cluster **1** traité à 800 °C sous He.

1.2.2. Atmosphère réductrice: H_2/N_2

Nous avons alors opté pour une atmosphère réductrice composée de 5% de H_2 dans 95% de N_2 , qui nous assurait la formation de Co_2P pur à partir du cluster **1** dans le chapitre précédent.

Avant de chercher à observer les NPs dans les pores de la silice, nous nous sommes assurés de l'intégrité de cette dernière au cours des différentes étapes d'imprégnation et de calcination. Pour ce faire, nous avons effectué de la diffraction de rayons X sur poudre aux bas angles (**Figure 11**) pour vérifier que l'ordre à longue distance est conservé. Les trois raies principales (100), (110) et (200), caractéristiques de l'arrangement hexagonal 2D de la silice mésoporeuse organisée SBA-15 sont clairement observées pour tous les échantillons. La position des raies pour les silices vierge et

imprégnée est identique, ce qui suggère que la structure reste inchangée lors de l'imprégnation. En revanche, les raies des silices traitées thermiquement apparaissent à de plus grandes valeurs de 2θ , ce qui témoigne d'une contraction du réseau, provoquée lors des calcinations à haute température (800 °C). Il faut noter que imp05a présente une contraction du paramètre de maille plus importante que imp05b.

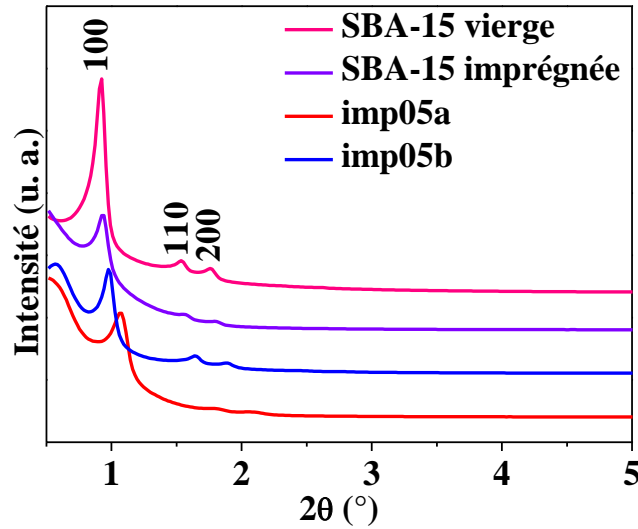


Figure 11. Diffractogramme de rayons X aux bas angles pour les silices vierge, imprégnée, et traitées thermiquement.

Les valeurs de d_{hkl} déduites du diffractogramme de rayons X en **Figure 11**, ainsi que les valeurs affinées à l'aide du logiciel U-fit pour une maille hexagonale primitive, sont compilées dans le **Tableau 5**. Pour une maille hexagonale, le paramètre de maille a est relié à d_{hkl} par la formule:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$$

On obtient alors en simplifiant:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}; \quad a = 2d_{110}; \quad a = \frac{4}{\sqrt{3}} d_{200}$$

Le paramètre de maille a est ensuite obtenu en faisant la moyenne des valeurs obtenues à partir de chaque d_{hkl} .

Tableau 5. Valeurs de d_{hkl0} pour les échantillons de silice, ainsi que le paramètre de la maille a .

| échantillon | hkl | 2 θ obs. ^a | 2 θ calc. ^b | Δ 2 θ ^c | d calc. ^d | a ^e |
|------------------|-----|------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------|------------------|
| SBA-15 vierge | 100 | 0,924 | 0,888 | -0,036 | 99 | 115(1) |
| | 110 | 1,536 | 1,538 | 0,002 | 57 | |
| | 200 | 1,760 | 1,776 | 0,016 | 50 | |
| SBA-15 imprégnée | 100 | 0,930 | 0,906 | -0,024 | 97 | 113(1) |
| | 110 | 1,570 | 1,570 | 0,000 | 56 | |
| | 200 | 1,800 | 1,812 | 0,012 | 49 | |
| imp05a | 100 | 1,069 | 1,045 | -0,024 | 85 | 98(1) |
| | 110 | 1,799 | 1,811 | 0,012 | 49 | |
| | 200 | 2,088 | 2,091 | 0,003 | 42 | |
| imp05b | 100 | 0,980 | 0,952 | -0,028 | 93 | 107(1) |
| | 110 | 1,650 | 1,649 | 0,001 | 54 | |
| | 200 | 1,890 | 1,904 | 0,014 | 46 | |

^a sur le diffractogramme RX

^b affiné avec U-fit pour une maille primitive hexagonale

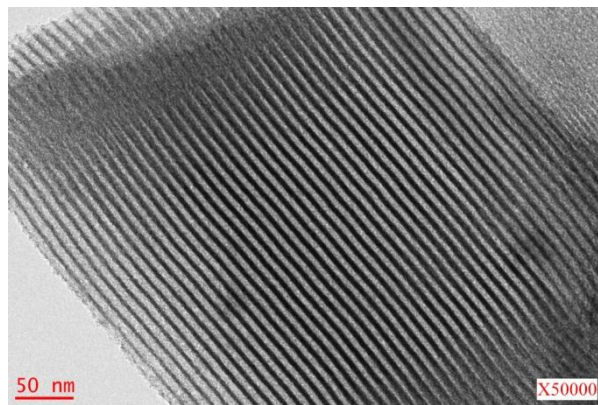
^c calculé comme la différence entre 2 θ obs. et 2 θ calc.

^d calculé à partir de 2 θ calc. en utilisant la loi de Bragg

^e paramètre de maille affiné (avec la déviation standard sur le dernier chiffre significatif)

L'imprégnation n'a pas d'effet significatif sur le paramètre de maille de la silice mésoporeuse a priori. En revanche, en comparant les valeurs du paramètre de maille a pour la silice vierge, imp05a et imp05b, on constate que la contraction du réseau est respectivement de 15% et 7%. Cette observation est en accord avec les valeurs observées pour les silices vierges traitées dans les mêmes conditions: -8,0% à 500 puis 800 °C, et -12,5% directement à 800 °C. Encore une fois, le palier à 500 °C semble atténuer le phénomène de contraction de la silice.

La microscopie électronique en transmission a confirmé les résultats de la DRX. En effet, la silice imprégnée est encore très bien ordonnée, et aucun agrégat ne semble s'être formé durant le processus d'imprégnation (**Figure 12**).

**Figure 12.** Image MET typique de la SBA-15 imprégnée.

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote nous a ensuite apporté des informations sur l'évolution de la porosité des silices vierge, imprégnée et traitées thermiquement. Les isothermes (type IV) présentent tous une hystérèse de type H1 (**Figure 13**), caractéristique des matériaux de la famille SBA-15. Le parallélisme des branches d'adsorption et de désorption témoigne de la forme cylindrique des pores. La forte pente de celles-ci indique que la distribution de taille des pores est plutôt étroite, mais augmente lorsqu'on imprègne, puis lorsque l'on traite thermiquement. Dans le cas de la silice imprégnée et des silices calcinées, on observe une désorption en deux étapes, ce qui suggère que les pores ne sont plus aussi réguliers que dans le cas de la silice vierge. Cela est probablement dû à une couche non homogène de clusters déposés à la surface, ou à la présence de NPs dispersées non uniformément dans la matrice. Ce phénomène est particulièrement marqué dans le cas de l'échantillon imp05b. Cela peut signifier qu'il y a beaucoup de NPs dans les pores, ce qui altère assez nettement la régularité des pores.

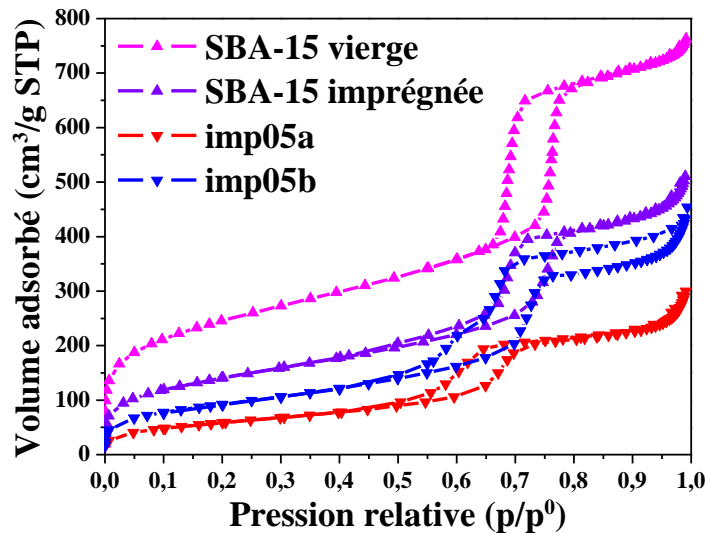


Figure 13. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les silices vierge, imprégnée et traitées thermiquement.

Les caractéristiques physiques des échantillons tirées des mesures d'adsorption d'azote sont rassemblées dans le **Tableau 6**. Les valeurs mesurées tiennent compte de la masse totale de l'échantillon. Or les silices imprégnée et traitée thermiquement contiennent des clusters ou des NPs non poreux. Il faut donc ajuster les valeurs en prenant en compte la masse estimée de cluster ou de NPs dans l'échantillon. La masse de cluster imprégnée est de 12,3% et la quantité de NPs estimée est de 33% de cette valeur, soit 4,1%, si l'on suppose que seul Co_2P est formé (voir ATG sous H_2/Ar au chapitre III). On constate d'après ces données une réduction, après imprégnation, de la surface spécifique de 36% et du volume poreux de 31% (**Tableau 7**). Dans le cas des échantillons calcinés, on observe des réductions encore plus marquées: la surface spécifique a diminué respectivement de 74 et

60% pour imp05a et imp05b. De même, le volume poreux a diminué de 52 et 27%. Par ailleurs, la microporosité semble avoir été complètement supprimée.

Tableau 6. Propriétés structurales et physiques des silices vierge, imprégnée, et traitées thermiquement.

| | | Surface spécifique ^a (m ² /g) | Surface mésoporeuse (m ² /g) | Surface microporeuse ^b (m ² /g) | Volume poreux total (cm ³ /g) | Taille de pores ^c (Å) |
|---------------------|-------------------------------|--|--|--|---|-------------------------------------|
| SBA-15 vierge | | 872 | 549 | 323 | 1,07 | 94 |
| SBA-15 imprégnée | valeurs brutes | 490 | 408 | 82 | 0,65 | 93 |
| | valeurs ajustées ^d | 559 | 465 | 94 | 0,74 | |
| imp05a | valeurs brutes | 214 | 214 | - | 0,49 | 66 |
| | valeurs ajustées ^e | 223 | 223 | - | 0,51 | |
| imp05b | valeurs brutes | 331 | 331 | - | 0,75 | 75 |
| | valeurs ajustées ^e | 345 | 345 | - | 0,78 | |

^a surface spécifique BET totale

^b surface spécifique microporeuse obtenue par la méthode t-plot

^c taille de pores calculée par la méthode BdB à partir de la branche de désorption

^d ajustement des valeurs en fonction de la masse de clusters imprégnée

^e ajustement des valeurs en fonction de la masse de NPs imprégnée

Tableau 7. Variations des paramètres poreux des silices imprégnées et traitées thermiquement.

| | | Surface spécifique | Volume poreux total |
|------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------|
| SBA-15 imprégnée | variation totale | -36% | -31% |
| | variation due à l'imprégnation | -36% | -31% |
| imp05a | variation totale | -74% | -52% |
| | variation due à l'imprégnation | -19% | -3% |
| imp05b | variation totale | -60% | -27% |
| | variation due à l'imprégnation | -27% | +2% |

Si la diminution de ces paramètres peut être attribuée en partie à la présence de NPs dans les pores, une autre raison est indiscutablement la modification de la silice SBA-15 lors du traitement thermique, comme cela a été observé en 1.1.3. pour les silices vierges et par Jaroniec *et al.*⁵ Ainsi, en tenant compte des variations observées pour les silices vierges en 1.1.3., nous avons séparé la variation totale de la variation due à l'imprégnation. Il apparaît ainsi que la surface spécifique est relativement affectée par la présence de NPs dans les pores, tandis que le volume poreux ne semble altéré que par le traitement thermique. Ces résultats suggèrent que la présence de nano-objets dans les pores n'a que peu d'influence sur la modification des paramètres microstructuraux de la SBA-15: la température est le facteur principal.

En revanche, d'après l'étude de Jaroniec *et al.*,⁵ il semblerait que la microporosité soit conservée jusqu'à des températures proches de 900 °C, mais que celle-ci décroisse tout-de-même quand la température augmente. On peut donc raisonnablement attribuer la disparition de la

microporosité dans notre cas, à l'effet conjoint de la présence de NPs dans les micropores, ainsi que le rétrécissement de ceux-ci lors du traitement thermique.

Il s'agit ensuite d'identifier la phase cristalline obtenue après traitement thermique. Pour ce faire, la diffraction de rayons X aux grands angles est un outil de choix. Dans les deux cas, nous avons pu identifier la phase Co_2P (JCPDS 04-007-1524) (**Figure 14**). Dans le cas de imp05a, les raies sont mieux résolues que pour imp05b, où seule la raie principale est visible. Celle-ci est très large, ce qui témoigne d'une très petite taille de cristallite.

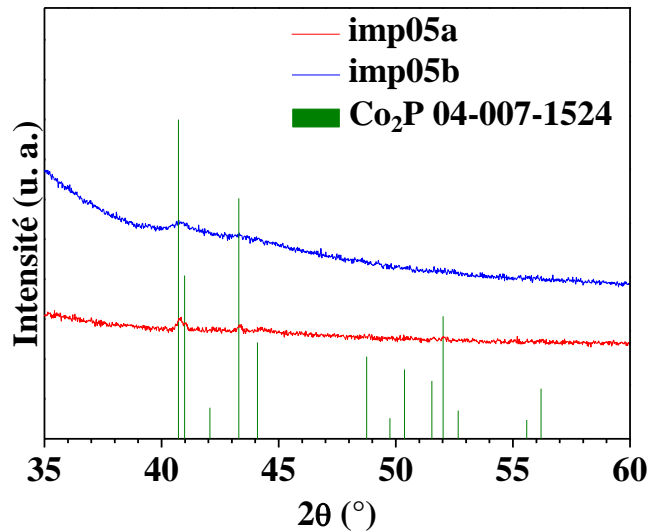


Figure 14. Diffractogramme de rayons X aux grands angles pour les silices traitées thermiquement.

Malheureusement, la résolution des diffractogrammes, et le fait que la raie principale de la phase Co_2P (la mieux définie) soit élargie par la présence d'une autre raie d'intensité 50%, ne nous ont pas permis d'appliquer la méthode de Scherrer pour estimer la taille des cristallites, mais il est certain que globalement, les NPs sont plus petites dans l'échantillon imp05b que dans imp05a.

La microscopie électronique à balayage nous a permis de voir les plus grosses particules, grâce au mode composition (contraste en fonction du numéro atomique des éléments), ainsi que de faire de l'analyse chimique grâce à l'EDX. On constate ainsi que l'échantillon imp05a (**Figure 15**, à gauche) contient beaucoup plus de particules de plusieurs dizaines de nm que imp05b (**Figure 15**, à droite).

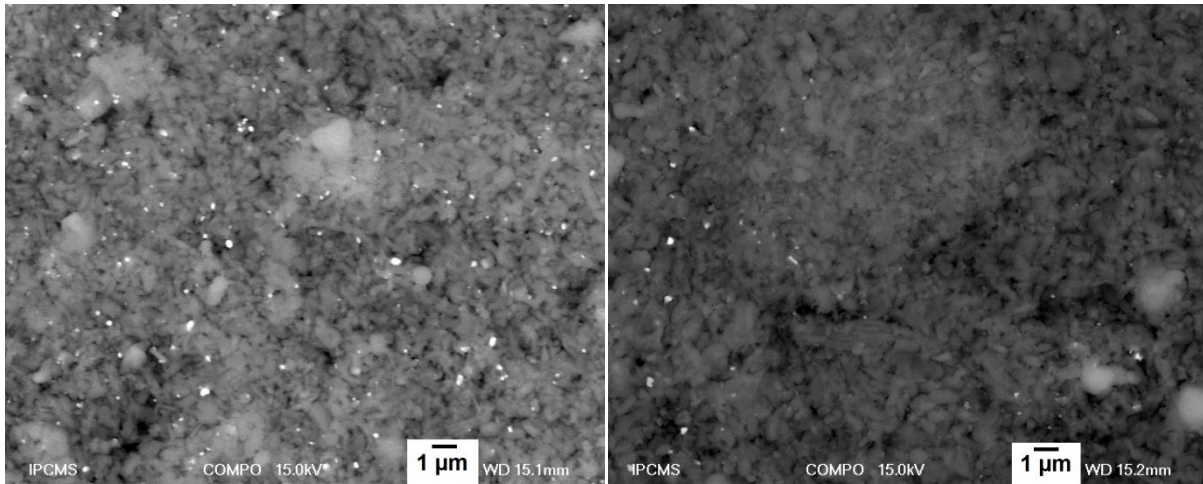


Figure 15. Images MEB typiques de imp05a (à gauche) et imp05b (à droite).

Les analyses chimiques correspondantes sont rassemblées dans le **Tableau 8**. On voit que les deux échantillons présentent un ratio Co/P de ~ 2 , ce qui est en accord avec la stœchiométrie du cluster précurseur.

Tableau 8. Analyses EDX effectuées sur les images MEB de la **Figure 15**.

| élément | % atomique | |
|---------|------------|--------|
| | imp05a | imp05b |
| O -K | 65,64 | 74,02 |
| Si -K | 32,55 | 24,17 |
| Co -K | 1,19 | 1,24 |
| P -K | 0,63 | 0,56 |

D'après la microscopie électronique en transmission, imp05a présente des NPs de tailles plutôt polydisperses (**Figure 16**), avec des petites NPs dans les pores, mais aussi des plus grosses en dehors, ainsi que quelques très grosses particules de plusieurs centaines de nm de diamètre (**Figure 16**, à gauche). Certains grains de silice semblent également avoir des densités de populations de particules plutôt inhomogènes (**Figure 16**, à droite).

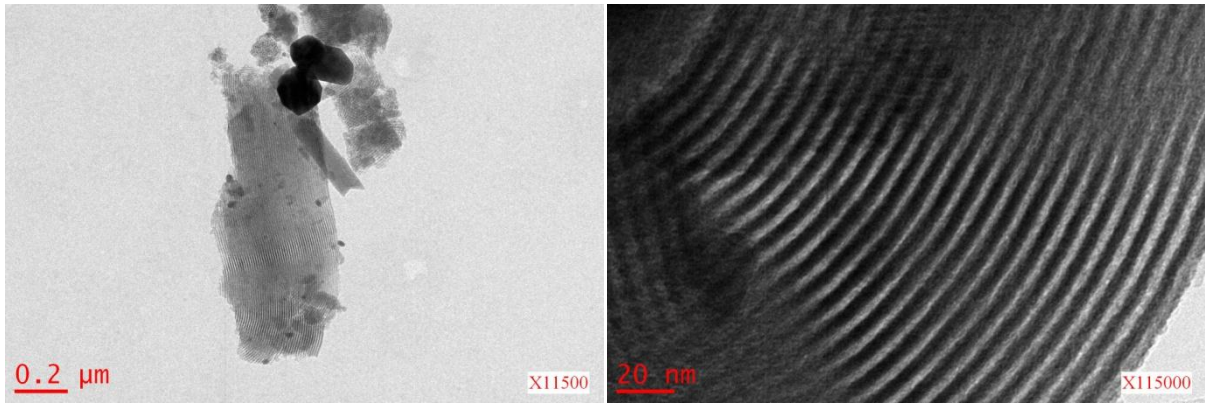


Figure 16. Images MET de imp05a.

Dans le cas de imp05b, peu de particules de taille supérieure à 30 nm ont été aperçues, et seulement en MEB, ce qui explique pourquoi le diffractogramme de rayons X présente un si large signal. Au contraire de imp05a, cet échantillon possède beaucoup de NPs dans les pores de la silice, et ne présente pas de grain de silice vide de NPs.

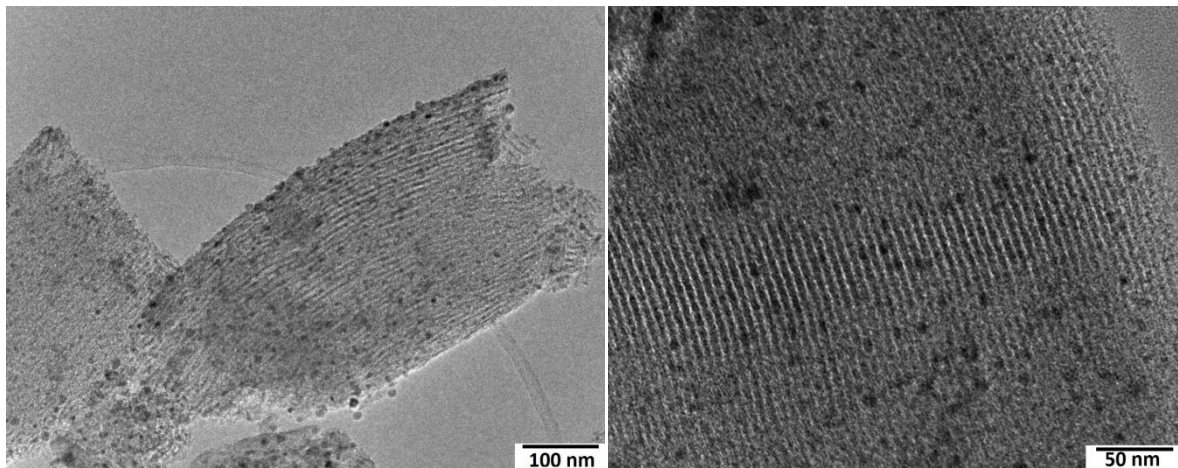


Figure 17. Images MET de imp05b.

La distribution de taille des NPs a été estimée par comptage de 120 NPs sur 3 clichés de MET pour imp05a, et de 175 NPs sur 5 clichés pour imp05b. Les histogrammes correspondants sont donnés en **Figure 18**. Le fit par une fonction Lorentzienne donne une taille centrée sur 8,1 nm, avec une largeur à mi-hauteur de 6,5 nm dans le cas de imp05a. Pour imp05b, la taille est centrée sur 5,4 nm, et la largeur à mi-hauteur est de 4,9 nm.

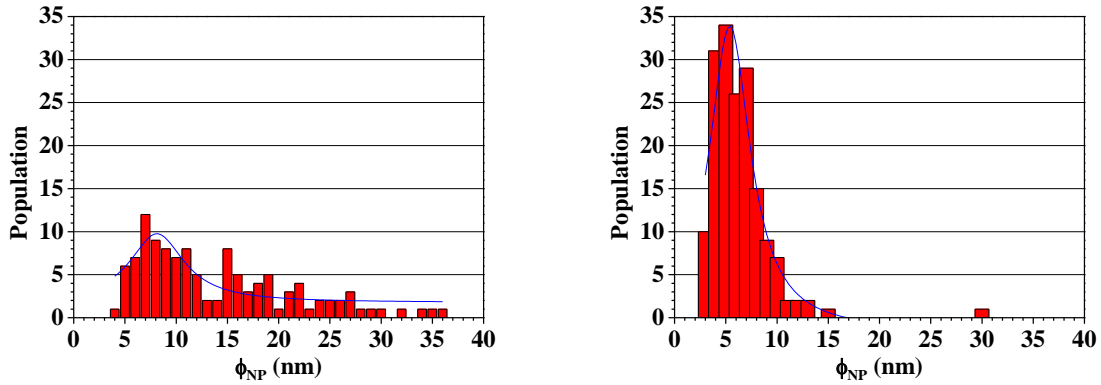


Figure 18. Distribution de taille des NPs pour imp05a (à gauche) et imp05b (à droite) avec leur fit Lorentzien respectif.

La phase cristalline constituant les NPs a pu être confirmée pour l'échantillon imp05b par un cliché de MET en haute résolution (**Figure 19**). Les deux familles de plans visibles sur cette NP de ~15 nm de diamètre présentent une distance d'environ 2,2 Å, en accord avec la distance interréticulaire du plan (112) de la phase Co_2P ($d_{112} = 2,214 \text{ \AA}$).

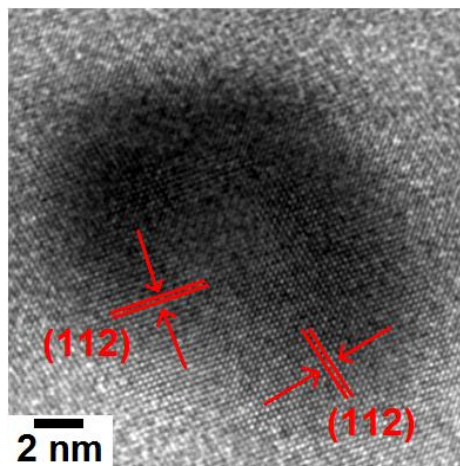


Figure 19. Image MET haute résolution de imp05b.

Il apparaît clair, d'après ces analyses que l'échantillon imp05b donne des résultats bien supérieurs à imp05a: la phase obtenue est le Co_2P , en accord avec ce qui a été vu dans le chapitre précédent, et les NPs sont de tailles raisonnables pour être contenues dans la porosité de la matrice de silice organisée. De plus, peu de grosses NPs hors des pores ont été observées.

2. Transfert d'échelle

Les conditions utilisées pour l'échantillon imp05b donnant des résultats convaincants, nous avons décidé d'augmenter les quantités préparées par cette méthode, en vue d'applications en catalyse hétérogène. Si l'imprégnation permet largement de préparer plusieurs grammes de silice imprégnée, l'étape de calcination est un paramètre plus sensible, voire critique.

2.1. Préparation des échantillons

2.1.1. Imprégnation

De manière tout-à-fait similaire à la partie précédente, nous avons imprégné 1,503 g de cluster dans 10,1 g de silice en plusieurs cycles. Le rapport cluster/silice est d'environ 14,8%, soit légèrement supérieur à l'échantillon précédent. Après imprégnation, la silice est bleue/grise pâle.

2.1.2. Traitement thermique

Pour le transfert d'échelle, nous avons utilisé la même nacelle en alumine que dans le cas précédent, mais au lieu de la feuille d'or, un feuillet de platine de $\sim 7 \times 7$ cm² nous a permis de déposer jusqu'à 1,50 g de silice imprégnée. De la sorte, nous avons pu préparer 9,0 g de silice traitée thermiquement en calcinant 6 fractions de 1,50 g.

Les conditions de calcination sont les mêmes que pour l'échantillon imp05b, à savoir un balayage sous atmosphère légèrement réductrice (H₂/N₂) pendant tout le traitement. D'abord 2 h à température ambiante pour remplacer l'air présent, on chauffe ensuite à 2 °C/min jusqu'à 500 °C (palier de 2 h), puis jusqu'à 800 °C (palier de 2 h également). On laisse enfin redescendre à température ambiante.

Les échantillons ainsi obtenus (impGX, X = 1 à 6) sont gris/noirs, comme imp05b. Pour simplifier la suite, nous ne discuterons que de impG1, puisque les six échantillons sont équivalents, ce qui confirme la reproductibilité de l'expérience.

2.2. Caractérisation des échantillons

Les analyses pour vérifier les caractéristiques physico-chimiques des échantillons sont les mêmes que pour les échantillons précédents.

L'arrangement hexagonal des pores de la SBA-15 est là aussi conservé lors de l'imprégnation et du traitement thermique, comme en témoigne la présence des trois raies principales en diffraction de rayons X aux bas angles (**Figure 20**).

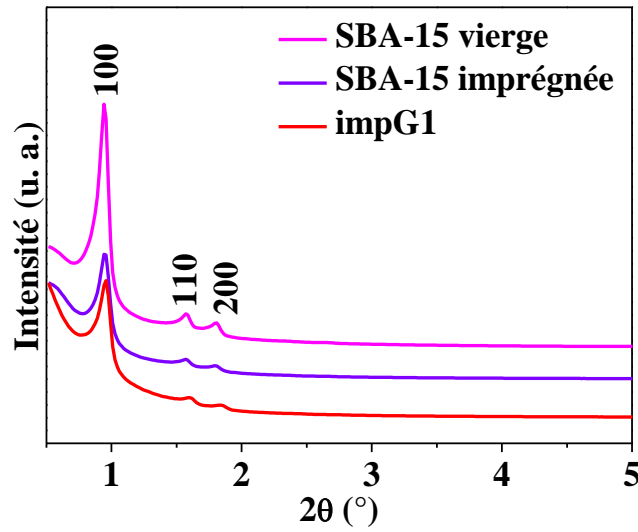


Figure 20. Diffractogramme de rayons X aux bas angles pour les silices vierge, imprégnée, et traitée thermiquement.

Les valeurs de d_{hko} déduites du diffractogramme sont compilées dans le **Tableau 9**, avec un affinement effectué à l'aide du logiciel U-fit. Les formules utilisées sont les mêmes que précédemment.

Tableau 9. Valeurs de d_{hko} pour les échantillons de silice, ainsi que le paramètre de la maille a .

| échantillon | hkl | 2θ obs. ^a | 2θ calc. ^b | $\Delta 2\theta^c$ | d calc. ^d | a^e |
|------------------|-----|----------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|--------|
| SBA-15 vierge | 100 | 0,941 | 0,906 | -0,035 | 97 | 113(1) |
| | 110 | 1,575 | 1,570 | 0,005 | 56 | |
| | 200 | 1,791 | 1,813 | 0,022 | 49 | |
| SBA-15 imprégnée | 100 | 0,950 | 0,913 | -0,037 | 97 | 112(1) |
| | 110 | 1,580 | 1,581 | 0,001 | 56 | |
| | 200 | 1,808 | 1,826 | 0,018 | 48 | |
| impG1 | 100 | 0,960 | 0,929 | -0,031 | 95 | 109(1) |
| | 110 | 1,600 | 1,608 | 0,008 | 55 | |
| | 200 | 1,848 | 1,857 | 0,009 | 48 | |

^a sur le diffractogramme RX

^b affiné avec U-fit pour une maille primitive hexagonale

^c calculé comme la moyenne des valeurs obtenues à partir de d_{100} , d_{110} et d_{200}

^d calculé à partir de 2θ calc. en utilisant la loi de Bragg

^e paramètre de maille affiné (avec la déviation standard sur le dernier chiffre significatif)

A l'instar du cas précédent, le paramètre de maille est identique pour les silices vierge et imprégnée, ce qui confirme que le processus d'imprégnation laisse la silice structurellement inchangée. En revanche, une contraction du paramètre de maille de 4% est observée pour impG1, comparée à la silice vierge. Cette valeur est un peu plus faible que dans le cas de l'échantillon imp05b, où la contraction était de l'ordre de 8%.

L'imprégnation n'a apparemment pas d'influence négative sur la structure de la silice, comme en atteste l'image MET de la **Figure 21**. L'agencement des pores est conservé, et aucun agrégat de cluster n'est visible, a priori.

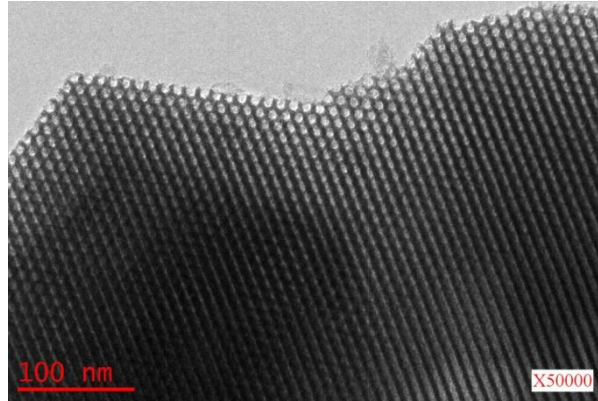


Figure 21. Image MET de la SBA-15 imprégnée.

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote sur les échantillons de silice vierge, silice imprégnée et silice imprégnée calcinée confirme que la structure typique de la SBA-15 est bien conservée lors des différents traitements, y compris la régularité des pores cylindriques. Les données physiques extraites des isothermes de la **Figure 22** sont rassemblées dans le **Tableau 10**.

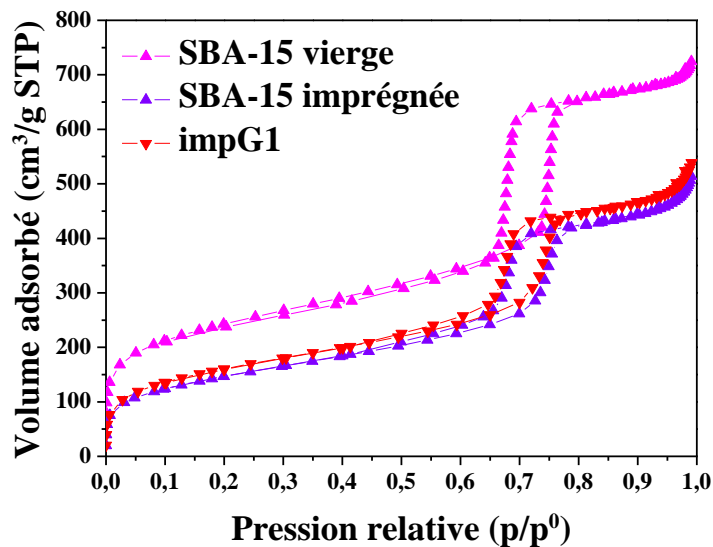


Figure 22. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les silices vierge, imprégnée, et traitée thermiquement.

Lors de l'imprégnation, on constate une diminution de la surface spécifique totale de 31%. De même, le volume poreux a baissé de 27%. Ces tendances sont très similaires à celles observées dans la partie précédente, où la surface spécifique et le volume poreux avaient respectivement diminué de 36% et 31%.

Après calcination (impG1), on constate que la surface spécifique et le volume poreux total sont supérieurs à ceux de la silice imprégnée, ce qui n'était pas le cas pour l'échantillon imp05b. Nous avons pourtant vu que la surface spécifique et le volume poreux diminuaient notablement lors de calcinations à températures supérieures à 800 °C. Cela pourrait suggérer que les pores se sont partiellement vidés lors de la calcination.

Tableau 10. Propriétés structurales et physiques des silices vierge, imprégnée, et traitée thermiquement.

| | | Surface spécifique ^a (m ² /g) | Surface mesoporeuse (m ² /g) | Surface microporeuse ^b (m ² /g) | Volume poreux total (cm ³ /g) | Taille de pores ^c (Å) |
|---------------------|-------------------------------|--|--|--|---|-------------------------------------|
| SBA-15 vierge | | 853 | 525 | 328 | 1,04 | 81 |
| SBA-15 imprégnée | valeurs brutes | 515 | 424 | 91 | 0,66 | 80 |
| | valeurs ajustées ^d | 575 | 451 | 105 | 0,73 | |
| impG1 | valeurs brutes | 550 | 432 | 118 | 0,70 | 79 |
| | valeurs ajustées ^e | 592 | 487 | 123 | 0,76 | |

^a surface spécifique BET totale

^b surface spécifique microporeuse obtenue par la méthode t-plot

^c taille de pores calculée par la méthode BdB à partir de la branche de désorption

^d ajustement des valeurs en fonction de la masse de clusters imprégnée

^e ajustement des valeurs en fonction de la masse estimée de NPs imprégnée

Tableau 11. Variations des paramètres poreux des silices imprégnée et traitée thermiquement.

| | | Surface spécifique | Volume poreux total |
|------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------|
| SBA-15 imprégnée | variation totale | -33% | -30% |
| | variation due à l'imprégnation | -33% | -30% |
| impG1 | variation totale | -31% | -27% |
| | variation due à l'imprégnation | +2% | +2% |

L'analyse par diffraction de rayons X aux grands angles (**Figure 23**) révèle que le Co₂P (JCPDS 04-007-1524) n'est pas la phase cristalline principale, même s'il est apparemment présent. C'est le cobalt métallique (JCPDS 04-014-0167), de structure cubique, qui est majoritaire. Ces résultats sont clairement différents des cas précédents, où seul Co₂P avait pu être détecté.

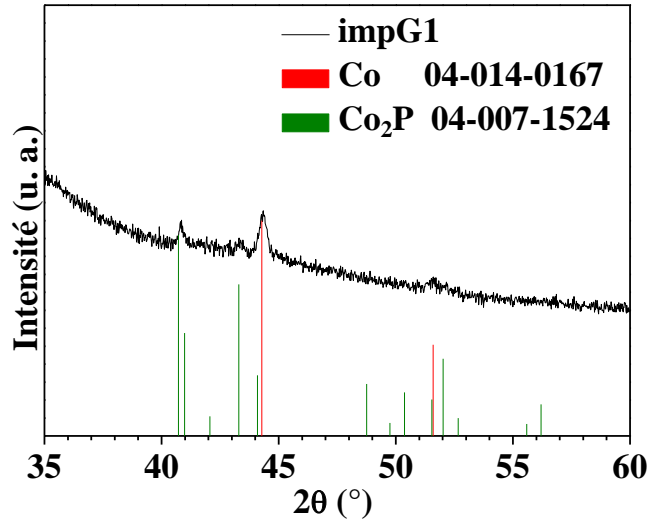


Figure 23. Diffractogramme de rayons X à grands angles pour l'échantillon impG1.

De plus, la largeur des raies est moindre que pour imp05a et imp05b, ce qui implique une taille de cristallites supérieure. Pour vérifier cela, nous avons appliqué la méthode de Debye-Scherrer à la raie principale de la phase Co (la seule exploitable sur ce diffractogramme). Cette méthode permet d'estimer la taille moyenne τ des domaines diffractants des NPs formées dans cet échantillon à partir de la formule Scherrer:⁶

$$\tau = \frac{K \times \lambda}{H \times \cos(\theta)}$$

où K est le facteur de forme, soit 0,89 dans le cas de sphères,
 λ est la longueur d'onde (en Å) du rayonnement X utilisé lors de la mesure,
 H est la largeur à mi-hauteur (en rad) de la raie,
 θ est la position de la raie (en °).

Ainsi, pour la raie principale de la phase Co ($2\theta = 44.3^\circ$), on trouve une taille de cristallite moyenne de 24 nm. La microscopie électronique nous permettra plus tard de voir si la taille des NPs et des cristallites est équivalente ou si les NPs sont constituées de plusieurs cristallites.

Pour mieux comprendre ce qui a pu se produire dans l'échantillon impG1, nous avons fait des observations en microscopie électronique à balayage. Si la silice imprégnée semble homogène en composition chimique (**Figure 24**, à gauche), impG1 (**Figure 24**, à droite) présente de nombreux points blancs qui sont vraisemblablement des NPs de quelques centaines de nm, situées à la surface externe de la silice. La composition chimique globale, mesurée par sonde EDX sur ces clichés, est

présentée dans le **Tableau 12**. Dans les deux cas, un rapport Co/P proche de 2 est constaté, en accord avec le rapport dans le cluster de départ.

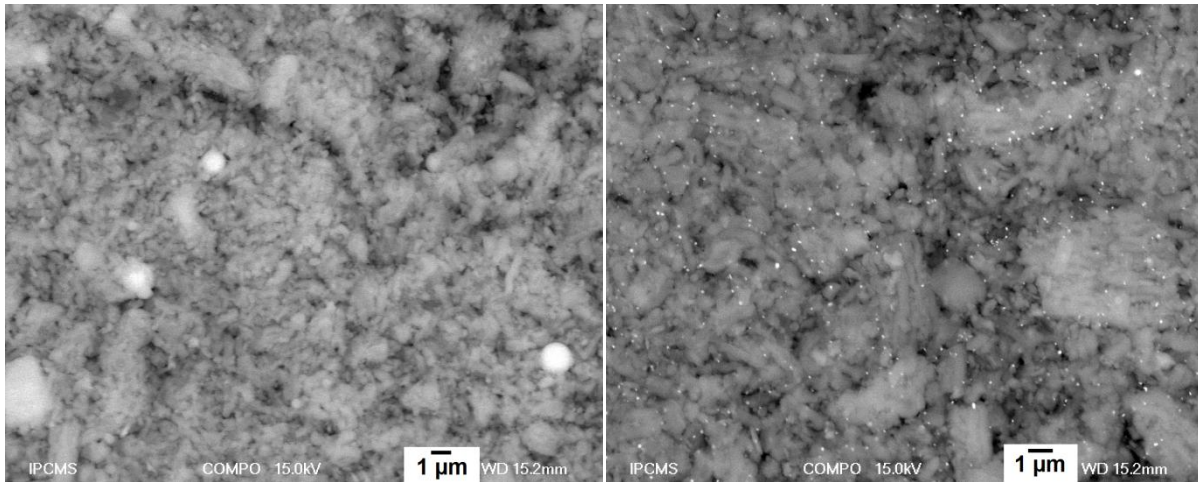


Figure 24. Image MEB de la SBA-15 imprégnée (à gauche) et de impG1 (à droite).

Tableau 12. Compositions chimiques de la silice imprégnée et de impG1, mesurées par EDX sur les clichés en **Figure 24**.

| élément | % atomique | |
|---------|------------------|-------|
| | silice imprégnée | impG1 |
| O -K | 66,56 | 66,49 |
| Si -K | 31,11 | 31,47 |
| P -K | 0,89 | 0,70 |
| Co -K | 1,44 | 1,34 |

De plus, nous avons pu mesurer la composition chimique par fluorescence X, car les quantités de produits étaient suffisantes. En effet, cette technique requiert ~200 mg de produit. Or dans le cas de imp05a et imp05b, nous avons travaillé avec ~20 mg. En revanche, pour impG1, nous avons préparé 1,5 g.

Ainsi, nous comparons dans le **Tableau 13** les valeurs mesurées par EDX en microscopie à balayage et en fluorescence X aux valeurs théoriques, déduites de la quantité de cluster imprégnée (1,503 g de cluster dans 10,1 g de silice).

Tableau 13. Composition chimique des silices imprégnée et calcinée, mesurée par EDX et fluorescence X, ainsi que les valeurs théoriques attendues.

| | rapports molaires mesurés | | | | rapports molaires théoriques |
|-------|---------------------------|-------|-------|-------|------------------------------|
| | silice imprégnée | | impG1 | | |
| | EDX | XRF | EDX | XRF | |
| Co/P | 1,618 | 1,969 | 1,914 | 1,982 | 2,000 |
| Co/Si | 0,046 | 0,054 | 0,042 | 0,049 | 0,048 |
| P/Si | 0,029 | 0,028 | 0,022 | 0,025 | 0,024 |

L'incertitude sur le rapport Co/P est plus importante que sur les autres rapports, car les quantités des deux éléments sont plutôt faibles. Mais globalement, les quantités de Co et P sont les mêmes avant et après calcination, et sont en très bon accord avec les valeurs calculées à partir de la masse de cluster imprégnée.

Si l'on compare ces valeurs et les résultats de la diffraction de rayons X, on se rend compte que l'excès de phosphore qui n'est pas présent dans les NPs de Co métallique doit nécessairement se trouver sous une autre forme.

En microscopie électronique en transmission, nous avons constaté que la taille des particules observées pour l'échantillon impG1 est très différente de ce à quoi nous nous attendions. Aucune NP n'a pu être vue dans les pores de la silice, les seules NPs visibles ayant des tailles allant de 80 à 200 nm (**Figure 25**). De plus ces NPs sont très facettées, et bien souvent de forme allongée.

Le fait qu'aucune NP n'ait pu être observée dans les pores appuie l'hypothèse d'un phénomène de vidage des pores déduite des données de BET.

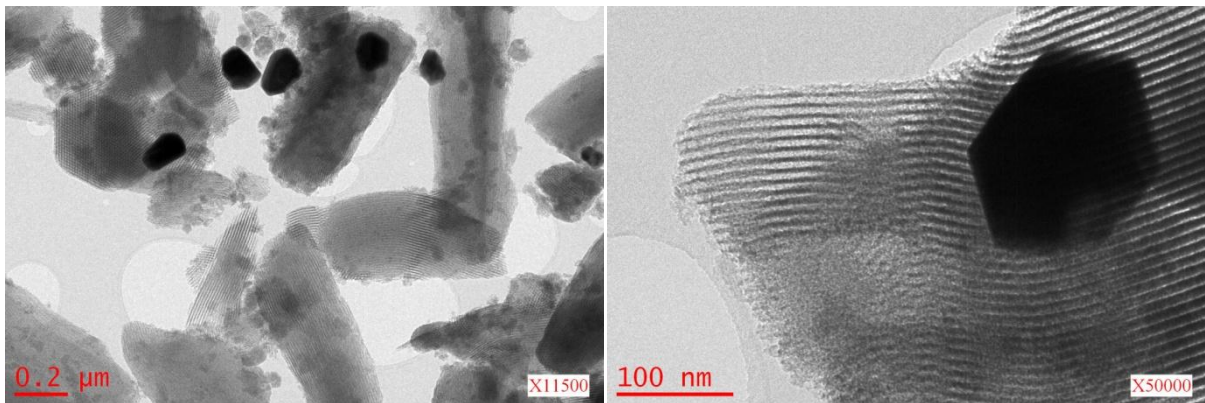


Figure 25. Image MET de l'échantillon impG1.

Un comptage de la taille de ces NPs a malgré tout été effectué (**Figure 26**), pour avoir une idée de la distribution de taille, mais il faut garder à l'esprit que les NPs ne sont pas sphériques, donc l'erreur est d'autant plus importante. L'information reste donc purement qualitative et approximative. Les tailles sont très diversifiées, et aucune tendance n'est observable a priori.

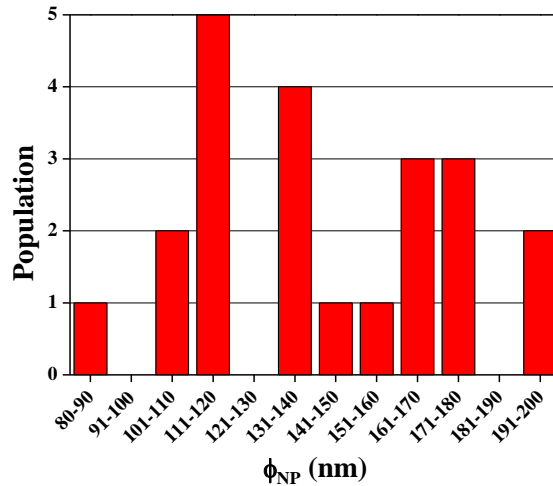


Figure 26. Distribution de taille des NPs pour impG1.

Quoiqu'il en soit, la formation de telles NPs, en comparaison des échantillons imp05a et imp05b, suggère qu'il y ait eu un drainage des précurseurs situés à l'intérieur des pores pour former des particules de plusieurs centaines de nanomètres, comme suggéré par les résultats de manométrie d'adsorption/désorption d'azote et de MET. Le seul paramètre ayant varié d'une expérience à l'autre est la quantité traitée thermiquement en une seule fois. Une possibilité à envisager serait une inhomogénéité de température dans l'échantillon lors du traitement thermique. Ainsi, un retard à la montée en température dans les pores retarderait la nucléation dans les canaux de la silice, tandis que les NPs à la surface externe auraient déjà commencé leur nucléation. Il s'en suivrait une migration des espèces présentes dans les pores vers la surface externe pour faire croître les NPs à l'extérieur. Malheureusement, nous n'avons pas pu confirmer cette hypothèse par l'expérience.

3. Publication: Characterization of cobalt phosphide nanoparticles derived from molecular clusters in mesoporous silica

3.1. Résumé de la publication

Nous étudions dans cette partie la formation de NPs de phosphure de cobalt Co_2P dans les pores de SMO de type SBA-15 à partir du cluster **1**, dans des conditions intermédiaires à celles décrites dans les deux parties précédentes. Ainsi, des quantités supérieures à imp05b (mais inférieures à impG1) sont traitées thermiquement à 500 puis 800 °C (2 °C/min) sous H_2/N_2 (5/95%). De plus, des techniques d'analyse plus poussées (magnétisme, tomographie 3D) sont employées pour caractériser au mieux les échantillons obtenus. Nous comparons également les résultats obtenus à ceux du chapitre précédent et nous examinons l'influence du traitement thermique et de l'imprégnation sur la structure de la silice.

Trois traitements thermiques différents sont envisagés: 650 °C, 800 °C et 500 puis 800 °C. Nous verrons que les conditions pour former des NPs de Co_2P ne sont pas identiques à celles trouvées au Chapitre I.

3.2. Publication

Cette partie est présentée sous forme de publication scientifique. Elle sera soumise très prochainement.

Characterization of Cobalt Phosphide Nanoparticles Derived from Molecular Clusters in Mesoporous Silica

Paulin Buchwalter,^{a,b,c} Jacky Rosé,^b Bénédicte Lebeau,^a Ovidiu Ersen,^c Maria Girleanu,^c Pierre Rabu,^{*c} Pierre Braunstein,^{*b} Jean-Louis Paillaud^{*a}

^a *Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR CNRS 7361 – UHA, ENSCMu, 3b rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse Cedex, France; E-mail: jean-louis.paillaud@uha.fr ; Tel. : +33 3 89 336 884*

^b *Laboratoire de Chimie de Coordination, Institut de Chimie (UMR 7177 CNRS -UdS), 4 rue Blaise Pascal, 67081 Strasbourg Cedex, France; E-mail: braunstein@unistra.fr*

^c *IPCMS (UMR 7504 CNRS, UdS) and NIE, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg, Cedex 2, France; E-mail: pierre.rabu@ipcms.u-strasbg.fr.*

Abstract :

The synthesis of well dispersed cobalt phosphide nanoparticles (NPs) in SBA-15 mesoporous silica by wet impregnation of the molecular cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$ (**1**) (dppa = $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$) is described. The thermal activation of the silica impregnated precursor under a H_2/N_2 (5/95%) stream at different temperatures to form NPs was studied and it was found that the size of the latter is limited in the 5.5-6.5 nm range by the size of the pores. The obtained materials were characterized by various analytical methods. The porosity and the structure of the mesoporous silica supports were analyzed by N_2 adsorption/desorption and small-angle X-ray diffraction (SA-XRD). The nanoparticles were characterized by wide-angle X-ray diffraction (WA-XRD), transmission electron microscopy in conventional and scanning modes (TEM/STEM), electron tomography, energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy and magnetic measurements. Cobalt phosphide nanoparticles of few nanometers were observed in the pores of SBA-15.

Keywords:

Nanoparticles, mesoporous silica, cobalt phosphide, electron microscopy, magnetism

1. Introduction

Nanoparticles (NPs) constitute nowadays a large family of nanomaterials. Their size and shape can lead to new features not available with bulk materials. The control of the synthesis of nanomaterials is essential in many fields of applications.^{1, 2} In addition, the deposition of functional nanoparticles on ancillary substrates is of prime practical interest. Beyond the simple immobilization of NPs on substrates that facilitate their handling, synergistic effects can be observed. This is especially the case in catalytic systems consisting of metallic nanoparticles supported on mesoporous silica and various oxides in general.^{3, 4} We focus here on the synthesis of supported metal phosphide nanoparticles. Metal phosphides are particularly interesting owing to their broad range of physical features encompassing magnetism and data storage,⁵⁻⁷ superconductivity,⁸ magnetocaloric effect,⁹ magnetoresistance,¹⁰ optoelectronics and luminescence¹¹⁻¹³ as well as interesting chemical properties including lithium intercalation,^{14, 15} improved performances for lithium ion batteries¹⁶⁻¹⁸ or catalysis.¹⁹⁻²² Regarding the chemical properties, the controlled organization of phosphide NPs in mesoporous solids seems particularly appealing to favor exchange between NPs and their environment in stable devices.

Since the pioneering works reporting the reaction between toxic phosphines or phosphorus pentachloride and metals or metal salts,^{23, 24} metal phosphides were obtained at the nanoscale by using several other routes.²⁵ Solvothermal syntheses lead to nanometric phosphides of various metals such as FeP,²⁶ CoP,²⁷ Co₂P,^{27, 28} Ni₂P,²⁸⁻³⁰ and Cu₃P.²⁹ The addition of surfactants to the reaction mixtures has also been employed to better control the size and shape of the NPs.³¹⁻³³ Brock *et al.* developed an organometallic route, using the reaction of a metal-carbonyl complex with P(SiMe₃)₃ in trioctylphosphine oxide (TOPO) and an additional surfactant.^{34, 35} This led to stabilized MnP, FeP, and CoP nano-spheres of tunable size. Park *et al.* synthesized a number of transition metal phosphides by thermal decomposition of a continuously delivered metal-phosphine complex to a trioctylphosphine (TOP) solution.^{36, 37} Thus, MnP, FeP, Co₂P and Ni₂P nanorods were obtained from metal-phosphine complexes formed *in situ*. More recently, some groups reported on the formation of metal phosphides involving elemental Co NPs, as intermediates, that were reacted with an adjusted concentration of TOP to form the desired phosphides through a Kirkendall effect (difference of diffusion rate between metal and phosphorous atoms). Thus, Ni₂P, Co₂P or CoP nanocrystals^{38, 39} or hollow spheres⁴⁰ were successfully synthesized, as well as several phosphides which were previously not accessible, like Pt₂, Rh₂P, Au₂P₃, Pd₅P₂, and PdP₂,⁴⁰ exhibiting various shapes (Rh₂P as cubes, triangles, multipods),⁴¹ and other phosphides as bulk, thin films and foils.⁴² Robinson *et al.* described detailed investigations of the transition steps from ε-Co to Co₂P, then to CoP NPs.³⁸ Noteworthy, Fe₂P, FeP, Co₂P, CoP, Ni₂P and NiP₂ nanowires were synthesized by an Ullman-type reaction between metals and PPh₃ at 350-400 °C under vacuum.⁴³

In the aforementioned cases, the NPs were coated with organic surfactants, rendering them soluble in a variety of organic solvents. The accessibility to the active sites is thus dramatically reduced, which is detrimental to applications in intercalation processes or catalysis. For the latter, uncoated supported NPs are particularly attractive because of their high surface area and easier recyclability than their homogeneous counterparts. With these aims, many nanosized metal phosphides were prepared on inorganic supports, as this may enhance their stability and catalytic performances, owing to synergistic effects.⁴⁴ Metal salts (in particular phosphates and phosphites) were used to prepare silica-supported Ni₂P, CoP, Fe₂P, MoP and WP NPs.⁴⁵⁻⁵⁰ An alternative route, consisting in the impregnation of organometallic precursors in the pores of the support through covalent bonding was used by Lukehart *et al.*, who succeeded in anchoring organometallic complexes at the surface of a silica xerogel.⁵¹ Fe₂P, RuP, Co₂P, Rh₂P, Ni₂P, Pd₄P₂, and PtP₂ NPs were obtained after annealing under a hydrogen atmosphere. Generally, molecular clusters were found to be suitable precursors to inorganic NPs,^{1, 52-58} some of which were used in catalysis.^{54-56, 58} The formation of appropriate active phases requires a good knowledge of the reactivity and mechanism of decomposition of the cluster precursors.

Our group has previously synthesized cobalt phosphide NPs in the channels of mesoporous silica SBA-15 by grafting the functionalized short-bite ligand (Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃ to the surface of the silica, and then reacting it with the tetrahedral cluster [Co₄(CO)₁₀(μ-dppa)] (dppa = HN(PPh₂)₂) (1) (Figure 1).⁵⁹ Thermal activation of the cluster at 800 °C leads to well-dispersed cobalt phosphide NPs inside the pores. We must notice here that this paper concluded to the formation of Co₂P NPs on the basis of X-ray diffraction data. Re-examination of the pattern allowed us to identify CoP diffraction lines instead, in accordance with the global stoichiometry of the complex formed between [Co₄(CO)₁₀(μ-dppa)] and the anchored dppa group. We also investigated the synthesis of metal phosphide NPs starting from well-characterized bimetallic metal-phosphine carbonyl clusters.⁶⁰ Although the composition and the close proximity of the M and P atoms make such clusters suitable single source precursors to metal phosphides, the control of the nature of the phases thus formed is not as straightforward as it seems. Actually, the resulting product depends much on the reaction conditions (atmosphere, temperature) and on the metal to phosphorous ratio of the precursor.

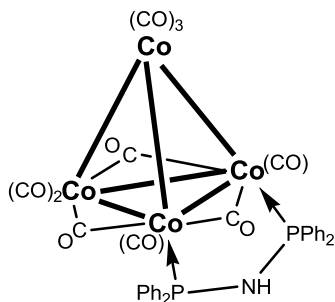


Figure 1. Structure of the molecular cluster precursor [Co₄(CO)₁₀(μ-dppa)] (1).

We investigate here the possibility to synthesize well-dispersed and non-agglomerated cobalt phosphide NPs embedded in SBA-15 type mesoporous silica, starting from the organometallic cluster **1**, acting as a single-source precursor. The Co to P ratio (2:1) suggests that **1** would be a suitable precursor to form Co₂P NPs.⁶¹ As far as we know, only two groups, including ours, reported on the use of organometallic clusters as a source of supported metal phosphide NPs,^{51, 59} and the cluster precursors were covalently anchored to the surface of the matrix. In the present work however, molecular cluster precursors were inserted by wet impregnation without anchoring them to the silica surface, since we observed that weak interactions (physisorption) are sufficient to retain the clusters inside the silica pores. A range of analytical methods was used to fully characterize our samples, including powder X-ray diffraction (XRD), N₂ sorption manometry, transmission electron microscopy (TEM), X-ray fluorescence (XRF), and magnetic measurements (SQUID). Our results allow for detailed determination of the phases actually formed by the decomposition of organometallic clusters into mesoporous silica. Also, a comparison with previous results is made.⁶¹

2. Experimental Section

Materials

The cluster precursor [Co₄(CO)₁₀(μ-dppa)] (1)

All molecular clusters were synthesized using standard Schlenk tube technique and dry distilled solvents. [Co₄(CO)₁₂] was synthesized according to the literature.⁶²

In a typical synthesis,⁶³ 6.86 g (17.8 mmol) of dppa in 500 mL of CH₂Cl₂ were added to a solution of [Co₄(CO)₁₂] (10.2 g, 17.8 mmol) in 500 mL of CH₂Cl₂. The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature and monitored by TLC and IR spectroscopy. [Co₄(CO)₁₀(μ-dppa)] was separated by column chromatography (silica gel) with dichloromethane/pentane (1:1) under argon. After removal of the solvent under reduced pressure, a dark brown-red powder was obtained (11.7 g, 73%). Anal. Calcd for C₃₄H₂₁Co₄NO₁₀P₂: C, 45.28; H, 2.33; N, 1.55; Co, 26.16. Found: C, 44.75; H, 2.61; N, 1.51. IR (CH₂Cl₂): ν_{CO} 2068 (s), 2030 (s), 2015 (s), 1991 (sh), 1856 (w), 1823 (m), 1794 (m) cm⁻¹.

Pristine SBA-15

In a classic procedure, described by Zhao *et al.*,^{64, 65} 20.4 g of Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Aldrich) were dissolved in 96.2 mL of HCl 12 M (Riedel de Haën 37 wt%) and 652 mL of H₂O, in a polypropylene bottle. The mixture was heated at 40 °C for 6 h until the surfactant was completely dissolved. TEOS (43.3 g, Aldrich) was then added, and the reaction mixture was kept under vigorous stirring for 24 h at 40 °C. The mixture was then transferred to an oven for 24 h at 90 °C for the aging step. Finally, filtration, washing and drying in the oven at 70 °C afforded the as-synthesized SBA-15. A thermal treatment in air (heating at 500 °C in 6 h, then keeping the temperature for 4 h, and finally

cooling down to room temperature) removed the surfactant from the pores and afforded the desired SBA-15 mesoporous silica. The calcination was achieved by using a NAGAT furnace equipped with a Gulton West 2050 temperature regulator.

Impregnated SBA-15 (IS-0)

The molecular cluster **1** was inserted in the pores of mesoporous SBA-15 silica by means of wet impregnation. So, 0.731 g of cluster were dissolved in 50 mL of CH₂Cl₂, and the solution was poured onto 5.2 g of previously degassed SBA-15 (15 h at 100 °C under vacuum). The mixture was kept under stirring and slightly reduced pressure for 24 h. It was then filtered and washed until the filtrate was completely colorless. Finally, the impregnated powder was dried under vacuum overnight. The process was repeated as many times as needed to impregnate the whole quantity of cluster. The silica powder (**IS-0**) thus obtained is bluish gray.

Nanoparticles supported on SBA-15 (IS-650, IS-800, IS-500-800)

Sample powders of the impregnated silica (**IS-0**) were deposited on a platinum foil for treatment at high temperature. Once the samples were introduced in the oven (Hermann Moritz), the chamber was degassed for 1 h with H₂/N₂ (5/95%). Then, the samples were heated directly up to 650 or 800 °C with a heating rate of 2 °C/min (Figure 2), under a slightly reducing atmosphere H₂/N₂ (5/95 %) and were maintained at high temperature for 2 h before cooling down to room temperature. The samples were named **IS-650** and **IS-800**, respectively. A third sample, **IS-500-800**, was synthesized by heating up to 800°C after a stage of 2 h at 500 °C.

Sample characterization

The infrared spectroscopy measurements were performed with a Thermo Nicolet 6700 FT-IR in transmission mode, using CH₂Cl₂ as solvent.

The chemical analyses (C, H, N) were done at the *Service d'analyse, de mesures physiques et de spectroscopies optiques, Université de Strasbourg*. Elemental analysis was also performed by wavelength dispersive X-ray fluorescence (XRF) with a MagiX Philips (2.4 kW). Samples were previously packed into pellets. Elemental analyses were also carried with an EDX probe on a Jeol 6700F scanning electron microscope, operating at 15 kV (camera distance: 15.2 mm) with LEI and composition mode (COMPO mode).

X-ray diffraction patterns were collected with a PANalytical MPD X'Pert Pro diffractometer operating with Cu K α radiation ($\lambda(K\alpha) = 0.15418$ nm) equipped with an X'Celerator real-time strip detector (active length = 2.122 °2 θ). The powder patterns were collected at 295 K in the range of 0.5 < 2 θ < 10° for mesoporous silica, and 15 < 2 θ < 70° for crystalline phases, with a step of 0.017° 2 θ , and a time/step of 300 s. The cell parameters of the samples were refined from the powder X-ray diffraction data with the software U-fit.⁶⁶

The N₂ adsorption/desorption isotherms were recorded on an ASAP 2420 (Micromeritics) at 77 K. Prior to the measurements, the samples were degassed at 50 °C for 1 h then at 100 °C for 15 h. The specific surface area was calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method in the range of relative pressure (p/p^0) from 0.03 to 0.2.⁶⁷ The average pore diameters were evaluated by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) and Broekhoff-de Boer (BdB) methods applied to the desorption branch.⁶⁸ Even if it is known that BJH underestimates the actual pore size, it has the advantage of giving a size distribution as a function of the pore volume. BdB is one of the most accurate methods to calculate the average pore size of SBA-15 type material, as evidenced by Galarneau *et al.*^{69, 70}

The TEM images of powder samples were recorded on a Topcon 002B equipped with a CCD camera, an UHR component, and an EDX probe, or with a CM200 microscope (Philips) equipped with a LaB6 filament. Both TEM were operating at 200 kV. The samples were previously dispersed in ethanol by sonication and deposited on a holey carbon membrane copper grid.

The electron energy loss spectroscopy, scanning transmission electron microscopy and electron tomography (EELS, STEM and tomography) analyses on cut specimens were performed on a JEOL 2100F TEM/STEM microscope, operating at 200 kV and equipped with a probe corrector and a GIF Tridiem energy filter. Before observation, the powders were embedded in an epoxy resin and thin slices (about 30 nm) were cut by ultramicrotomy and transferred onto a copper grid covered by a carbon holey membrane grid. The classical TEM images were recorded in the bright field mode. The EELS and EDX spectra characteristics of individual SBA-15 fragments were recorded in the parallel TEM mode by averaging the signals coming from the whole aggregate. Typical STEM-HAADF images were also acquired on the cut specimens, using a camera length of 10 cm, corresponding to inner and outer diameters of the annular detector of about 60 mrad and 160 mrad. For the tomography analysis, the acquisitions of the tilt series were performed using a high tilt sample holder and an acquisition software from the GATAN Company. The images tilt series was acquired with angles spanning from +65 to -65 degree, with projections taken every 2° according to the Saxton scheme, on a cooled CCD detector (2048 x 2048 pixels with a pixel size of 0.16 nm). The images were first roughly aligned using a cross-correlation algorithm. A refinement of this initial alignment and a precise determination of the tilt axis direction were then obtained using the IMOD software where the centers of several Au nanoparticles were used as fiducial markers.⁷¹ The volume reconstructions have been computed using an iterative approach consisting of an algebraic reconstruction technique,⁷² implemented using the TOMOJ software,⁷³ by considering 10 iterations. Visualization and quantitative analysis of the final volumes were carried out using ImageJ software.

The magnetic studies were carried out with a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer (Quantum Design S-VSM) covering the temperature and fields ranges 2-300 K, ± 7 T. AC susceptibility measurements were performed in a 0.35 mT alternative field (100 Hz).

3. Results

Samples preparation

Cluster **1** was inserted in the pores of SBA-15 by means of wet impregnation. Basically, degassed SBA-15 was dispersed in a saturated solution of **1** in CH₂Cl₂. The stirring was kept overnight, and then filtration and extensive washing, until the filtrate was colorless, gave a bluish gray powder. The process had to be repeated few times to reach full loading (*ca.* 12.3 wt%). We checked the amounts of Co and P atoms present in the impregnated silica matrix, **IS-0**, by XRF but hydrogen and carbon atoms cannot be quantified by this method. Oxygen however, as it accounts for more than 50 % of the sample mass, can be approximated (Table 1).

Table 1. XRF analysis of **IS-0**.

| Element | Co | P | Si | O | C | Cl | total |
|----------|-----|-----|------|------|------|-----|-------|
| Weight % | 3.3 | 0.9 | 36.7 | 43.0 | 15.4 | 0.7 | 100.1 |
| mol % | 1.1 | 0.6 | 24.3 | 49.9 | 23.8 | 0.4 | 100.0 |

Actually, we assumed that the molar quantity of oxygen could be expressed as follows:

$$[O] \text{ total} = [O] \text{ silica} + [O] \text{ cluster} \quad (1)$$

Where [O] is the molar concentration of oxygen, $[O] \text{ silica} = 2 \times [\text{Si}]$, as in the molecular formula SiO₂. Moreover, cobalt with phosphorous and oxygen represent 50.8% of the total mass of the cluster. By extrapolation, this leads to:

$$\frac{\frac{1}{0.508} \times ([\text{Co}] + [\text{P}] + [O] \text{ cluster})}{\frac{1}{0.508} \times ([\text{Co}] + [\text{P}] + [O] \text{ cluster}) + [\text{Si}] + [O] \text{ silica}} \approx 12.6\% \quad (2)$$

where [X] is the mass concentration of the element X = Co, P, Si or O. So we found a loading of *ca.* 12.6 wt%, which is in good agreement with the actual impregnated mass.

The thermal behavior of the unsupported cluster **1** under several conditions has been reported elsewhere.⁶¹ During this study, we found good conditions to form cobalt phosphide from single-source molecular precursors such as **1** and two other organometallic clusters. Typically, both thermal treatments at 650 and 800 °C lead to Co₂P under slightly reducing atmosphere (H₂/N₂ 5/95%). The crystallite size however, was smaller at the lower temperature.

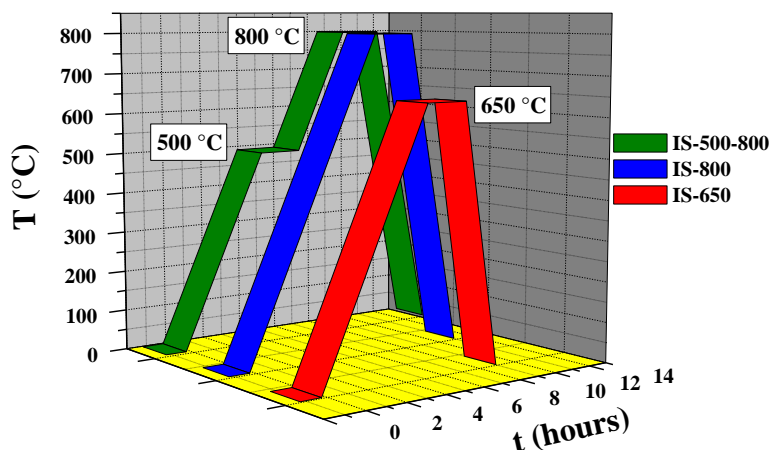


Figure 2. Temperature profile of the thermal treatment used for the three annealed impregnated silica samples.

Once loaded with the desired amount of cluster, the impregnated silica was annealed for 2 hours in an oven at 650 °C, 800°C, or 800 °C after a stage at 500°C (Figure 2), with a heating rate of 2 °C/min, under slightly reducing atmosphere H_2/N_2 (5/95 %). **IS-800** was chosen as the standard sample since we found previously⁵⁹ that **1** yields well dispersed cobalt phosphide NPs at 800 °C when grafted inside silica pores. **IS-650** served to check the possibilities of reducing the maximum temperature required to form crystalline NPs inside silica pores. We noticed indeed that pure Co_2P could be obtained from **1** under H_2/N_2 (5/95 %) at 650 °C.⁶¹ Regarding **IS-500-800**, we chose to add a stage at 500 °C to favor the nucleation process. In the course of our study, we found by thermogravimetric analysis (TGA) that the weight loss curve of the cluster alone presented a plateau at 500 °C. We observed that Co_2P was formed at temperatures as low as 500 °C, even under He, although it was not the only crystalline phase.⁶¹ Then, the purpose of the plateau at 800 °C was to complete the crystallization of previously nucleated NPs. However, in this work, we did not study the mechanism of formation of Co_2P NPs in the pores of SBA-15. We are aware that the oxidation state of the metal atoms in the cluster is already low, and that a reductive loss of CO occurs, but we concluded after several attempts using Ar, that an additional reducing agent was necessary.

We estimated the amount of Co and P present in the three annealed impregnated samples by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), coupled with scanning electron microscopy (Table 2). (We did not use XRF as for **IS-0**, since that method requires a too large amount of material to be accurate and the X-rays used alter the samples.) Taking into account the precision inherent to this technique (1-2%) the Co/P ratio is consistent with the value of 2 matching with cluster **1** and Co_2P . Finally, we found that the proportion of (Co+P) in each annealed sample was *ca.* 5% of the weight.

Table 2. Si, Co and P atomic % evaluated by EDX for all impregnated samples. The amount of the light element, O, is only qualitative using this technique.

| EDX analysis | IS-650 | IS-500-800 | IS-800 |
|--------------|--------|------------|--------|
| Co | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| P | 0.6 | 0.8 | 0.8 |
| Si | 27.3 | 31.1 | 36.3 |
| O | 70.7 | 66.8 | 61.6 |
| Total | 100 | 100 | 100 |

X-Ray diffraction

To monitor the possible structural modification of the mesoporous silica SBA-15 either by impregnation or annealing, the small-angle X-ray diffraction (SA-XRD) patterns of SBA-15 were recorded before and after impregnation and for all annealed samples as well (Figure 3 and 4). The thermal evolution of the "empty" silica is presented in Figure 3, while the concomitant effects of impregnation and thermal treatment can be observed in Figure 4 for all annealed samples. The XRD patterns of the samples all exhibit three peaks which can be indexed as the (100), (110) and (200) reflections in a 2D hexagonal cell typical of SBA-15 materials. The relation between a and the interlayer distances, d_{hkl} , is given by:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$$

leading to

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}d_{100}; a = 2d_{110}; a = \frac{4}{\sqrt{3}}d_{200}$$

The experimental and refined structural data are presented in Table S1 in Supporting information. Accordingly, the refined cell parameters are listed in Tables 3 and 4.

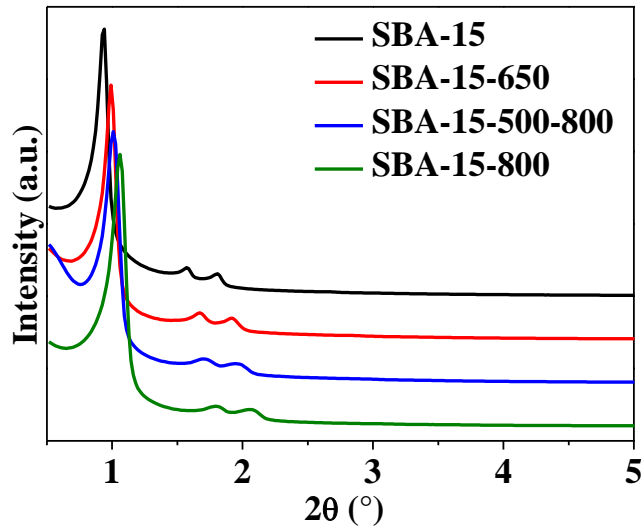


Figure 3. Small-angle XRD of **SBA-15** silica (after calcination at 500 °C of the template); the silica heated at 650 °C (2 °C/min) in H_2/N_2 , **SBA-15-650**; the silica heated at 800 °C (2 °C/min) in H_2/N_2 with a stage at 500°C (2 h) **SBA-15-500-800**; the silica heated directly at 800 °C (2 °C/min) in H_2/N_2 , **SBA-15-800**.

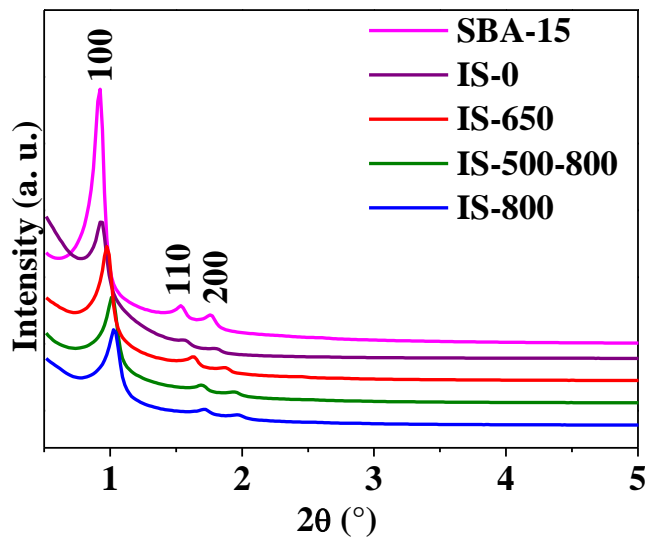


Figure 4. Small-angle XRD of the parent **SBA-15** silica (after calcination of the template at 500 °C), and silica impregnated with the cluster, before calcination, **IS-0**; heated at 650 °C (2 °C/min) in H_2/N_2 , **IS-650**; the silica heated at 800 °C (2 °C/min) in H_2/N_2 with a stage at 500°C (2 h) **IS-500-800**; the silica heated directly at 800 °C (2 °C/min) in H_2/N_2 , **IS-800**.

The results indicate that the thermal treatment itself induces a shrinkage of the un-impregnated silica of 6.3%, 8.0% and 12.5% for **SBA-15-650**, **SBA-15-500-800**, **SBA-15-800** respectively, based on the reduction of the cell parameter a . Compared to the unloaded SBA-15 (originating from another batch than the precedent), we observed a similar behavior for the impregnated series with shrinkage of 1.7%, 6%, 9.6% and 10.4% for **IS-0**, **IS-650**, **IS-500-800** and **IS-800**, respectively. Different values suggest an additional effect of the presence of clusters in the samples.

Table 3. Cell parameter a of un-impregnated SBA-15 as a function of the thermal treatment.

| sample | SBA-15 | SBA-15-650 | SBA-15-500-800 | SBA-15-800 |
|----------------------|--------|------------|----------------|------------|
| a (Å) ^a | 112(1) | 105(1) | 103(1) | 98(1) |
| variation | - | -6% | -8% | -13% |

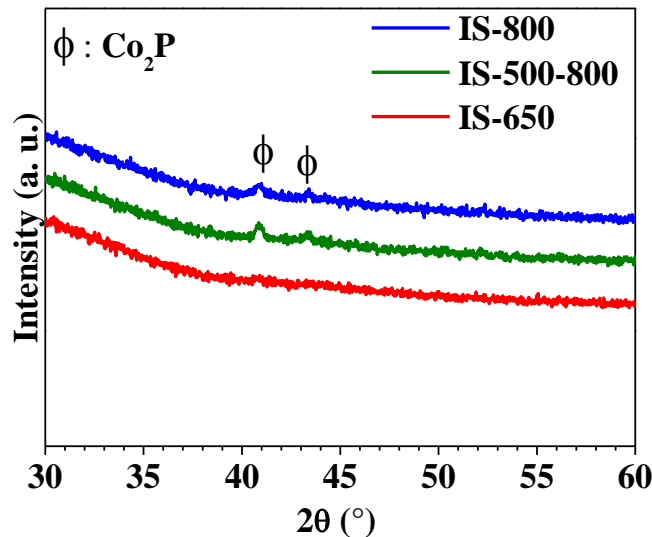
^a refined value with estimated standard deviation (esd) on the last digit in parenthesis

Table 4. Cell parameter a of impregnated SBA-15 as a function of the thermal treatment.

| sample | SBA-15 | IS-0 | IS-650 | IS-500-800 | IS-800 |
|----------------------|--------|--------|--------|------------|--------|
| a (Å) ^a | 115(1) | 113(1) | 108(1) | 104(1) | 103(1) |
| variation | - | -2% | -6% | -10% | -10 % |

^a refined value with estimated standard deviation (esd) on the last digit in parenthesis

Wide angle X-ray diffraction (WA-XRD) patterns of the three annealed samples are shown in Figure 5. **IS-650** does not display any diffraction peak, which means that either no NPs formed during the process, or if they formed, they are too poorly crystallized or too small to be detected by this method. We agree that we operate at the limit of sensitivity of the techniques (few wt% of NPs in silica). It is worth noting that the main contribution is expected from the larger NPs and that nm size NPs behave as very small crystallites with possible defects. Such low crystallinity and dilution in amorphous silica explains the poor quality of the PXRD patterns. Nevertheless, **IS-800** and **IS-500-800** do exhibit two broad diffraction peaks at $2\theta = 40.83^\circ$ and 43.40° ($d = 0.221$ and 0.208 nm), which are significant and consistent with the intense diffraction peaks of the Co_2P phase (JCPDS-PDF file #04-007-1524).

**Figure 5.** Wide angle XRD patterns of the annealed samples.

N₂ sorption measurements

The pore characteristics were probed by N₂ adsorption-desorption to see how the impregnation and the annealing affected the matrix porosity. The isotherms are shown in Figure S1 and 6. The evolution of the pore size throughout the sample series was monitored by the BJH method on the desorption branch (Figure 7).

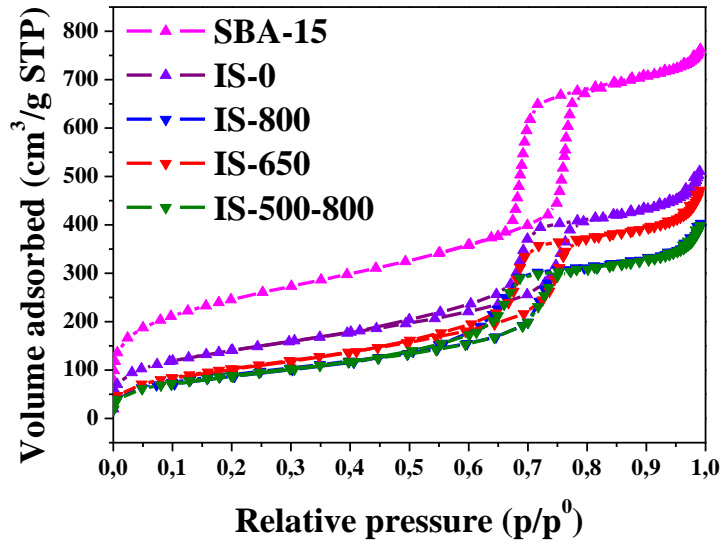


Figure 6. N₂ adsorption-desorption isotherms for SBA-15, impregnated SBA-15, and annealed impregnated samples.

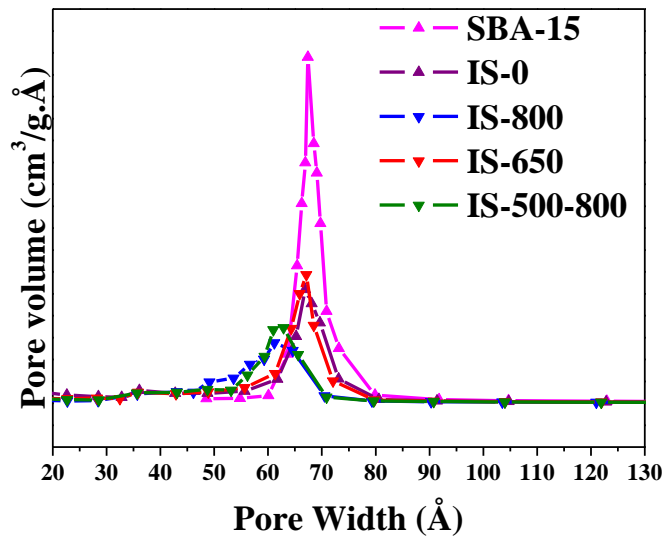


Figure 7. BJH pore size distribution for impregnated and annealed samples.

The surface and pore characteristic were evaluated from the experimental data and are reported in Tables S2 for "empty" silica and in Table 5 for impregnated samples. These values were deduced from the isotherms shown in Figure S1 and Figure 6, respectively. The pore width was calculated using both the BJH and BdB methods. By comparing the values for the surface area and of the pore volume for the "empty" silica and the impregnated samples, we estimated the reduction of the

microstructural parameters due either to the thermal treatment or to the presence of the clusters in the samples (Table 6).

Table 5. Pore characteristic values deduced from N₂ sorption measurements for SBA-15 silica before and after impregnation annealed at different temperatures.

| Physical parameters | | Surface Area ^a (m ² /g) | Mesopore Area ^b (m ² /g) | Micropore Area ^c (m ² /g) | Pore volume ^d (cm ³ /g) | Pore width ^e (nm) (BJH) | Pore width ^e (nm) (BdB) |
|---------------------|----------------------------|--|---|--|--|--|--|
| SBA-15 | raw data ^f | 872 | 549 | 323 | 1.07 | 6.7 | 8.3 |
| IS-0 | raw data ^f | 490 | 408 | 82 | 0.65 | 6.7 | 8.2 |
| | adjusted data ^g | 559 | 465 | 94 | 0.74 | | |
| IS-650 | raw data ^f | 379 | 379 | - | 0.59 | 6.7 | 8.1 |
| | adjusted data ^g | 395 | 395 | - | 0.62 | | |
| IS-500-800 | raw data ^f | 324 | 324 | - | 0.49 | 6.3 | 7.5 |
| | adjusted data ^g | 338 | 338 | - | 0.51 | | |
| IS-800 | raw data ^f | 326 | 326 | - | 0.50 | 6.2 | 7.4 |
| | adjusted data ^g | 340 | 340 | - | 0.52 | | |

^a BET total specific surface area

^b mesopore specific surface area

^c t-plot micropore specific surface area

^d total pore volume

^e pore width calculated from the desorption branch

^f data calculated from the isotherm

^g data obtained when taking into account the amount of cluster or NPs in the sample

Table 6. Reduction of the microstructural parameters of all compounds as a function of the thermal annealing and impregnation (the effect of impregnation is obtained by subtracting the total reduction of the empty SBA-15 heated in the same conditions).

| Reduction of the parameters | | Surface Area (%) | Pore volume (%) |
|-----------------------------|------------------------|------------------|-----------------|
| SBA-15-650 | total reduction | 28 | 25 |
| | effect of impregnation | | |
| SBA-15-500-800 | total reduction | 33 | 29 |
| | effect of impregnation | | |
| SBA-15-800 | total reduction | 55 | 49 |
| | effect of impregnation | | |
| IS-0 | total reduction | 36 | 31 |
| | effect of impregnation | 36 | 31 |
| IS-650 | total reduction | 55 | 43 |
| | effect of impregnation | 27 | 18 |
| IS-500-800 | total reduction | 61 | 52 |
| | effect of impregnation | 28 | 23 |
| IS-800 | total reduction | 61 | 51 |
| | effect of impregnation | 6 | 3 |

Transmission electron microscopy

The samples were observed by transmission electron microscopy (TEM) and relying techniques to check the localization and the size distribution of the NPs in the silica. As shown in Figure 8, **IS-0** exhibits no aggregate of clusters just after impregnation. It is noteworthy that SBA-15

exhibits similar micrographs to **IS-0**, typically, well arranged parallel pores of a few nanometers diameter.

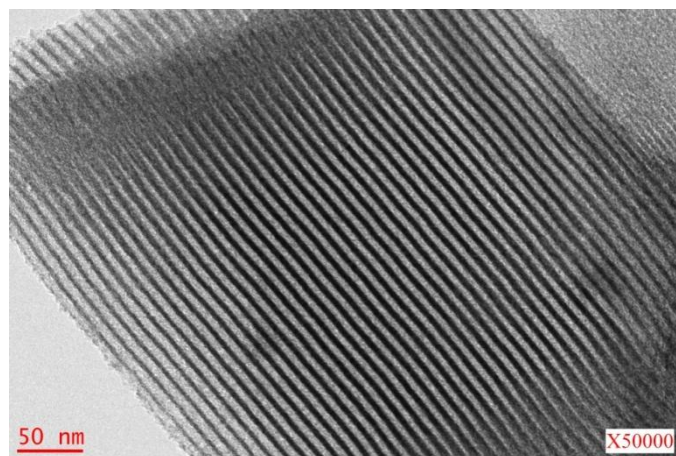


Figure 8. TEM image of **IS-0**.

The observations of **IS-650** (Figure 9) revealed that almost no NPs formed within the pores of SBA-15 but few large particles could be spotted on the surface of silica particles. To figure out more precisely the distribution of size of the NPs in our samples, we established a statistic on a collection of TEM photographs. The bar chart showing the size distribution of the NPs for **IS-650** is presented in Figure S2. It was built by compiling the size of more than 120 NPs from 22 TEM snapshots. One can notice that very few NPs exhibit the required size to be in the pores and that the proportion of NPs with size larger than 9 nm is very important. The NPs size ranges from 6 to 80 nm. The distribution is so broad that it was not possible to fit it with a Gaussian or a Lorentzian equation, but most of the NPs are found in the range 6-45 nm.

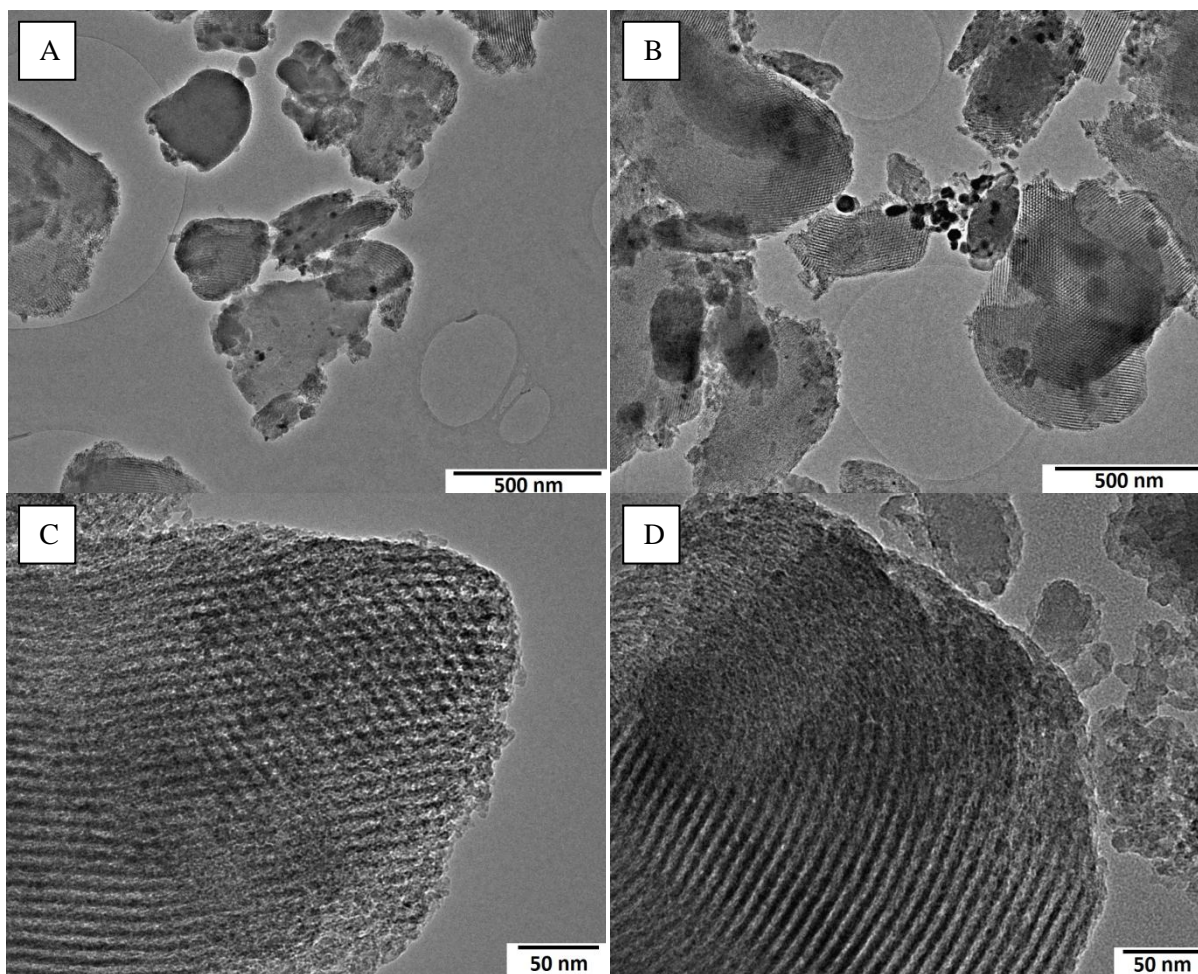


Figure 9. TEM images of **IS-650**: **A** and **B** show the presence of 5-50 nm large NPs localized essentially outside the pores, **C** and **D** show the empty channels of the silica matrix.

The TEM images of **IS-800** are shown in Figure 10 and reveal the presence of two different populations of nanoparticles. One part consists of few NPs with diameter of several tens of nanometers (Figure 10A, B). The other NPs are likely in the pores and their size ranges from 3 to 9 nm (Figure 10C, D). From 27 snapshots, we could measure the size of more than 350 NPs, both embedded in the pores or outside. The result is presented in Figure S3 as a bar chart, with its Lorentzian fit. The distribution ranges from 3 to 80 nm with very few NPs in the range of 25-80 nm. The fit is centered on 6.5 nm, with a dispersion of 2.9 nm, fitting well with the pore size of the silica.

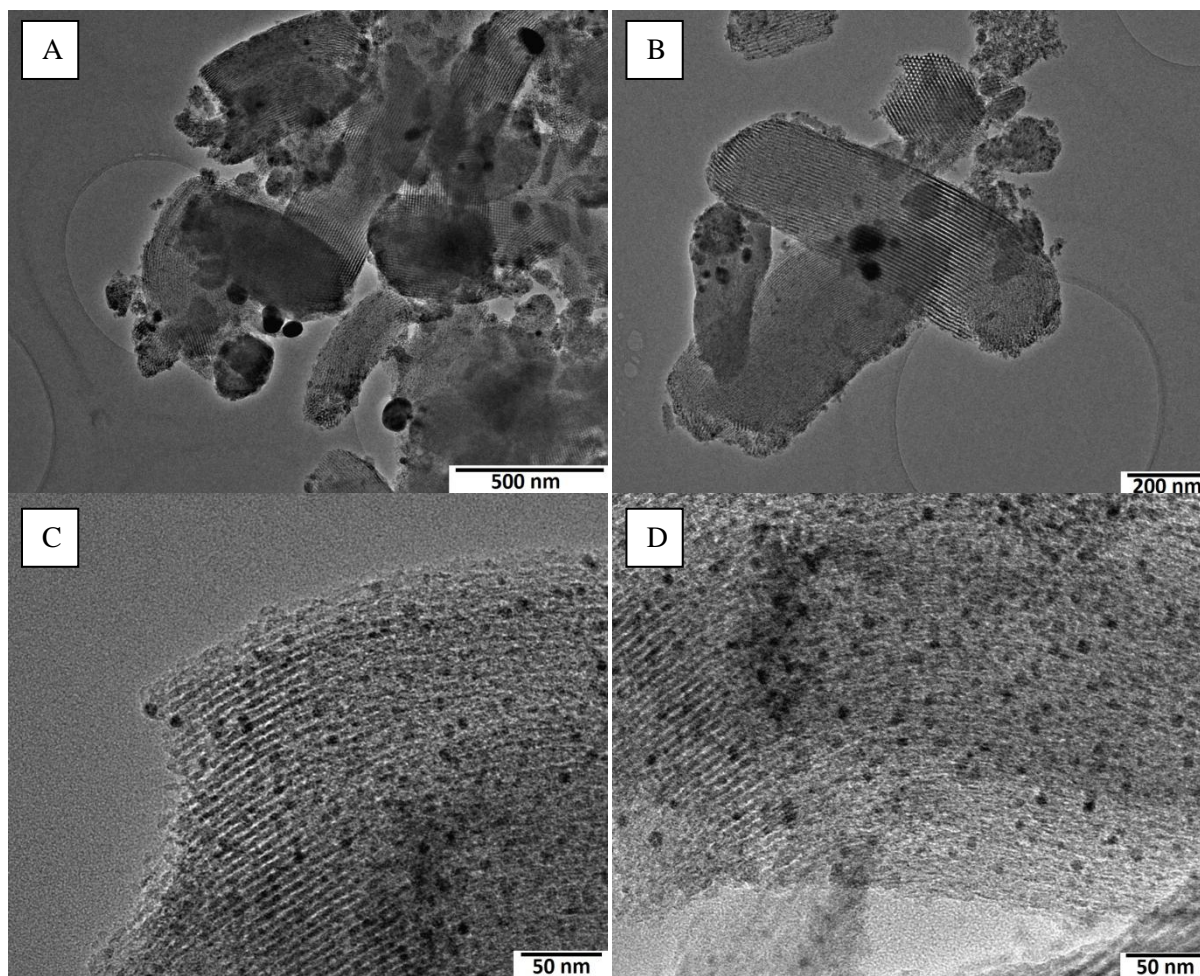


Figure 10. TEM images of **IS-800**: A and B show 20-100 nm large NPs at the surface of the silica, C and D show small NPs embedded in the mesopores.

The TEM pictures of **IS-500-800** showed in Figure 11 highlighted that the NPs are mainly in the pores of SBA-15 (C, D), whereas some are too large to be inside the pores (A, B). Although their number is rather small, the contribution to the XRD pattern of such large particles is not negligible. The case of **IS-500-800** seems again similar to that of **IS-800**. Indeed, not only the XRD patterns are almost identical, but the repartition of the NPs in the silica and their size distribution are also very alike. We could measure the size of more than 480 NPs, taken from 14 TEM snapshots, as shown in Figure S4. The Lorentzian fit gives a distribution centered on 5.6 nm, with a width of 3.2 nm. Electron micrographs on thin slices of **IS-500-800** embedded in resin, shown in Figure S5, confirmed that the small NPs were inside the pore of the SBA-15 silica.

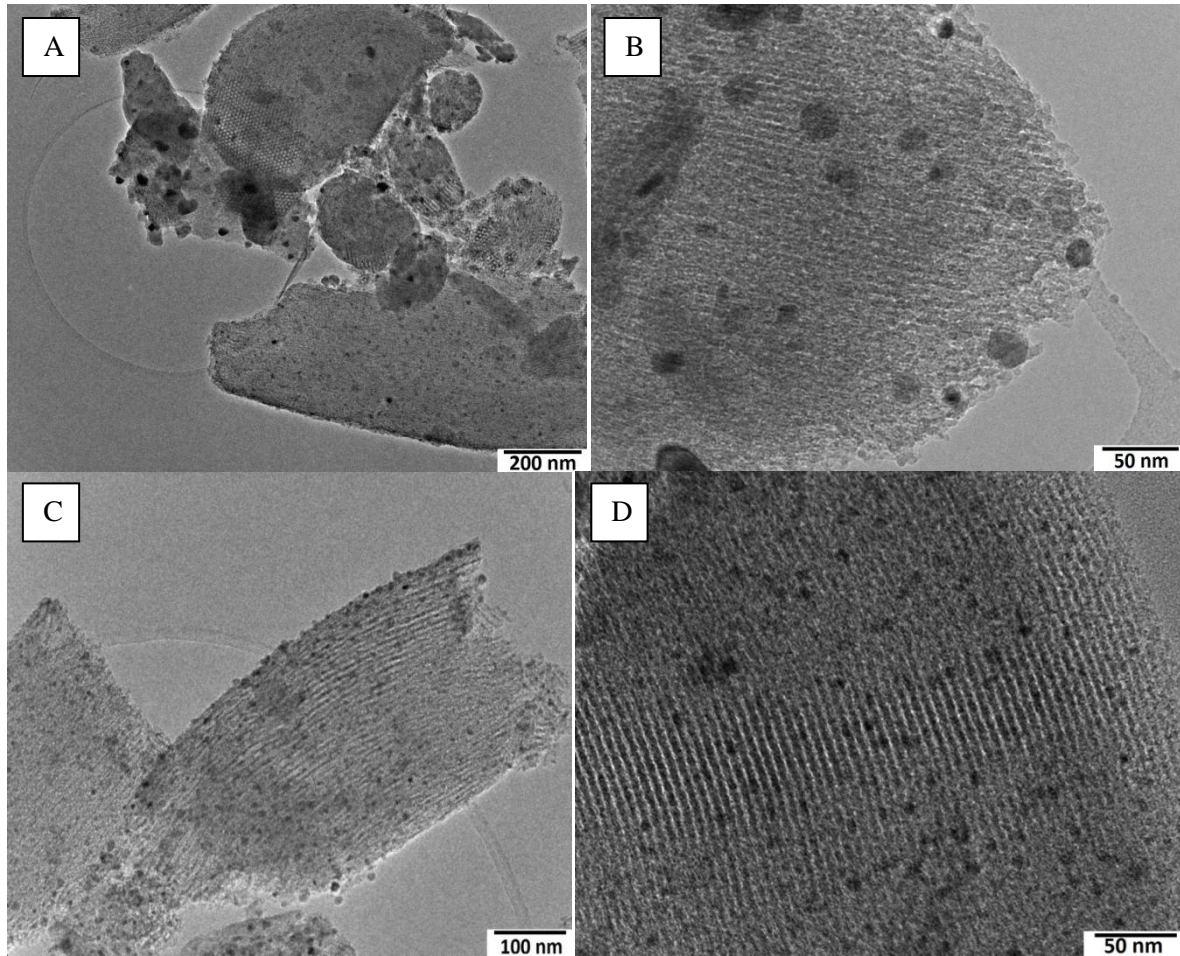


Figure 11. TEM images of **IS-500-800**: **A** and **B** show a few big NPs, outside the pores, and **C** and **D** show small NPs embedded in the mesopores.

Thus, the average size in NPs for **IS-800** and **IS-500-800** is very similar, the population being centered around 6.5 and 5.6 nm, respectively. The size distributions are consistent with NPS in the channel together with the presence of larger particles at the surface of the silica grains. On the other hand, **IS-650** exhibits a broad size distribution, with very few NPs in the pores. The comparison between **IS-800** and **IS-500-800** suggests that the stage at 500 °C favors the formation of small nanoparticles. EDX analyses were performed on all samples. The presence of both Co and P could be confirmed, but the ratios are only indicative because the concentrations (and therefore the precision on the values) are too low.

Magnetism

The powder XRD data revealed the formation of Co_2P in the annealed samples. In a bulk form, Co_2P is known to be a Pauli paramagnet with a magnetic susceptibility $\chi = 4.43 \times 10^{-6} \text{ emu.g}^{-1}$.⁷ However, when it comes to nanosized particles, Co_2P NPs of different shapes and sizes were reported to exhibit paramagnetic behavior down to 2 K,^{37, 38, 74} without Pauli paramagnetism. A report on Co_2P nanorods synthesized at different temperatures indicate the concomitant formation of a tiny amount of Co NPs during the heat treatment.⁷⁵ We thus investigated the magnetic properties of our samples, to

corroborate the presence of Co_2P and possible small amounts of cobalt-containing impurities, such as metal, oxide or phosphates, which could not be detected by XRD nor by TEM or EDX.

Figure 12 shows the magnetization curves, at room temperature and at 2 K, for **IS-650**, **IS-800**, **IS-500-800** and bulk Co_2P obtained from direct decomposition of **1** under H_2/N_2 (5/95%) at 800 °C. It should be noted that M is expressed in emu/g of material (silica matrix + NPs). For better comparison, the Co_2P magnetic moment was normalized to the estimated amount of NPs, based on the quantity of cluster impregnated in the silica matrix, that is ~5% of the sample mass.

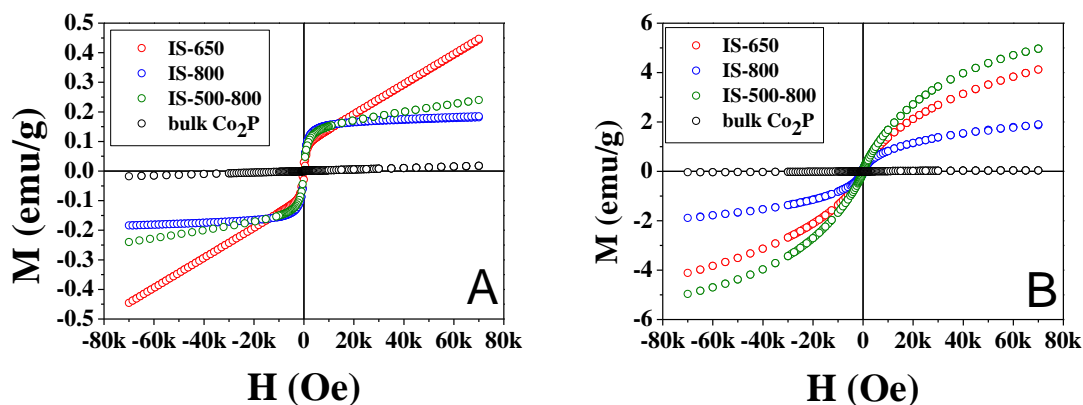


Figure 12. A) Magnetization vs field curves at room temperature, B) Magnetization vs field curves at 2 K for **IS-650**, **IS-800**, **IS-500-800** and bulk Co_2P (inset: bulk Co_2P).

Obviously, all samples contain a ferromagnetic phase hindering the contribution of Co_2P . This magnetic phase is assumed to be cobalt metal since the other phases resulting from the thermal decomposition of cluster **1** are antiferromagnetic cobalt oxides or phosphates.⁶¹ (See also the discussion below). Only small coercive fields of 50-300 Oe were observed at room temperature. This supports the presence of nanometer size Co NPs, in very small but magnetically significant amount.

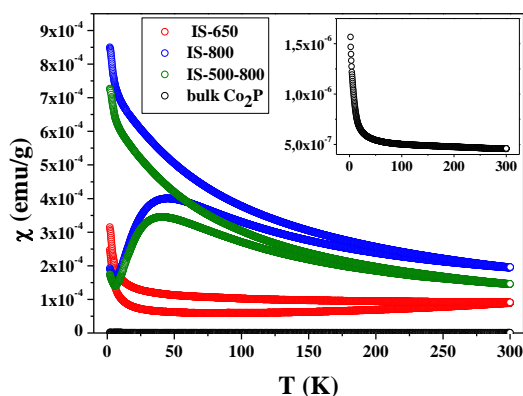


Figure 13. FC and ZFC magnetic susceptibility as a function of temperature for **IS-650**, **IS-800**, **IS-500-800** and bulk Co_2P (inset: bulk Co_2P).

A super-paramagnetic behavior can be deduced from the field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) thermal variation of the magnetic susceptibility in Figure 13. The broadness of the ZFC

maximum and the fact that the ZFC and FC curves join at high temperature suggests a broad distribution of size of the ferromagnetic NPs. As expected from the TEM observations, **IS-650** exhibits the lowest magnetic moment. Moreover, the linear variation of M vs H for high fields at room temperature reveals the presence of an important amount of paramagnetic NPs. Actually the TEM observations showed that **IS-650** contains very few NPs which are much smaller than in **IS-800** or **IS-500-800**. All these features are consistent with the AC susceptibility variation (figure S8) showing characteristic broad peaks in the in-phase and out-of-phase signals. The maxima of AC susceptibility decrease as a function of the thermal treatment according to **IS-800** > **IS-500-800** > **IS-650**.

4. Discussion

SBA-15, **IS-0** and the annealed samples all exhibit well defined diffraction peaks at low angles, evidencing a 2D hexagonal array of channels with the space group $P6mm$,⁶⁴ as shown in Figure 4. It is important to note that the long range ordering remains intact after impregnation, but also after annealing at 650 or 800 °C, where NPs form in the pores. Indeed, the structure of SBA-15 is known to remain intact at temperatures higher than 800 °C.⁶⁵ Moreover, the walls apparently proved to not break when the NPs formed in the pores. The TEM images support this interpretation. The matrix in the sample **IS-0** was still well structured after impregnation of the cluster inside the pores and no aggregates were observed (Figure 8). This means that cluster **1** is most likely distributed homogeneously on the surface and in the pores of the silica. For annealed samples, the structure of the mesoporous silica remained unaltered despite the growth of NPs inside the pores.

The major phase that we identified is cobalt phosphide Co_2P (JCPDS-PDF file #04-007-1524) in all cases. Qualitatively, the peaks seem broader in the case of **IS-800** than in the case of **IS-500-800**. The use of the Scherrer method is not adequate here, since we clearly observed by TEM two populations of NPs in both **IS-800** and **IS-500-800**. Also, the resolution of the diffraction patterns does not allow for a precise enough application of the method. In **IS-650**, the TEM images show only rather large NPs outside the pores (Figure 9). Almost no NPs were observed in the pores of the mesoporous silica, which probably means that the thermal barrier to form crystalline Co_2P in the pores of the matrix has not been reached. This suggests that confinement in the pores can modify the reactivity of the cluster **1**. Indeed, **1** itself is dark red, almost black,⁶¹ but when it is impregnated in the white silica matrix, the composite powder **IS-0** becomes bluish gray. This denotes some change in the oxidation state of the cobalt species present in the sample. Besides, interactions with the surface might fragment the cluster and partly remove the protective carbonyl groups, rendering the metal core more reactive toward oxidation from the silica surface, as was observed for osmium,⁷⁶ tungsten,⁷⁷ ruthenium⁷⁸ and iron⁷⁸ carbonyl clusters. Thus, the behavior of unsupported cluster **1**⁶¹ is modified upon interaction with the silica support. In particular, the temperature needed to form crystalline particles is increased.

Regarding the structural and porosity parameters reduction summarized in Tables 3-5, two main factors have to be considered: the presence of clusters in the pores, and the thermal treatment at temperatures above 650 °C. Thus, to identify the trends and separate the two phenomena, we treated a cluster-free SBA-15 in the same conditions as the impregnated samples, namely 650, 800 and 500/800 °C. Then, we carried out small angle XRD and N₂ adsorption/desorption manometry to monitor the porosity and the lattice parameter of the samples.

From the XRD measurements, we could observe a reduction of the lattice parameter of *ca.* 6%, 8% and 13% for **SBA-15-650**, **SBA-15-500-800** and **SBA-15-800**, respectively. The impregnated samples exhibit the same trend, except that the impregnation seems to induce a slight reduction of the lattice parameter (~2%). The observed shrinkage of the lattice for impregnated and annealed samples is of *ca.* 6% at 650 °C, 10% at 500 then 800 °C, and 10 % at 800 °C for **IS-650**, **IS-500-800** and **IS-800**, respectively. This implies that most of the contribution is due to the thermal treatment.

Upon annealing, the surface area decreases of *ca.* 28, 33 and 55% after treatment at 650, 500 then 800, and 800 °C, respectively, in the case of cluster-free SBA-15, while it decreases of 36, 55, 61 and 61 % for **IS-0**, **IS-650**, **IS-500-800** and **IS-800**, respectively. In the impregnated samples, the microporosity already disappears already at 650 °C, whereas it is still present in **IS-0** and in the cluster-free SBA-15 at temperatures as high as 800°C. Moreover, according to Jaroniec *et al.*, the microporosity disappears above 880 °C for unloaded SBA-15.⁷⁹ Similarly, the total pore volume decreases of 25, 29 and 49% in the case of cluster-free **SBA-15-650**, **SBA-15-500-800** and **SBA-15-800**, while the reduction is *ca.* 31, 43, 52 and 51% in the case of impregnated samples **IS-0**, **IS-650**, **IS-500-800** and **IS-800**. The difference in the values here agrees with two different contributions: the presence of cluster or NPs in the pores, and the shrinkage due to the thermal activation.

All samples exhibit type IV isotherms with a type H1 hysteresis loop (Figures S1 and 6). The adsorption and desorption branches are parallel in the case of SBA-15, due to the regular arrangement of the cylindrical mesopores, which is in good agreement with literature data.⁶⁵ All samples still exhibit hysteresis loops after impregnation and annealing, meaning that most of the mesopores are not obstructed even after the NPs formation, so that capillary condensation can still occur. However, in the case of **IS-0**, a two-step desorption branch indicates that the pores are not so regular anymore. A change in the pore shape occurred, most likely due to the presence of a discontinuous layer of adsorbed clusters on the surface of the pores, thus leading to slightly distorted cylindrical pores. The same can be observed for the three annealed samples, though less pronounced, since NPs form discrete irregularities, forming even less continuous layer than impregnated clusters. Also, Figure 7 shows that the distribution of the pores size broadened slightly when the silica was impregnated, which is consistent with the fact that we introduced clusters in the pores.

IS-650 exhibits almost the same pore size distribution as **IS-0**. This can be correlated to the TEM observations and the XRD patterns obtained. Indeed, there are almost no NPs in the pores. Moreover, the influence of big NPs outside the pores is too weak to have a strong impact on physical

properties of the sample and their number is so small that the XRD pattern does not permit detecting it. This suggests that the entities embedded in the silica do not crystallize at 650 °C. Molecules adsorbed on the external surface however, are not protected. Therefore they yield NPs whose size is larger than the pores, since their growth is not limited by the silica channels. **IS-800** and **IS-500-800** seem to have a very similar pore size distribution, according to the results from BJH applied on the desorption branch. Indeed, the NPs observed with TEM show in both cases a bimodal distribution, with one population in the pores and the other outside the pores (Figures 10, 11, S3 and S4). The comparison of the size distribution of the NPs (Figure S3 and S4) tends to point to similar populations in both cases, thus their pores seem equally affected by the formation of the NPs.

Other details that could be extracted from the adsorption-desorption measurements provide more insight on the location of the NPS in our samples (Tables S2, 5 and 6). The starting matrix before impregnation exhibits a specific surface area calculated by the BET method of 872 m²/g. The impregnation of **1** in SBA-15 led to **IS-0**, which has a specific surface area of 559 m²/g, that is basically slightly less than half as much. If we assume that the pores were not obstructed, which is reasonable, according to TEM observations (Figure 8) and to the fact that there is still a microporosity in the sample, there is a layer of clusters on the whole surface of the matrix, including both external surface and inside pores. The reduction of the total surface area is of 36%. Thus the deposition of the cluster is significant. Indeed, we found experimentally that the mass of cluster retained in the matrix was about 12.6% of the sample mass.

The surface area for annealed samples decreased even further, *i.e.* of 55, 61 and 61% for **IS-650**, **IS-500-800** and **IS-800**, respectively. The formation of NPs outside the pores of the silica should likely increase, even slightly, the external surface area. Likewise, the formation of NPs in the pores, from the deposited layer of clusters, should increase the internal surface area and thus the total surface area. Yet, we observe a significant decrease of the surface area. This probably can be attributed to the obstruction of some pores by NPs. Indeed, even though most of the pores remained accessible, the formation of NPs statistically must occur at the entrance of porous channels (for **IS-650**, **IS-800** and **IS-500-800**), or further inside the channels (only for **IS-800** and **IS-500-800**), thus obstructing them and drastically decreasing the total surface area of the sample. The higher surface area of **IS-650** compared to **IS-800** and **IS-500-800**, must be correlated to the absence of NPs occluded within the pores. This further points out the possible role of small embedded NPs in the obstruction of the internal channels.

The same trend is observed for the pore volume, which was determined from the volume adsorbed at the plateau right after the capillary condensation on the isotherm. The volume decreased from 1.07 cm³/g, for the starting **SBA-15**, to 0.74 cm³/g for **IS-0**. Here, the decrease is of 31%, which is comparable to the one observed for **IS-800** (0.52 cm³/g). The pore volume does not include the external surface, thus the influence of the bigger NPs on the external surface is lower than in the estimation of the surface area. Anyway, the trend confirms what was deduced from the surface area.

Although the microporosity (volume and surface area) could be estimated for the empty **SBA-15** matrix and for the impregnated silica **IS-0**, the values obtained for the annealed samples were close to zero. Such low value can be interpreted as a complete obstruction of the micropores by the formation of NPs. Even if **IS-0** still seems to exhibit micropores, the surface area is very small. The micropore surface area was actually almost divided by 3, compared to **SBA-15**. So the micropores were more widely filled than the mesopores.

Lastly, one can see in Figure 7 that the size distribution of pores found by BJH broadens when the pores are filled. **IS-0** has pores which are still regular in size, but less than the starting matrix **SBA-15**, as was mentioned before with the two-step desorption branch. Then, when NPs are formed in the case of the annealed samples, the size distribution becomes even broader, especially for **IS-800** and **IS-500-800**. This is likely due to the size distribution of the NPs themselves inside the pores. The value found by BdB for the **SBA-15** matrix is 8.3 nm and the size distribution is pretty narrow, since the capillary condensation occurs on a short range of relative pressure p/p^0 . It was found that **IS-0** has an average pore size of 8.2 nm, which is close to **SBA-15**. However, the range of p/p^0 during which the capillary condensation occurs is broader, accounting for a larger size distribution of pores. The same phenomenon can be detected in the case of annealed samples which again emphasized the similar physico-chemical properties of **IS-800** and **IS-500-800**, the latter containing a majority of small Co_2P NPs within the pores (Figures 10, 11, S3 and S4).

As mentioned before, all structural techniques and chemical analyses indicated the formation of Co_2P NPs in our samples. Nevertheless, magnetic measurements proved the presence of finely divided cobalt impurities that ancillary methods did not allow to detect. We measured the magnetization as a function of the applied field at room temperature and at 2 K (Figure 12) for all annealed samples. The data were compared to bulk Co_2P synthesized from cluster **1** at 800 °C under H_2/N_2 (5/95%), which is known to be a Pauli paramagnet.⁷ Indeed, our Co_2P shows a paramagnetic behavior, evidenced by a straight line going through the origin.

At room temperature, all supported samples exhibit a steep increase of magnetization at low fields which is characteristic of a ferromagnetic phase. This phase is assumed to be cobalt metal. Indeed our work on the thermal decomposition of cluster **1**, under similar conditions,⁶¹ showed that the other possible phases that could have formed in our samples are cobalt phosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ or $\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, which are both antiferromagnetic,^{80, 81} or small NPs of Co. Besides, there is likely a layer of cobalt oxide covering the assumed Co NPs. Co_3O_4 is the most expected phase, since it is thermodynamically more stable than CoO.⁸² Both Co_3O_4 and CoO are antiferromagnetic at room temperature as bulk.^{83, 84} The former is usually still antiferromagnetic when finely divided (3-30 nm), even though it can exhibit superparamagnetic features.⁸⁵ CoO however, depending on the size, has been found to vary from antiferromagnetic to ferromagnetic.⁸⁶ On the contrary, Co NPs are ferromagnetic and can exhibit a broad range of values for T_B , depending on their size, their coating or matrix, their aggregation, and most importantly, their interparticle interactions. It was found that 4 and

6-8 nm Co NPs embedded in hollow silica nanospheres show a superparamagnetic behavior. The study concluded that the magnetization increases with the size of the NPs.⁸⁷ Alternatively, the study of Co NPs supported in paramagnetic matrixes (alumina or carbon) with sizes ranging from 4 to 7 nm could vary T_B from less than 10 K to 200 K.⁸⁸ Another study led to similar results:⁸⁹ Co NPs incorporated in a silica matrix with different sizes (2, 4.2 and 5 nm) exhibit blocking temperatures of 46, 122 and 217 K respectively. The presence of small Co NPs in our samples is consistent with our findings. The abrupt deviation of the room temperature $M(H)$ curves below 0.8 T suggests that most of the Co NPs are saturated. At room temperature, **IS-800** saturates at higher field whereas the magnetization of **IS-650** and **IS-500-800** still increases denoting a paramagnetic contribution of smaller NPs. From the value at $H = 0.8$ T (0.14 emu/g for **IS-800**) we can evaluate the amount of Co based on the known value of saturation magnetization for Co NPs. Nevertheless, this saturation value is strongly dependent on the size and inter-particle interactions.⁹⁰ Magnetization between 100 to 185 emu $(g_{Co})^{-1}$ can be found for 1-4 nm size Co NPs while it is about 166 emu $(g_{Co})^{-1}$ for bulk cobalt.⁹⁰⁻⁹² Using the lower value, we can estimate the amount of Co metal in our sample to be at most $0.14/100 = 0.001$ g per gram of sample (0.1 wt%) which is far below the total amount of cobalt (1.3 wt%). Nevertheless, at low temperature, the super-paramagnetic behavior of the small particles dominates and the magnetization is one order of magnitude higher than at 300K (Figure 12). Thus, the Co metal content is not negligible. In addition, the thermal variation of the magnetic susceptibility as a function of temperature in ZFC/FC mode (Figure 13) are very similar to that found in the literature for Co NPs on various silica substrates.^{87, 89} In the case of **IS-800** and **IS-500-800**, irreversibility is pointed out below 200 and 150 K, respectively and the broad maximum of the ZFC curve indicates mean blocking temperatures (T_B) of ~47 and 40 K, respectively. **IS-650** does not show a clear bump in the ZFC curve but there is an irreversibility for $T < 250$ K. These behaviors are supported by the AC measurements (0.35 mT, 100 Hz), which evidenced a magnetic ordering for **IS-800** and **IS-500-800** around 34 and 29 K, respectively (Figure S8). **IS-650**, however, does not seem to exhibit such a behavior, suggesting that most of the Co NPs order at room temperature. Even though multiple parameters (shape anisotropy, dipolar interactions, etc.) can influence the magnetic behavior of Co NPs, our results indicate the formation of very small amounts of Co NPs in the annealed samples. These NPs have probably an average size of less than 4 nm and their size distribution is pretty broad. The presence of Co NPs hinders the magnetic signal of paramagnetic Co_2P .

We thus tried to purify our samples by washing them with hydrochloric acid. Indeed, Co will dissolve in HCl in contrast to Co_2P . Thus, **IS-500-800** was stirred in a refluxing solution of HCl (2M) for 15 h to remove any possible cobalt impurities. The sample was denoted as **IS-500-800bis**. The latter was further treated with refluxing HCl (2M) for 15 more hours to afford the sample **IS-500-800ter**.

We then measured the magnetic properties of samples treated with HCl. We compared the magnetization of the samples in emu/g of the total mass of the samples (*i.e.* silica matrix + NPs). The

results are presented in Figure 14. The magnetization *vs* field curves at room temperature and at 2 K indicate clearly a decrease of the magnetization as a function of the acid washing, the behavior of **IS-500-800ter** tending to that expected for Co_2P . Accordingly, the irreversibility of the ZFC-FC curves vanished with almost no super-paramagnetic component for the sample washed twice, as also proved by the AC susceptibility measurements (Figure S9).

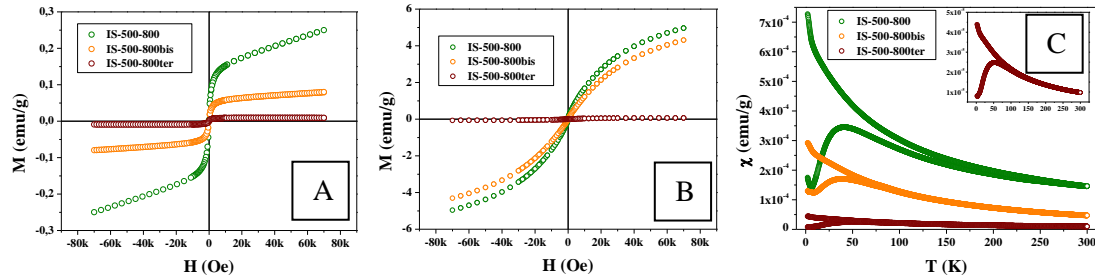


Figure 14. A) Magnetization as a function of the applied field at room temperature, B) Magnetization as a function of the applied field at 2 K, and C) Magnetic susceptibility as a function of temperature, for **IS-500-800**, **IS-500-800bis** and **IS-500-800ter** (inset: **IS-500-800ter**).

The magnetic data support the hypothesis that Co or Co oxides formed in the samples, since they are soluble in HCl_{aq} . **IS-500-800ter** is apparently not totally exempt of Co impurities, but the expected paramagnetism prevails. It is particularly supported by the linear $M(H)$ curve at 2 K, which is typical of Co_2P . AC measurements are fully consistent with a lowering of the amount of ferromagnetic phase with acid treatment (Figure S9). The ordering temperature is lowered and the out phase signal tends to vanish. This suggests that the magnetic arrangement at low temperature also tends to disappear.

To confirm the presence of NPs in the pores after acid washing of **IS-500-800**, we prepared 30-40 nm-thin slices of **IS-500-800** (Figure S5), **IS-500-800bis** (Figure S6) and **IS-500-800ter** (Figure S7) embedded in a resin, to examine thin sample fragments by TEM (see experimental). From these pictures, we noticed a clear decrease of the quantity of NPs after washing with HCl, especially the disappearance of NPs with sizes > 15 nm. Moreover, after washing twice for 15 h, it appears that less NPs could be detected, even in the pores. This difficulty could arise from contrast problem to distinguish small NPs superimposed to the image of structured mesoporous silica network. We then focused TEM investigation on the intermediate sample **IS-500-800bis** in which NPs were partially visible. To be able to detect the presence of NPs inside the porous matrix, we have used here the scanning (STEM) mode with the images acquired by a high angle annular dark field (HAADF) detector, which is a Z-contrast mode and thus the contrast between NPs and silica is higher than in the classical TEM mode.

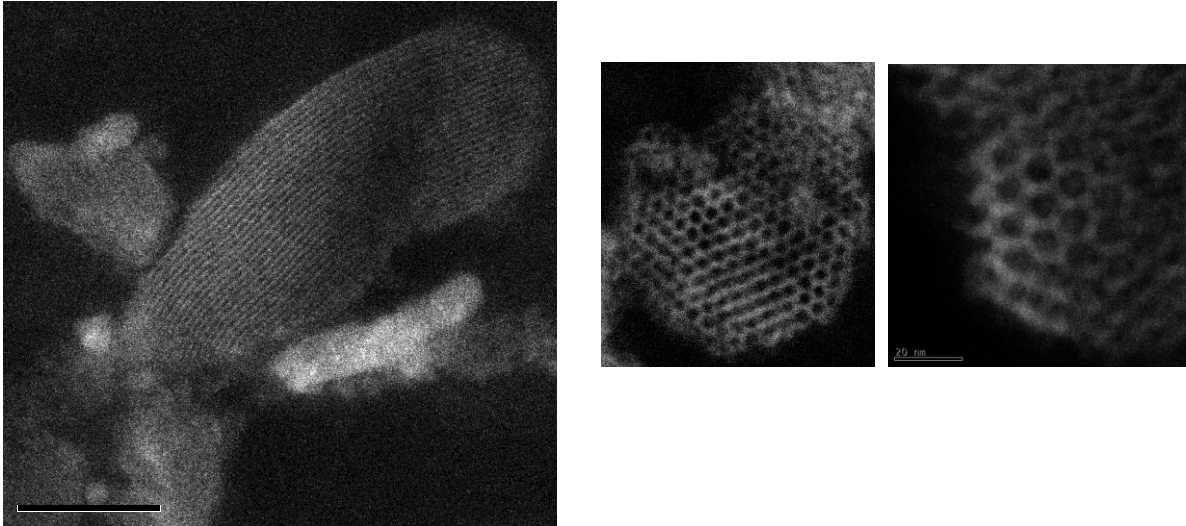


Figure 15. STEM-HAADF images from different objects observed on the ultramicrotomy cut **IS-500-800bis** sample.

Typical STEM-HAADF images taken on some **IS-500-800bis** fragments obtained by cutting the initial specimen by ultramicrotomy are presented in Figure 15. A high long range ordering in the porous structure can be observed in both directions of the hexagonal structure. However, the nanoparticles are not visible in these 2D images. Nevertheless, as illustrated in Figure 16, one can easily observe by EDX analysis the corresponding Co and P edges which demonstrates the presence of nanoparticles inside the SBA-15 matrix after acid leaching.

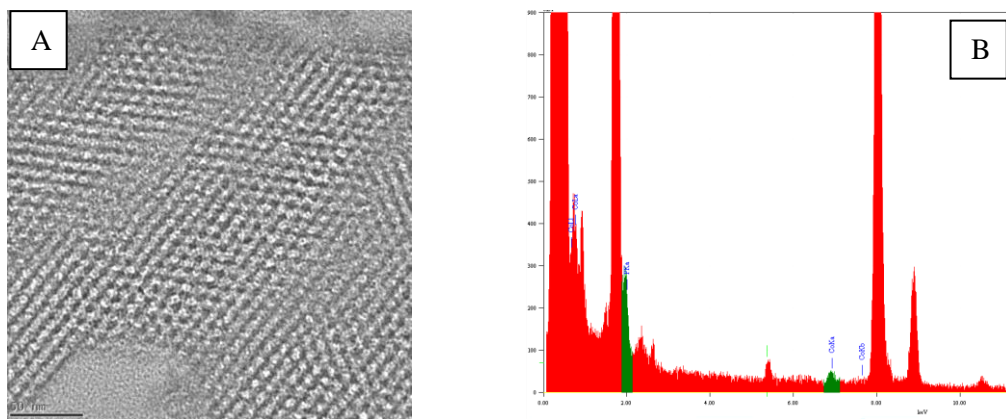


Figure 16. EDX analysis of one of the typical SBA-15 aggregate: A) TEM image and B) corresponding EDX spectrum recorded on the K edges of the phosphorus and cobalt.

To verify that NPs are really inside the pores, we additionally carried out a 3D analysis by electron tomography on one of **IS-500-800bis** slices as detailed in the Experimental part. The results are presented in Figure 17.

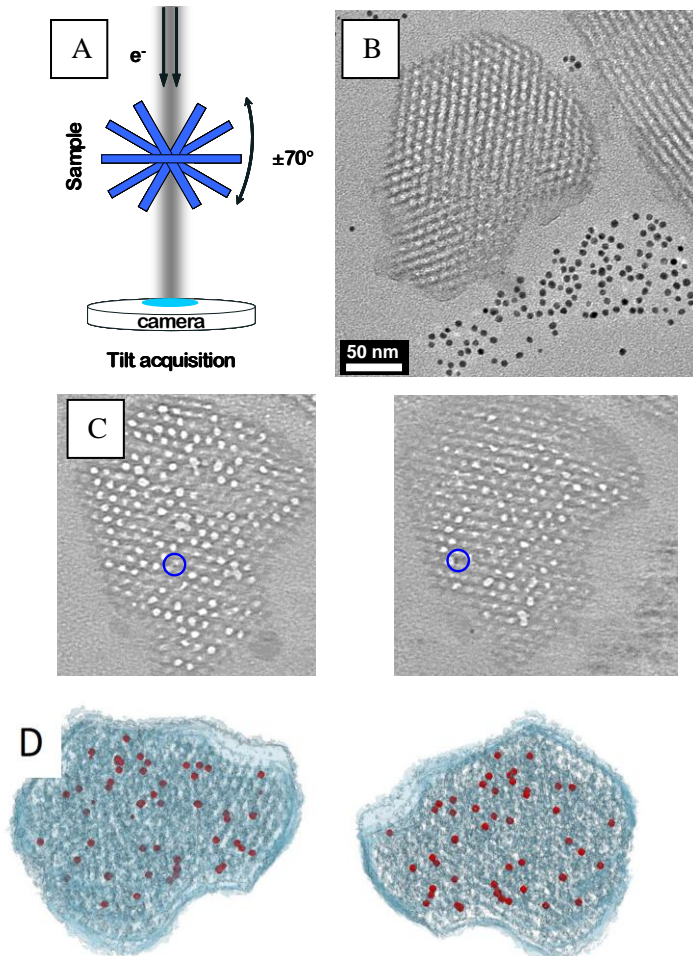


Figure 17. 3D analysis by electron tomography of **IS-500-800bis** fragments: A) Schematic representation of the tilt series acquisition process; B) TEM image at 0° tilt from the tilt series; C) Representative slices extracted from the reconstruction volume parallel to the surface of the cutting section. To better illustrate their localization, some of the nanoparticles that are present in the chosen slices are encircled (same scale bars as image B); D) 3D image of the analyzed fragment, illustrating the localization of NPs inside the porous matrix.

Our observations clearly demonstrate that small Co-P NPs of few nanometers are present in the pores of SBA-15. It is thus possible to "purify" the samples to retain cobalt phosphide NPs, the presence of minor amounts of cobalt metal (or oxide) being monitored by precise magnetic measurements.

5. Conclusion

We investigated the elaboration of supported cobalt phosphide NPs via wet impregnation of an organometallic cluster in the pores of SBA-15 mesoporous silica. Metal phosphine clusters are interesting source of metal phosphides with well-defined stoichiometry provided that their decomposition is controlled. We studied the effect of temperature on the decomposition of the cluster to Co_2P NPs in mesoporous silica. We achieved loadings up to 12.6 wt% of cluster, without damaging the silica matrix. The microstructural characteristics of the SBA-15 silica supporting the NPs were thoroughly determined using N_2 sorption manometry, powder X-ray diffraction and electron

microscopy. Regarding the thermal behavior of the cluster, interaction with the silica substrate and/or confinement in pores modify significantly the reactivity compared to our previous results on bulk cobalt clusters.⁶¹ In particular, our results show that it is difficult to avoid partial formation of cobalt metal. Upon thermal activation at 650 °C, Co₂P NPs were obtained outside the pores and almost no NPs could be observed in the pores. At 800 °C, Co₂P NPs could be obtained both inside and outside the pores. An intermediate treatment with a stage at 500°C seems to favor the population of small particles inside the pores. In all samples, the presence of ferromagnetic and super-paramagnetic cobalt NPs was pointed out by magnetic measurements. This technique appears to be essential to fully characterize any analogous system of supported non-oxide or non-metal NPs. We show also that the magnetic impurities formed can be washed away with an HCl solution. The NPs formed outside the pores seem to desorb from the surface under stirring in HCl, thus leaving only small NPs in the pores. The presence of small NPs inside the pores was efficiently demonstrated by STEM observations and 3D tomography. This result is important in view of further evaluation of the catalytic activity of such system for instance. Indeed catalytic activity of metal phosphide NPs could be biased by the presence of metal NPs if not identified by appropriate techniques.

Acknowledgements

We are grateful to the Région Alsace (PhD grant to P. Buchwalter), the Centre National de la Recherche Scientifique and the Ministère de la Recherche for support. We also acknowledge support of the ci-FRC of Strasbourg. We thank Dris Ihiawakrim, IPCMS Strasbourg, France, and Loïc Vidal, IS2M Mulhouse, France, for the transmission electron microscopy and Laure Michelin, IS2M Mulhouse, France, for XRF analyses.

6. References

1. C. N. R. Rao, H. S. S. Ramakrishna Matte, R. Voggu and A. Govindaraj, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 5089-5120.
2. C. N. R. Rao, S. R. C. Vivekchand, K. Biswas and A. Govindaraj, *Dalton Transactions*, 2007, 3728-3749.
3. J. M. Thomas and R. Raja, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, **689**, 4110-4124.
4. M. Stratakis and H. Garcia, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 4469-4506.
5. S. L. Brock and K. Senevirathne, *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**, 1552-1559.
6. S. L. Brock, S. C. Perera and K. L. Stamm, *Chemistry – A European Journal*, 2004, **10**, 3364-3371.
7. S. Ohta and H. Onmayashiki, *Physica B: Condensed Matter*, 1998, **253**, 193-202.
8. W. Wong-Ng, W. Y. Ching, Y.-N. Xu, J. A. Kaduk, I. Shirovani and L. Swartzendruber, *Physical Review B*, 2003, **67**, 144523-144531.
9. O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Nature*, 2002, **415**, 150-152.
10. J. Jiang and S. M. Kauzlarich, *Chemistry of Materials*, 2005, **18**, 435-441.
11. W. T. Masselink, F. Hatami, G. Mussler and L. Schrottke, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2001, **4**, 497-501.
12. Y. Cui and C. M. Lieber, *Science*, 2001, **291**, 851-853.
13. S. Xu, J. Ziegler and T. Nann, *Journal Of Materials Chemistry*, 2008, **18**, 2653-2656.
14. D. C. S. Souza, V. Pralong, A. J. Jacobson and L. F. Nazar, *Science*, 2002, **296**, 2012-2015.
15. M.-P. Bichat, J.-L. Pascal, F. Gillot and F. Favier, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 6761-6771.
16. F. Gillot, S. Boyanov, L. Dupont, M. L. Doublet, M. Morcrette, L. Monconduit and J. M. Tarascon, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 6327-6337.
17. H. T. Kuo, T. S. Chan, N. C. Bagkar, G. Q. Liu, R. S. Liu, C. H. Shen, D. S. Shy, X. K. Xing and J. M. Chen, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**, 8017-8023.
18. W. Peng, L. Jiao, Q. Huan, L. Li, J. Yang, Q. Zhao, Q. Wang, H. Du, G. Liu, Y. Si, Y. Wang and H. Yuan, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **511**, 198-201.
19. S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao and Y.-K. Lee, *Catalysis Today*, 2009, **143**, 94-107.
20. S. T. Oyama, *Journal of Catalysis*, 2003, **216**, 343-352.
21. H. Y. Zhao, D. Li, P. Bui and S. T. Oyama, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **391**, 305-310.
22. P. Yang, Z. Jiang, P. Ying and C. Li, *Journal of Catalysis*, 2008, **253**, 66-73.
23. C. A. McAuliffe and W. Levason, *Elsevier, Amsterdam*, 1979.
24. B. Aronsson, T. Lundstrom and S. Rundqvist, *Borides, Silicides and Phosphides*, 1965.

25. S. Carencu, D. Portehault, C. Boissière, N. Mézailles and C. Sanchez, *Chemical Reviews*, 2013.
26. G. Yunle, G. Fan, Q. Yitai, Z. Huagui and Y. Ziping, *Materials Research Bulletin*, 2002, **37**, 1101-1105.
27. X. F. Qian, Y. Xie, Y. T. Qian, X. M. Zhang, W. Z. Wang and L. Yang, *Materials Science and Engineering: B*, 1997, **49**, 135-137.
28. Y. Xie, H. L. Su, X. F. Qian, X. M. Liu and Y. T. Qian, *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **149**, 88-91.
29. H. L. Su, Y. Xie, B. Li, X. M. Liu and Y. T. Qian, *Solid State Ionics*, 1999, **122**, 157-160.
30. X. F. Qian, X. M. Zhang, C. Wang, W. Z. Wang and Y. T. Qian, *Materials Research Bulletin*, 1998, **33**, 669-672.
31. J. Liu, X. Chen, M. Shao, C. An, W. Yu and Y. Qian, *Journal of Crystal Growth*, 2003, **252**, 297-301.
32. S. Liu, X. Liu, L. Xu, Y. Qian and X. Ma, *Journal of Crystal Growth*, 2007, **304**, 430-434.
33. H. Hou, Q. Yang, C. Tan, G. Ji, B. Gu and Y. Xie, *Chemistry Letters*, 2004, **33**, 1272-1273.
34. S. C. Perera, P. S. Fodor, G. M. Tsoi, L. E. Wenger and S. L. Brock, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 4034-4038.
35. S. C. Perera, G. Tsoi, L. E. Wenger and S. L. Brock, *Journal Of The American Chemical Society*, 2003, **125**, 13960-13961.
36. J. Park, B. Koo, Y. Hwang, C. Bae, K. An, J.-G. Park, H. M. Park and T. Hyeon, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 2282-2285.
37. J. Park, B. Koo, K. Y. Yoon, Y. Hwang, M. Kang, J.-G. Park and T. Hyeon, *Journal Of The American Chemical Society*, 2005, **127**, 8433-8440.
38. D.-H. Ha, L. M. Moreau, C. R. Bealing, H. Zhang, R. G. Hennig and R. D. Robinson, *Journal Of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 11498-11510.
39. R.-K. Chiang and R.-T. Chiang, *Inorganic Chemistry*, 2006, **46**, 369-371.
40. A. E. Henkes, Y. Vasquez and R. E. Schaak, *Journal Of The American Chemical Society*, 2007, **129**, 1896-1897.
41. A. E. Henkes and R. E. Schaak, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 671-677.
42. A. E. Henkes and R. E. Schaak, *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 4234-4242.
43. J. Wang, Q. Yang, Z. Zhang and S. Sun, *Chemistry – A European Journal*, 2010, **16**, 7916-7924.
44. A. Corma, *Chemical Reviews*, 1997, **97**, 2373-2420.
45. R. Prins and M. Bussell, *Catal Lett*, 2012, **142**, 1413-1436.
46. V. Zuzaniuk and R. Prins, *Journal of Catalysis*, 2003, **219**, 85-96.
47. D. C. Phillips, S. J. Sawhill, R. Self and M. E. Bussell, *Journal of Catalysis*, 2002, **207**, 266-273.

48. S. J. Sawhill, D. C. Phillips and M. E. Bussell, *Journal of Catalysis*, 2003, **215**, 208-219.
49. P. Clark, W. Li and S. T. Oyama, *Journal of Catalysis*, 2001, **200**, 140-147.
50. X. Wang, P. Clark and S. T. Oyama, *Journal of Catalysis*, 2002, **208**, 321-331.
51. C. M. Lukehart, S. B. Milne and S. R. Stock, *Chemistry of Materials*, 1998, **10**, 903-908.
52. B. Chaudret, *Comptes Rendus Physique*, 2005, **6**, 117-131.
53. O. A. Nikonova, M. Capron, G. Fang, J. Faye, A.-S. Mamede, L. Jalowiecki-Duhamel, F. Dumeignil and G. A. Seisenbaeva, *Journal of Catalysis*, 2011, **279**, 310-318.
54. D. S. Shephard, T. Maschmeyer, G. Sankar, J. M. Thomas, D. Ozkaya, B. F. G. Johnson, R. Raja, R. D. Oldroyd and R. G. Bell, *Chemistry – A European Journal*, 1998, **4**, 1214-1224.
55. R. Raja, S. Hermans, D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, G. Sankar, S. Bromley and J. Meurig Thomas, *Chemical Communications*, 1999, **0**, 1571-1572.
56. S. Hermans, R. Raja, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, G. Sankar and D. Gleeson, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, **40**, 1211-1215.
57. J. M. Thomas, R. Raja, B. F. G. Johnson, T. J. O'Connell, G. Sankar and T. Khimyak, *Chemical Communications*, 2003, 1126-1127.
58. R. D. Adams, E. M. Boswell, B. Captain, A. B. Hungria, P. A. Midgley, R. Raja and J. M. Thomas, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 8182-8185.
59. F. Schweyer-Tihay, P. Braunstein, C. Estournès, J. L. Guille, B. Lebeau, J. L. Paillaud, M. Richard-Plouet and J. Rosé, *Chemistry of Materials*, 2002, **15**, 57-62.
60. S. Grosshans-Vièles, P. Croizat, J. L. Paillaud, P. Braunstein, O. Ersen, J. Rosé, B. Lebeau, P. Rabu and C. Estournès, *J Clust Sci*, 2008, **19**, 73-88.
61. P. Buchwalter, J. Rosé, B. Lebeau, P. Rabu, P. Braunstein and J.-L. Paillaud, *Inorganica Chimica Acta*, accepted.
62. P. Chini, V. Albano and S. Martinengo, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1969, **16**, 471-477.
63. C. Moreno, M. J. Macazaga, M. L. Marcos, J. González-Velasco and S. Delgado, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1993, **452**, 185-192.
64. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548-552.
65. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Journal Of The American Chemical Society*, 1998, **120**, 6024-6036.
66. C. Evain, *Programme U-FIT*, Institut des Matériaux de Nantes, France.
67. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal Of The American Chemical Society*, 1938, **60**, 309-319.
68. J. C. P. Broekhoff and J. H. de Boer, *Journal of Catalysis*, 1968, **10**, 377-390.
69. A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre and F. Di Renzo, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **27**, 297-308.

70. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo and F. Fajula, *Langmuir*, 2001, **17**, 8328-8335.
71. J. R. Kremer, D. N. Mastrorade and J. R. McIntosh, *J. Struct. Biol.*, 1996, **116**, 71.
72. R. Gordon, R. Bender and G. Herman, *J. Theor. Biol.*, 1970, **29**.
73. C. Messaoudi, T. Boudier, C. O. S. Sorzano and S. Marco, *BMC Bioinf.*, 2003, **8**.
74. H. Hou, Q. Peng, S. Zhang, Q. Guo and Y. Xie, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, **2005**, 2625-2630.
75. E. Ye, S.-Y. Zhang, S. H. Lim, M. Bosman, Z. Zhang, K. Y. Win and M.-Y. Han, *Chemistry – A European Journal*, 2011, **17**, 5982-5988.
76. C. Li and W. K. Leong, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **328**, 29-33.
77. K. Muthukumar, I. Opahle, J. Shen, H. O. Jeschke and R. Valentí, *Physical Review B*, 2011, **84**, 205442.
78. L. Guzzi, A. Beck, A. Horváth and D. Horváth, *Topics in Catalysis*, 2002, **19**, 157-163.
79. H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk and M. Jaroniec, *Chemical Communications*, 2001, **0**, 349-350.
80. J. B. Forsyth, C. Wilkinson, S. Paster and B. M. Wanklyn, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1989, **1**, 169.
81. J. B. Forsyth, C. Wilkinson, S. Paster and B. M. Wanklyn, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1988, **21**, 2005-2011.
82. M. Ghosh, E. V. Sampathkumaran and C. N. R. Rao, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 2348-2352.
83. P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thota and J. Kumar, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, **20**, 015218.
84. J. R. Singer, *Physical Review*, 1956, **104**, 929-932.
85. Y. Ichiyanagi and S. Yamada, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2813-2816.
86. M. Ławecka, A. Ślawska-Waniewska, K. Racka, M. Leonowicz, I. Dzhardimalieva, A. S. Rozenberg and A. D. Pomogailo, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **369**, 244-246.
87. T. Haeiwa, K. Segawa and K. Konishi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **310**, e809-e811.
88. V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord and J. Nogues, *Nature*, 2003, **423**, 850-853.
89. C. de Julián Fernández, G. Mattei, C. Sangregorio, C. Battaglin, D. Gatteschi and P. Mazzoldi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, **272–276**, **Supplement**, E1235-E1236.
90. J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto and A. Fert, *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**, 14571-14574.
91. V. Russier, C. Petit, J. Legrand and M. P. Pileni, *Physical Review B*, 2000, **62**, 3910-3916.
92. M. Nishikawa, E. Kita, T. Esaka and A. Tasaki, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1993, 303.

Supporting Information

PXRD data

Table S1. hkl indexes, experimental 2θ values and refined 2θ and dhkl values of all samples deduced from the powder XRD patterns.

| sample | hkl | 2θ obs. ^a | 2θ calc. ^b | $\Delta 2\theta$ ^c | d calc. ^d |
|---|-----|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| Un-impregnated SBA-15 ^e | 100 | 0.935 | 0.909 | -0.026 | 97 |
| | 110 | 1.570 | 1.575 | 0.005 | 56 |
| | 200 | 1.810 | 1.819 | 0.009 | 49 |
| SBA-15-650 | 100 | 0.992 | 0.966 | -0.026 | 91 |
| | 110 | 1.670 | 1.672 | 0.002 | 53 |
| | 200 | 1.920 | 1.931 | 0.011 | 46 |
| SBA-15-500-800 | 100 | 1.009 | 0.991 | -0.018 | 89 |
| | 110 | 1.710 | 1.717 | 0.007 | 51 |
| | 200 | 1.980 | 1.983 | 0.003 | 45 |
| SBA-15-800 | 100 | 1.060 | 1.042 | -0.018 | 85 |
| | 110 | 1.810 | 1.805 | -0.005 | 49 |
| | 200 | 2.070 | 2.084 | 0.014 | 43 |
| SBA-15 used for impregnation ^e | 100 | 0.924 | 0.888 | -0.036 | 99 |
| | 110 | 1.536 | 1.538 | 0.002 | 57 |
| | 200 | 1.760 | 1.776 | 0.016 | 50 |
| IS-0 | 100 | 0.930 | 0.906 | -0.024 | 97 |
| | 110 | 1.570 | 1.570 | 0.000 | 56 |
| | 200 | 1.800 | 1.812 | 0.012 | 49 |
| IS-650 | 100 | 0.980 | 0.943 | -0.037 | 94 |
| | 110 | 1.630 | 1.633 | 0.003 | 54 |
| | 200 | 1.870 | 1.886 | 0.016 | 47 |
| IS-800 | 100 | 1.030 | 0.991 | -0.039 | 89 |
| | 110 | 1.720 | 1.717 | -0.003 | 51 |
| | 200 | 1.960 | 1.982 | 0.022 | 45 |
| IS-500-800 | 100 | 1.020 | 0.978 | -0.042 | 90 |
| | 110 | 1.690 | 1.695 | 0.005 | 52 |
| | 200 | 1.940 | 1.957 | 0.017 | 45 |

^a observed data

^b refined for a hexagonal lattice

^c calculated as (2θ obs. - 2θ calc.)

^d calculated from 2θ calc.

^e SBA15 used for blank and for impregnation originated from different batches.

N₂ sorption measurements

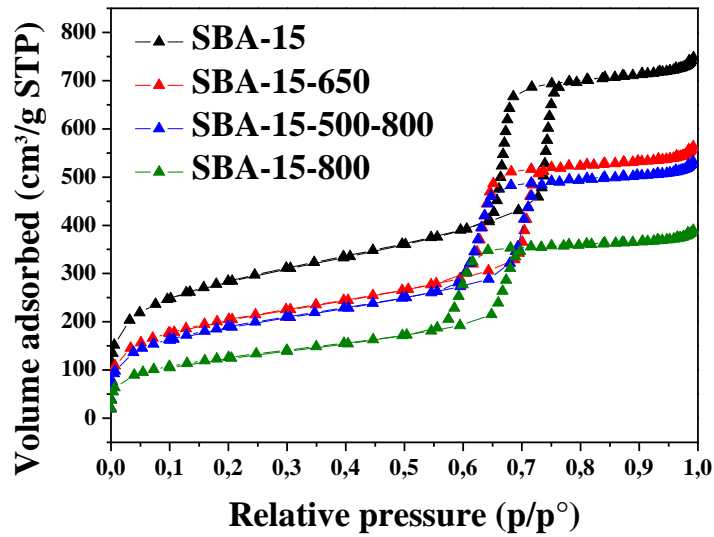


Figure S1. N₂ adsorption-desorption isotherms for **SBA-15** silica (after calcination of the template at 500 °C); the silica heated at 650 °C (2 °C/min) in H₂/N₂, **SBA-15-650**; the silica heated at 800 °C (2 °C/min) in H₂/N₂ with a stage at 500 °C (2 h) **SBA-15-500-800**; the silica heated directly at 800 °C (2 °C/min) in H₂/N₂, **SBA-15-800**.

Table S2: Pore characteristic values deduced from N₂ sorption measurements for unloaded SBA-15 annealed at different temperatures.

| Physical parameters | Surface Area ^a (m ² /g) | Mesopore Area ^b (m ² /g) | Micropore Area ^c (m ² /g) | Pore volume ^d (cm ³ /g) | Pore width ^e (nm) (BJH) | Pore width ^e (nm) (BdB) |
|---------------------|---|--|---|---|------------------------------------|------------------------------------|
| SBA-15 | 1026 | 635 | 391 | 1.09 | 5.6 | 7.9 |
| SBA-15-650 | 740 | 492 | 248 | 0.82 | 5.1 | 7.1 |
| SBA-15-500-800 | 685 | 476 | 209 | 0.77 | 5.1 | 7.0 |
| SBA-15-800 | 459 | 355 | 104 | 0.56 | 5.0 | 6.5 |

^a BET total specific surface area

^b mesopore specific surface area

^c t-plot micropore specific surface area

^d total pore volume

^e pore width calculated from the desorption branch

Electron Microscopy

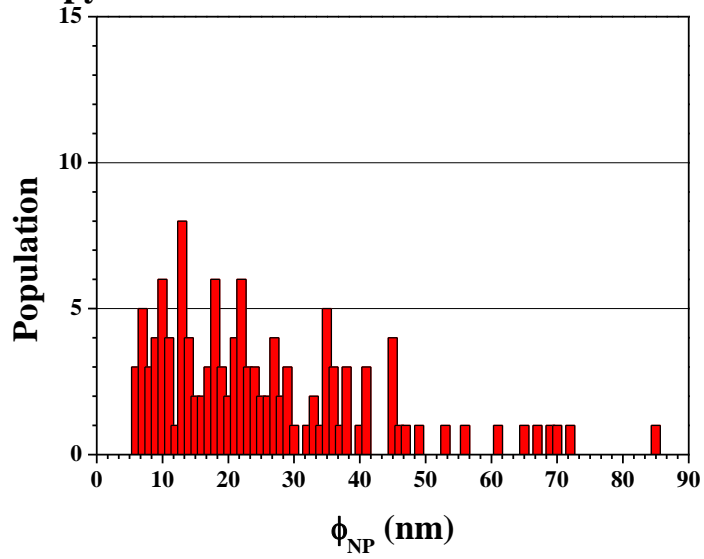


Figure S2. Distribution of the NPs size in sample IS-650.

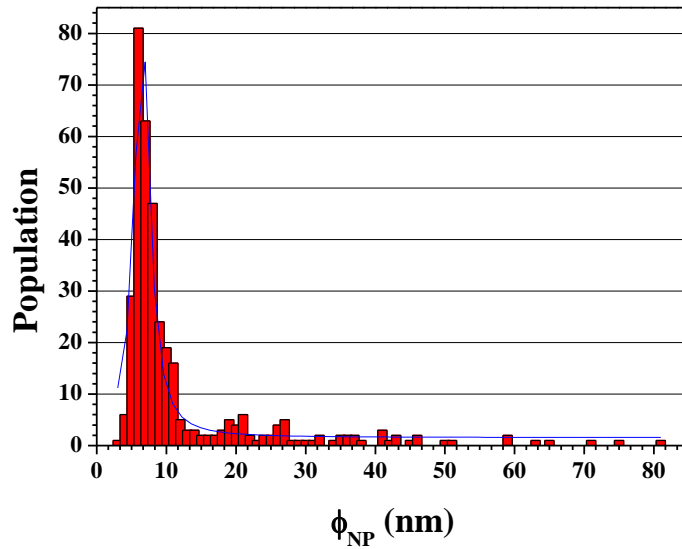


Figure S3. Distribution of the NPs size in sample IS-800.

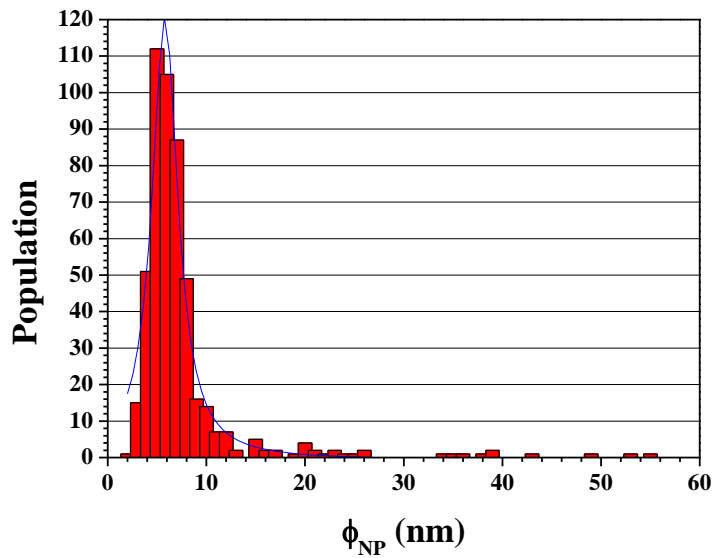


Figure S4. Distribution of the NPs size in sample IS-500-800.

To confirm the presence of NPs in the pores after acid leaching of the sample **IS-500-800**, we prepared 30-40 nm-thick slices of IS-500-800 (Figure S5), IS-500-800bis (Figure S6) and IS-500-800ter (Figure S7) embedded in a resin, to examine thin sample fragments by TEM. From those pictures, we noticed a clear decrease in the quantity of NPs after washing with HCl, especially the disappearance of NPs with sizes > 15 nm. Moreover, after washing twice for 15 h, it appears that less NPs could be detected, even in the pores.

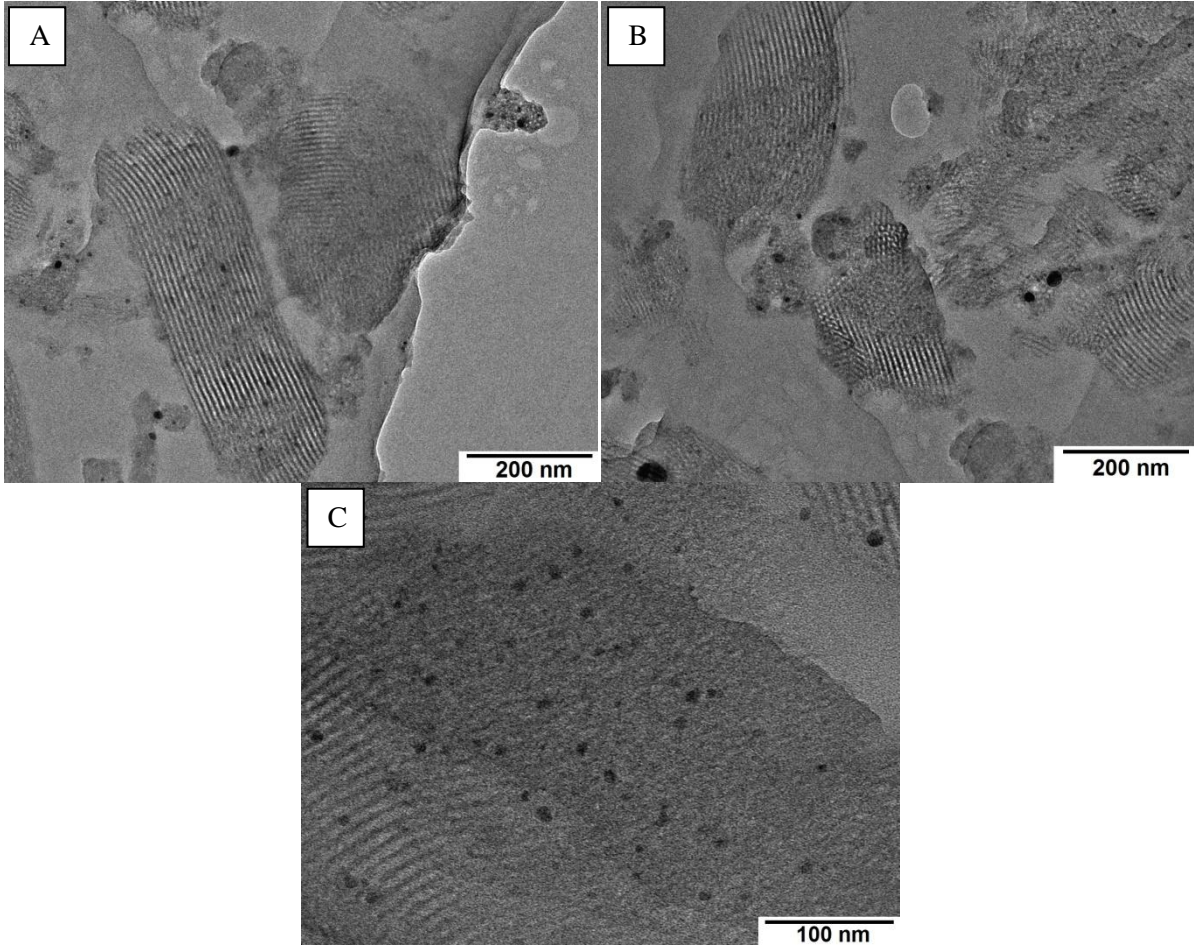
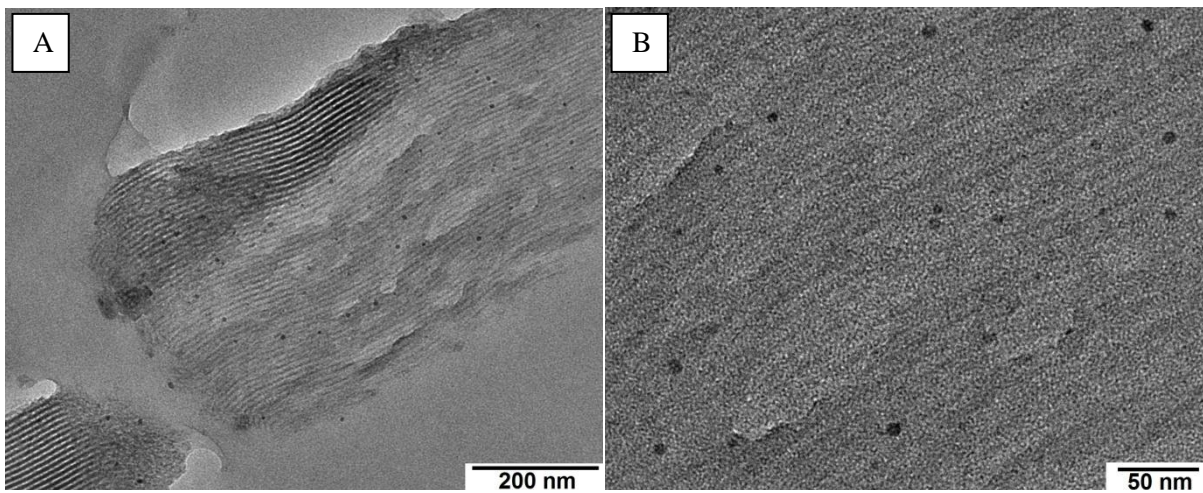


Figure S5. TEM images of 30-40-nm thin slices of **IS-500-800**.



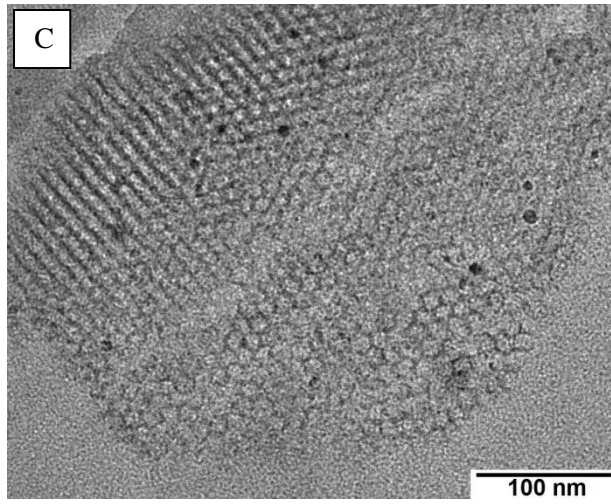


Figure S6. TEM images of 30-40-nm thin slices of **IS-500-800bis**.

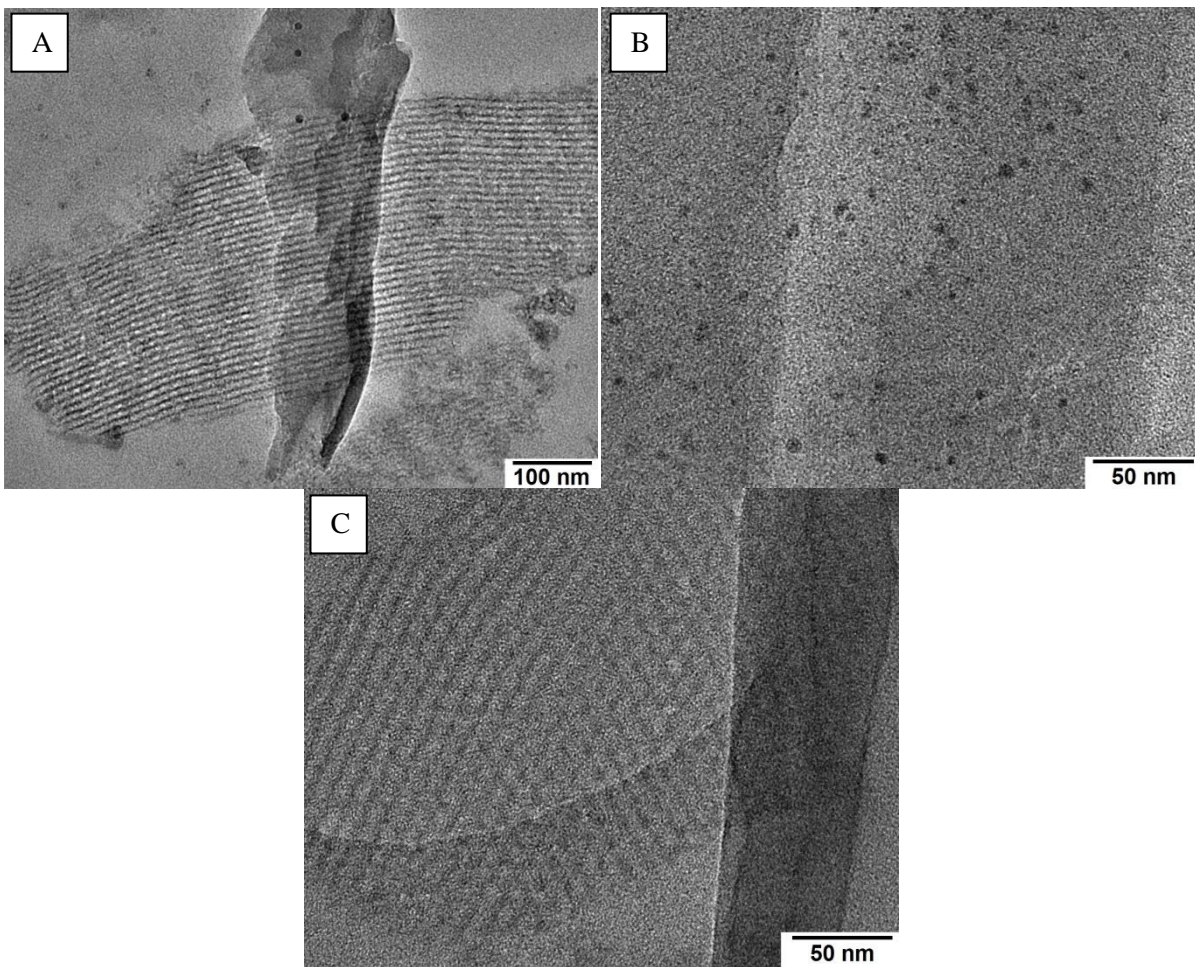


Figure S7. TEM images of 30-40-nm thin slices of **IS-500-800ter**.

Magnetic Measurements

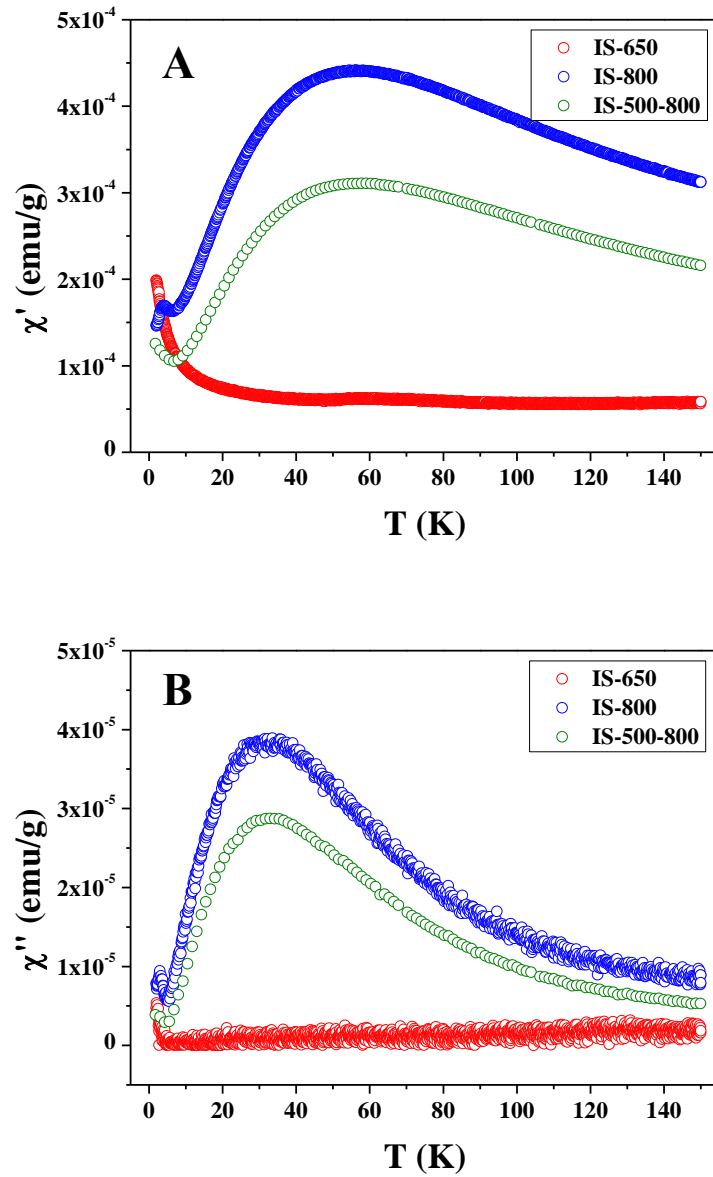


Figure S8. AC susceptibility as a function of the temperature for **IS-650**, **IS-800** and **IS-500-800**; A) real part χ' and B) imaginary part χ''

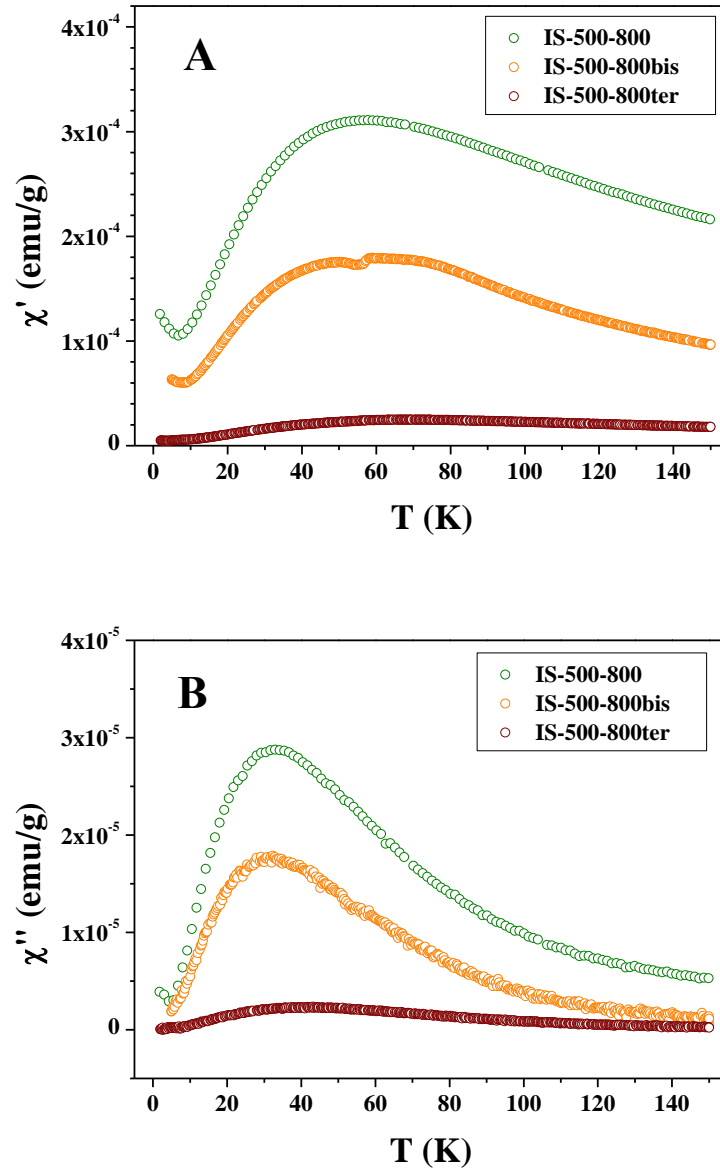


Figure S9. A) χ' and B) χ'' as a function of the temperature for IS-500-800, IS-500-800bis and IS-500-800ter

4. Conclusion

Une synthèse de NPs de phosphure de cobalt Co_2P au sein de SMO de type SBA-15 à partir du cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$ a pu être mise au point. L'étude menée lors du chapitre précédent nous a servi de base de comparaison. Nous y avons vu qu'une atmosphère neutre ne permettait pas de former de Co_2P pur à partir du cluster **1**, et les traitements thermiques sur la silice imprégnée de cluster **1** sous argon le confirment: nous n'avons pu observer aucune NP, malgré les tentatives de dissolution de la silice par l'acide fluorhydrique.

Une atmosphère réductrice (H_2/N_2 , 5/95%) est donc apparue être nécessaire, encore une fois. Dans de telles conditions, nous avons pu obtenir des NPs de Co_2P dans les pores (et à la surface externe) de la SBA-15 à 800 °C. De plus, l'ajout d'un palier intermédiaire à 500 °C dans le programme du traitement thermique a permis d'obtenir des échantillons de meilleure qualité: plus de NPs dans les pores, moins de NPs à l'extérieur.

Nous avons ensuite fait des essais de transfert d'échelle pour préparer des échantillons à tester en catalyse hétérogène. Nous avons donc repris les meilleures conditions obtenues, à savoir une montée en température de 2 °C/min, un palier intermédiaire à 500 °C et une température maximale de 800 °C, sous une atmosphère de H_2/N_2 (5/95%). Malheureusement, il s'avère que lorsque la quantité de poudre traitée en une seule fois au four est trop importante, Co_2P ne se forme pas seul, et on observe aussi des NPs de cobalt métallique. L'inhomogénéité dans l'échantillon lors du traitement thermique est probablement la raison pour laquelle on ne forme quasiment pas de NPs dans les pores, et seulement des grandes NPs à la surface externe. De plus, les résultats de manométrie d'adsorption/désorption d'azote suggèrent un possible vidage partiel des pores lors du traitement thermique par rapport à la silice imprégnée.

Enfin, nous avons préparé des échantillons en quantités moindres, toujours dans les mêmes conditions, mais qui conservent les propriétés des échantillons contenant des NPs de Co_2P dans les pores (publication). Ils ont été comparés à des échantillons traités directement à 650 et 800 °C, sans palier intermédiaire. Les trois échantillons contiennent des NPs de phosphure de cobalt Co_2P . Nous avons pu constater que 650 °C semble être une température trop faible pour former des NPs dans les pores de la SBA-15. Ainsi, seules quelques grandes NPs ont pu être observées à la surface externe. En revanche, les échantillons traités à 800 °C, avec ou sans palier intermédiaire à 500 °C, présentent deux populations de NPs: des petites dans les pores, et des grandes hors des pores. Une étude du comportement magnétique de ces trois échantillons a révélé la présence d'espèces ferromagnétiques que nous n'avions pas pu détecter par d'autres méthodes d'analyse. L'hypothèse la plus probable est la formation de cobalt métallique partiellement oxydé. Des lavages à l'acide chlorhydrique concentré réduisent considérablement la quantité de ces espèces magnétiques, mais les NPs de phosphure sont également drainées lors du processus. Si la phase des NPs externes est connue grâce à la diffraction de rayons X, celle des petites NPs dans les pores n'est pas aussi aisée à identifier. C'est pourquoi, grâce à

la tomographie 3D, nous sommes parvenus à observer de très petites NPs dans les pores de la silice, qui contiennent à la fois du phosphore et du cobalt, autrement dit du Co_2P .

Références bibliographiques

- ¹ F. Schweyer-Tihay, thèse ULP, **2002**.
- ² F. Schweyer-Tihay, P. Braunstein, C. Estournès, J.L. Guille, B. Lebeau, J.-L. Paillaud, M. Richard-Plouet, J. Rosé, *Chem. Mater.* **2002**, *15*, 57–62.
- ³ a) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552; b) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- ⁴ a) D. Roberto, E. Cariati, R. Psaro, R. Ugo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 109–114; b) L. Huang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *112*, 69–83; c) L. Guzzi, A. Beck, A. Horvath, D. Horvath, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 157–163.
- ⁵ H.J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* **2001**, 349–350.
- ⁶ P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1918**, *26*, 98–100.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur la synthèse de nanoparticules de phosphure de cobalt dans les pores de matrices mésoporeuses organisées. Nous avons préalablement étudié le comportement des précurseurs en l'absence de support, afin de connaître *a priori* l'influence de divers paramètres de traitement thermique. Ces précurseurs sont des clusters organométalliques contenant quatre centres métalliques à bas degré d'oxydation, des ligands carbonyles et un ou deux ligands phosphorés. Ils ont ensuite été incorporés dans les matrices par imprégnation, puis ils ont subi un traitement thermique sous atmosphère contrôlée.

Les clusters précurseurs employés pour préparer les particules de phosphures sont $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppa})]$ (**1**), $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2]$ (**2**) et $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-dppa})_2]$ (**3**). En choisissant ces trois clusters, nous avons suivi l'influence de la composition initiale du cluster sur la phase finale obtenue. En particulier, le rapport Co/P est un paramètre majeur. Ainsi, les clusters **1** et **2** présentent un rapport Co/P de 2, et le cluster **3** un rapport de 1. Cela s'est traduit par la formation de phosphates, de mélanges phosphates/oxydes ou de phosphures de rapport similaire. Les clusters **1** et **2** ont formé des mélanges $[\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2]$, $[\text{Co}_2\text{P} + \text{Co} + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2]$ ou Co_2P pur, tandis que le cluster **3** a mené à des mélanges de phosphates, de phosphates/phosphures ou de phosphures: $[\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)]$, $[\text{Co}_2\text{P} + \text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)]$ ou $[\text{Co}_2\text{P} + \text{CoP}]$.

L'atmosphère utilisée lors du traitement thermique a également été décisive, puisque nous avons pu observer que l'air ou N_2 ne permettent d'obtenir que des oxydes ou des phosphates, tandis que He offre un mélange de plusieurs phases (cobalt métallique, phosphates de cobalt, phosphure de cobalt). Seul le mélange gazeux légèrement réducteur H_2/N_2 (5/95%) a permis d'éviter toute forme d'oxydation. Dans ces conditions, les phosphures Co_2P et CoP ont pu être préparés. Enfin, nous avons trouvé les températures minimales requises pour former de telles phases avec une bonne cristallinité.

Les conditions de synthèse utilisées à ce stade permettent de contrôler la composition de la phase obtenue, mais pas la taille ou la polydispersité.

L'étape suivante consistait à incorporer les clusters moléculaires étudiés dans des matrices mésoporeuses organisées de type SBA-15, pour ajouter un degré de contrôle sur la taille des particules. Nous avons concentré nos efforts sur le cluster **1**, car il est synthétisable avec de bons rendements, en grande quantité, et il permet de former des particules de Co_2P pur. Dans ce cas, le rapport Co/P n'a donc pas été un paramètre variable. Le cluster a été incorporé par multi-imprégnations pour augmenter la quantité retenue à l'intérieur des pores. Divers paramètres ont été testés: l'atmosphère employée lors du traitement thermique, la quantité de produit traitée en une fois au four, et le programme de température utilisé.

L'utilisation de l'argon comme atmosphère neutre s'est avérée non concluante, puisque nous n'avons pas été capables d'observer de particules. En revanche, comme dans le cas des clusters en l'absence de support, une atmosphère légèrement réductrice (H_2/N_2 , 5/95%) s'est révélée efficace. En

effet, la phase phosphure de cobalt Co_2P a pu être identifiée. La température maximale a été fixée à $800\text{ }^\circ\text{C}$ pour s'assurer de la formation de NPs suffisamment cristallines pour être analysées. Un plateau intermédiaire à $500\text{ }^\circ\text{C}$ semble réduire la formation de NPs de grande taille présentes à la surface externe de la matrice.

Lorsque l'on augmente le volume d'échantillon à traiter en une seule fois dans le four, un résultat différent est obtenu. En effet, on n'observe plus de NPs dans les pores, et la population de NPs de grande taille augmente. De plus, Co_2P n'est plus la seule phase détectée: du cobalt métallique semble se former en quantités importantes. La cause de ce phénomène n'a pu être clairement identifiée, mais il apparaît en tout cas que la quantité traitée doit être limitée pour assurer la reproductibilité des résultats précédents.

Finalement, des mesures magnétiques nous ont permis de détecter des impuretés ferromagnétiques qu'il n'a pas été possible de mettre en évidence par d'autres techniques d'analyse. Il s'agit vraisemblablement de cobalt métallique partiellement oxydé. Des lavages à l'acide chlorhydrique concentré ont réduit la quantité de ces espèces ferromagnétiques et nous avons pu confirmer la présence de NPs de Co_2P de très petites tailles à l'intérieur des pores par cartographie chimique en microscopie électronique en transmission. De plus, ces lavages permettent de désorber complètement les particules de grandes tailles présentes à l'extérieur de la silice.

Nous avons pu constater en essayant de faire un transfert d'échelle que certains paramètres doivent être contrôlés avec précision pour assurer une reproductibilité. Il en a été de même lors de la tentative de reproduire à plus grande échelle la synthèse du phosphure bimétallique $\text{Pd}_x\text{Mo}_y\text{P}$ dans une silice mésoporeuse organisée de type SBA-15. En effet, la multi-imprégnation n'est pas une solution adaptée car le cluster précurseur semble ne pas supporter une exposition prolongée à la surface de la silice (voir Annexe 1).

Les résultats obtenus lors de ces travaux, largement pluridisciplinaires et expérimentaux, ont été parfois inattendus et parfois inexplicables. Si nos observations apportent quelques pistes quant à la compréhension de certains phénomènes, il serait intéressant d'étudier les mécanismes mis en jeu lors de la formation de NPs à partir des clusters organométalliques. De même, les interactions entre ces derniers et le support semblent jouer un rôle crucial. Connaître l'état des précurseurs adsorbés à la surface du support aiderait certainement à comprendre ces mécanismes.

Nous avons trouvé des conditions de synthèse pour des NPs de phosphures de cobalt confinées dans les pores de la silice mésoporeuse organisée SBA-15. Ces conditions peuvent sans doute être améliorées, en augmentant par exemple la quantité de précurseur imprégnée pour limiter la perte de matière lors des traitements à l'acide chlorhydrique, ou en trouvant un protocole d'imprégnation plus efficace. Enfin, nos échantillons mériteraient d'être testés en catalyse hétérogène, notamment en hydrodésoxygénation (HDO), car le phosphure de cobalt Co_2P semble être un bon candidat pour de telles applications.

Annexe 1:
Imprégnation de clusters bimétalliques
Pd-Mo dans la SBA-15
et essais de transfert d'échelle

Lors de ses travaux de thèse, Sarah Grosshans-Vières a synthétisé des nanoparticules (NPs) de phosphure de molybdène et de palladium dans les pores de la silice mésoporeuse SBA-15 à partir des clusters bimétalliques $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_2\text{-CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ (**A**, R = Et et **B**, R = Ph) (**Figure 1**)¹. Une nouvelle phase cristalline ternaire a ainsi été obtenue, isostructurale de Mo_3P , mais lacunaire.² La formule peut s'écrire $\text{Mo}_x\text{Pd}_y\text{P}$, où x est compris entre 1,7 et 1,8 et y entre 0,4 et 0,5.

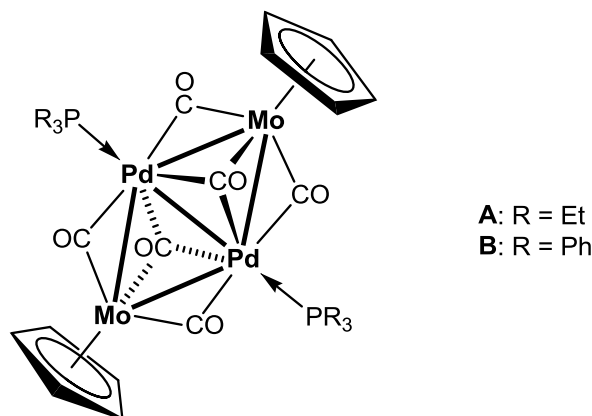


Figure 1. Structure des clusters **A** et **B**.

Pour poursuivre l'étude, et mettre en application ces matériaux hybrides en catalyse hétérogène, nous avons fait des expériences de transfert d'échelle. Nous avons donc essayé d'augmenter les quantités de produit obtenu après une synthèse.

Synthèse

Typiquement, dans les travaux précédents,² les échantillons étaient préparés comme suit: environ 1,00 g de matrice mésoporeuse est immergé dans 10 mL d'une solution saturée de cluster (~0,60 g, pour une concentration de ~60 g/L) en **A** ou **B** dans CH_2Cl_2 , puis agitée pendant 24 h à température ambiante. Le solide est ensuite récupéré par filtration, et rincé abondamment avec CH_2Cl_2 , jusqu'à ce que le filtrat soit incolore, puis séché sous vide pendant une nuit. Ainsi, 0,20 g de **A** ont pu être imprégnés dans 0,98 g de silice, et 0,20 g de **B** dans 1,04 g de silice.²

Nous avons décidé de multiplier la quantité par 10. Ainsi, nous avons imprégné 11,574 g de silice mésoporeuse SBA-15 avec 2,022 g de cluster **B**. Pour garder des conditions identiques à celles publiées précédemment, il aurait fallu préparer ~100 mL de solution saturée en cluster **B**, soit environ trois fois plus (près de 6 g) de cluster. Or une synthèse en grande quantité ne permet que de produire ~2 g de cluster, car il faut travailler sous atmosphère inerte.

Nous avons choisi l'option de la multi-imprégnation: nous avons préparé une solution de 120 mL (volume minimum pour immerger complètement la silice) de CH_2Cl_2 contenant 2,022 g de cluster,

quantité totale à imprégner. Ceci correspond à une concentration initiale de 16,9 g/L, ce qui est bien inférieur aux conditions utilisées précédemment. Pour imprégner la totalité du cluster, il a fallu 6 cycles d'imprégnation/rinçage identiques au mode opératoire utilisé précédemment. Il faut noter que le volume de solution à imprégner est constant d'un cycle à l'autre, alors que la quantité de cluster dissoute diminue. Cela a pour conséquence de diminuer la concentration, et donc la quantité à imprégner à chaque cycle.

La silice imprégnée a ensuite été traitée thermiquement pour obtenir des NPs dans les pores, sous H_2/N_2 (5/95%), à 900 °C, avec une rampe de 2 °C/min.

Caractérisations

Une fois la silice imprégnée, nous avons vérifié qu'elle avait conservé son ordre à longue distance par diffraction de rayons X aux bas angles. En effet, comme on peut le voir sur la **Figure 2**, les trois raies principales de la structure hexagonale en 2D typiques de la SBA-15 sont présentes. La position des raies avant et après imprégnation est identique, ce qui suggère que l'imprégnation laisse la structure de la silice intacte. En revanche, la silice calcinée présente un net décalage vers des valeurs de 2θ plus grandes. Cela se traduit par un rétrécissement du paramètre de maille, dû à la haute température atteinte pendant le traitement thermique (900 °C). Ce phénomène de contraction de la maille est déjà connu pour la SBA-15.³

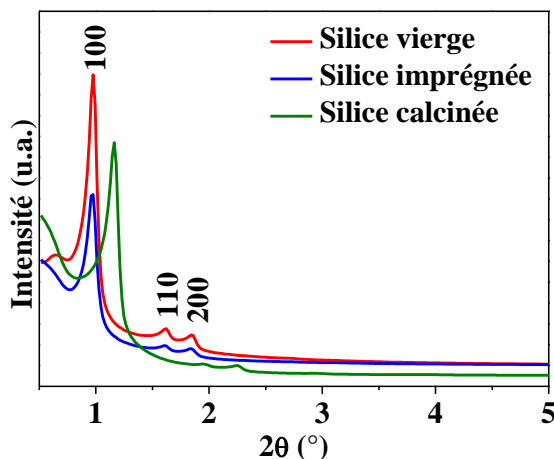


Figure 2. Diffractogramme de RX aux bas angles pour les échantillons de silice vierge, imprégnée et calcinée.

Les valeurs de d_{hk0} mesurées sur le diffractogramme de RX en **Figure 2** sont rassemblées dans le **Tableau 1**. Sont également présentées les valeurs affinées à l'aide du logiciel U-fit pour une maille primitive hexagonale. Le paramètre de maille a est calculé comme la moyenne des valeurs obtenues à partir de chaque d_{hk0} , selon les équations suivantes:

Pour une maille hexagonale, on a:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$$

Ce qui nous donne dans notre cas:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}; a = 2d_{110}; a = \frac{4}{\sqrt{3}} d_{200}$$

Tableau 1. Valeurs de d_{hkl} pour les échantillons de silice, ainsi que le paramètre de la maille affiné a .

| échantillon | hkl | 2θ obs. ^a | 2θ calc. ^b | Δ 2θ ^c | d calc. ^d | a ^e |
|------------------|-----|----------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|----------------|
| silice vierge | 100 | 0,980 | 0,936 | -0,045 | 94 | 109(1) |
| | 110 | 1,621 | 1,620 | -0,001 | 55 | |
| | 200 | 1,848 | 1,871 | 0,023 | 47 | |
| silice imprégnée | 100 | 0,970 | 0,925 | -0,045 | 96 | 110(1) |
| | 110 | 1,600 | 1,602 | 0,002 | 55 | |
| | 200 | 1,829 | 1,850 | 0,021 | 48 | |
| silice calcinée | 100 | 1,159 | 1,128 | -0,032 | 78 | 90(1) |
| | 110 | 1,950 | 1,953 | 0,003 | 45 | |
| | 200 | 2,242 | 2,255 | 0,013 | 39 | |

^a sur le diffractogramme RX

^b affiné avec U-fit pour une maille primitive hexagonale

^c calculé comme la différence entre 2θ obs. et 2θ calc.

^d calculé à partir de 2θ calc. en utilisant la loi de Bragg

^e paramètre de maille affiné (avec la déviation standard sur le dernier chiffre significatif)

La contraction du réseau est de l'ordre de 15% après calcination à 900 °C. Shin *et al.*³ ont constaté une réduction de 25% à 970 °C. De même, dans le Chapitre IV, nous avons observé ce phénomène de contraction à 800 °C.

Pour confirmer la présence d'espèces cristallines, ainsi que les phases formées, nous avons analysé par diffraction de rayons X les échantillons imprégnés et calcinés (**Figure 3**). La silice imprégnée ne présente pas *a priori* de raie de diffraction. La silice calcinée présente quelques raies, mais elles sont très mal résolues, probablement à cause de la petite taille des NPs. La phase cristalline principale détectée est Pd₃P (JCPDS-03-065-2415) de groupe d'espace *Pnma* (orthorhombique). Mais étant donné la qualité du diffractogramme, on ne peut pas exclure la présence de Pd cubique (JCPDS 00-001-1201), dont la seule raie visible (111) (intensité 100%) apparaîtrait à 40,4 °, au même endroit que la raie (031) (intensité 100%) de Pd₃P. De même, il est possible que MoP (JCPDS 04-003-1878) se soit aussi formé, car la raie la plus intense (101) peut être identifiée à 43,0 °, au même endroit que la raie (131) de Pd₃P (intensité 40%).

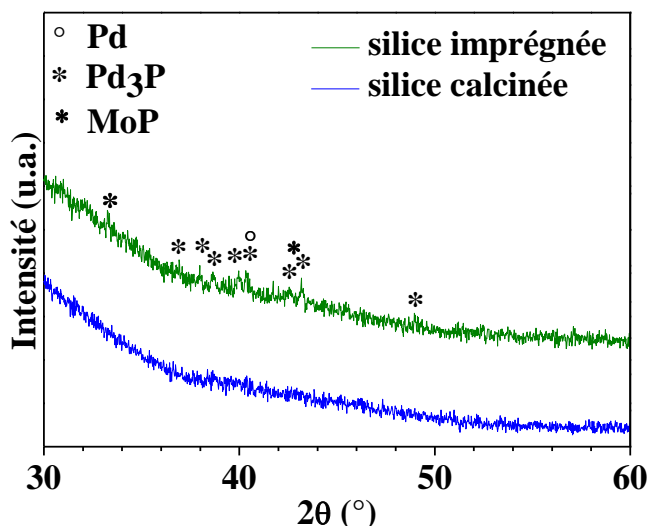


Figure 3. Diffractogramme de RX à grands angles pour les échantillons de silice imprégnée et calcinée.

Nous avons ensuite observé les échantillons par microscopie électronique à balayage en contraste de numéro atomique Z (électrons rétrodiffusés). Ainsi, plus les particules sont claires sur l'image, plus le numéro atomique moyen est élevé. On voit donc sur la **Figure 4.A** que des particules plus claires sont présentes dans l'échantillon calciné, avec des tailles de plusieurs centaines de nm. Un zoom sur une de ces particules est visible en **Figure 4.B**. Les analyses EDX sur chacune de ces images sont présentées dans le **Tableau 2**. La mesure sur une zone de $\sim 2000 \mu\text{m}^2$ indique que le phosphore, le molybdène et le palladium sont en quantités à peu près égales, en accord avec les rapports du cluster précurseur (P:Mo:Pd = 2:2:2). L'analyse EDX sur une particule plus claire révèle qu'il s'agit vraisemblablement de Pd_3P , comme observé en DRX, même si les valeurs mesurées par cette technique (voir **Tableau 2**) donnent un rapport molaire Pd/P légèrement supérieur à 4.

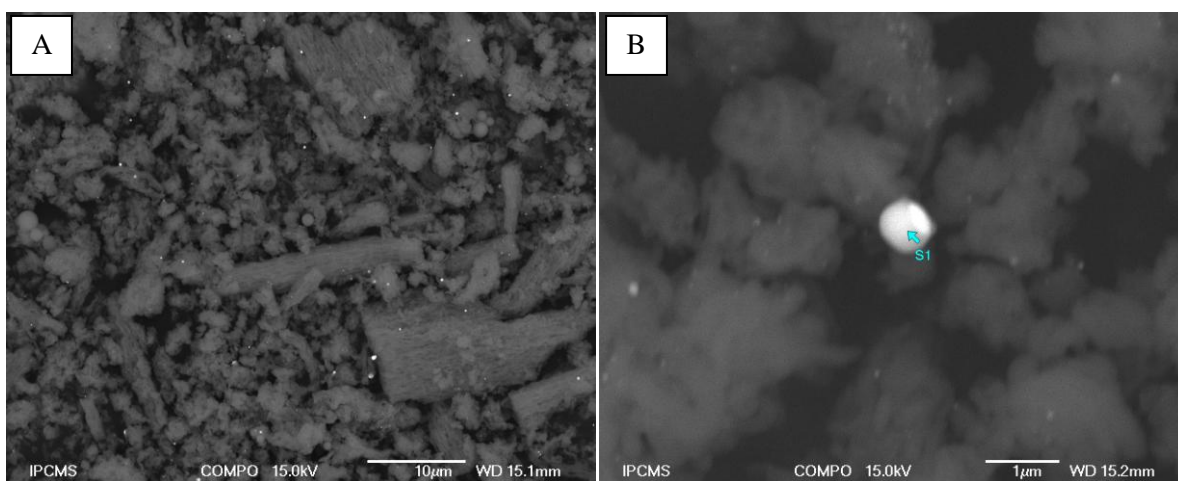


Figure 4. Clichés de MEB en contraste de numéro atomique Z de la silice calcinée.

Tableau 2. Composition chimique de la silice calcinée, mesurée par EDX.

| élément | % atomique | |
|---------|----------------------|------------------|
| | Figure 4.A global | Figure 4.B S1 |
| P -K | 2,82 | 15,05 |
| Si -K | 91,62 | 22,51 |
| Mo -L | 3,10 | 0,00 |
| Pd -L | 2,46 | 62,45 |

La microscopie électronique en transmission nous a permis de confirmer la présence de grosses particules de plusieurs dizaines de nm (**Figure 5.A**), ainsi que de révéler la présence de petites NPs présentes dans les pores (**Figure 5.B**).

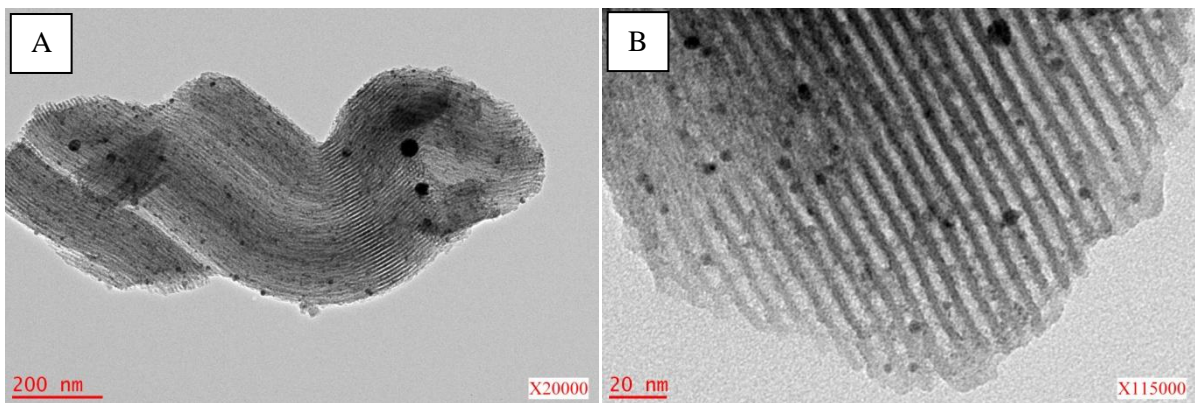


Figure 5. Images MET de la silice calcinée.

De plus, nous avons pu observer une NP de 8 nm de diamètre en haute résolution (**Figure 6**), et malgré la matrice de silice, il a été possible de voir les plans atomiques, et ainsi d'estimer la distance interréticulaire. Cette distance a pu être attribuée au plan (211) de la phase phosphure Pd₃P, confirmant la présence de cette phase à la fois dans les grosses particules (MEB + DRX), et dans les petites.

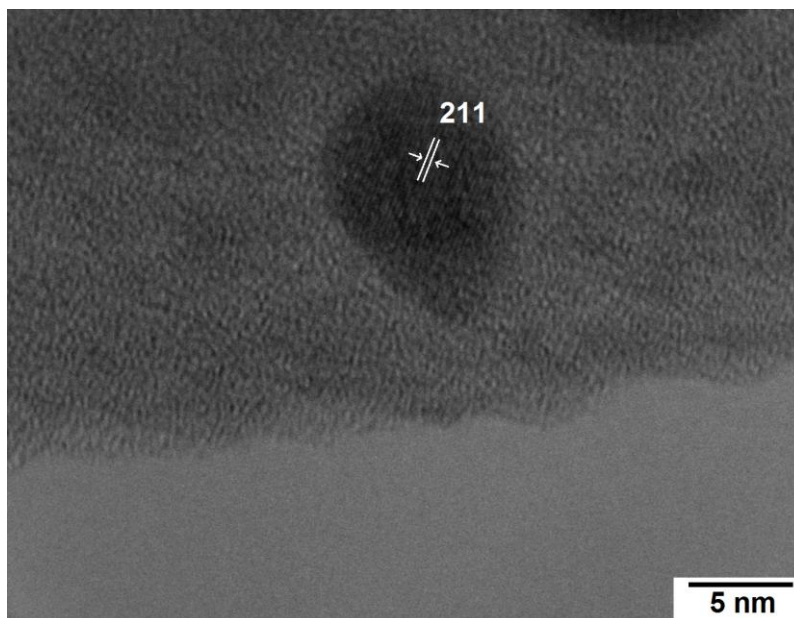


Figure 6. Cliché haute résolution d'une particule de la silice calcinée. La distance interréticulaire correspond au plan (211) de la phase Pd₃P.

Ainsi, la diffraction de rayons X et les microscopies électroniques montrent que l'on n'obtient pas la même phase phosphure ternaire lacunaire Mo_xPd_yP que dans les travaux précédents, mais plutôt des phosphures binaires Pd₃P et peut-être MoP, voire du Pd métallique.

Pour comprendre pourquoi nous n'avons pas obtenu la même phase, nous avons regardé plus en détail l'échantillon de silice imprégnée avant calcination. Nous avons déjà vu qu'aucune phase cristalline n'était détectée par diffraction des rayons X. Nous avons donc fait des observations en microscopie électronique. Les clichés MEB (**Figure 7.A**) rappellent fortement ce que nous avons pu voir pour la silice calcinée, à savoir des particules plus claires de plusieurs centaines de nm. L'analyse chimique par EDX montre que le phosphore, le molybdène et le palladium sont présents dans les mêmes proportions que dans le cluster (**Tableau 3**), et nous avons d'ailleurs constaté que ces proportions restent les mêmes après calcination à 900 °C. L'analyse chimique sur une particule de presque 1 µm de diamètre (**Figure 7.B**) indique une très forte concentration en Pd, mais très peu de P et de Mo. Cela suggère une fragmentation du cluster lors de l'adsorption, conduisant à la formation de Pd(0), ce qui expliquerait la ségrégation de phase observée après traitement thermique.

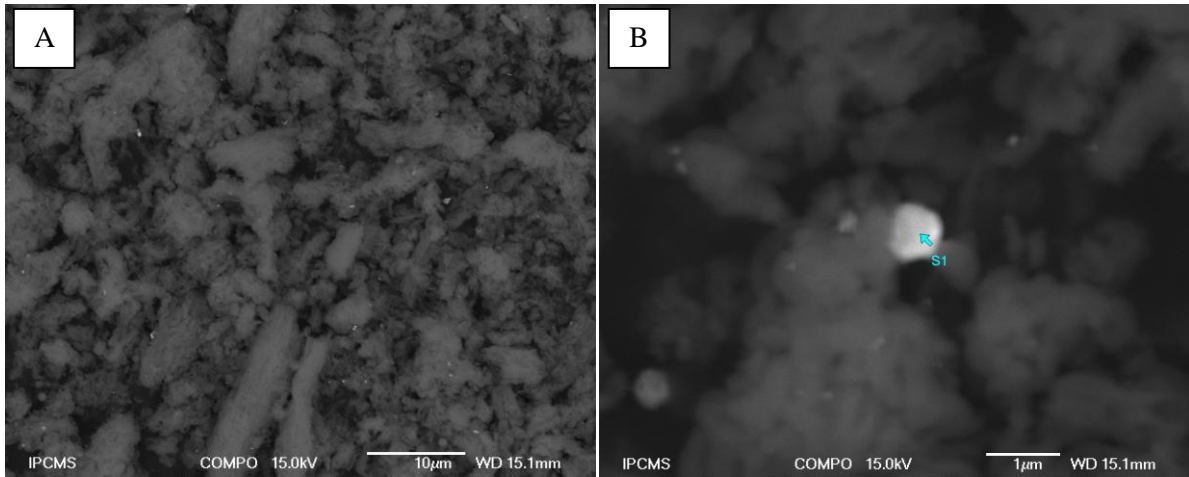


Figure 7. Clichés de MEB de la silice imprégnée.

Tableau 3. Composition chimique de la silice calcinée, mesurée par EDX.

| élément | % atomique | |
|---------|----------------------|------------------|
| | Figure 7.A global | Figure 7.B S1 |
| P -K | 2,65 | 2,83 |
| Si -K | 92,82 | 32,57 |
| Mo -L | 2,26 | 4,11 |
| Pd -L | 2,27 | 60,50 |

Les images MET confirment la présence d'agrégats dans les pores (**Figure 8.A**), mais de nombreux endroits semblent tout de même ne pas en contenir (**Figure 8.B**).

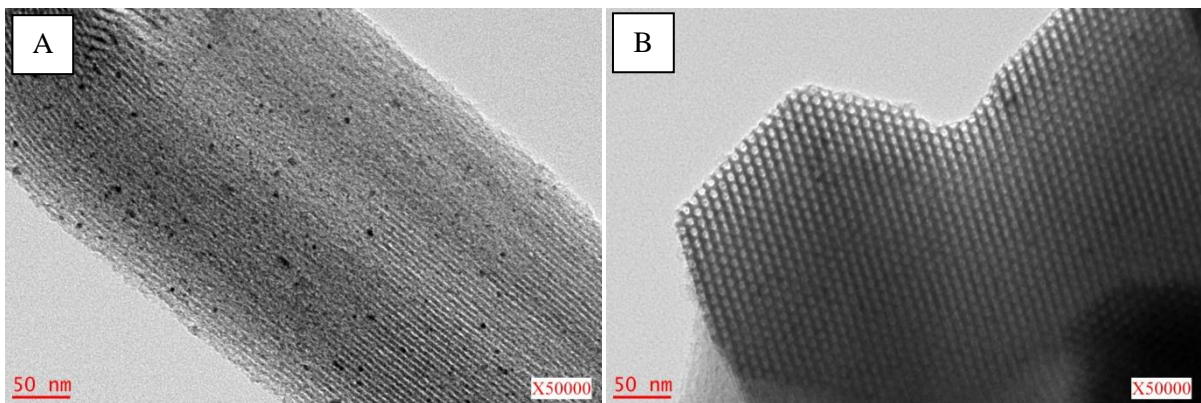


Figure 8. Images MET de la silice imprégnée.

Conclusion

Il semblerait que l'imprégnation du cluster $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_2\text{-CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ dans la silice mésoporeuse SBA-15 dans de telles conditions (plus faible concentration et multi-imprégnation) mène à une fragmentation de celui-ci, formant ainsi probablement des agrégats de Pd métallique. Le traitement thermique induirait ensuite une migration du phosphore vers ces agrégats pour former des particules de Pd_3P , ainsi qu'une meilleure cristallinité. L'évolution du molybdène est plus floue, dans la mesure où nous n'avons guère pu le détecter, à part en EDX. Il ne cristallise apparemment pas comme le palladium, et il s'oxyde probablement lors de l'adsorption.

Références bibliographiques

- ¹ a) R. Bender, P. Braunstein, J.-M. Jud, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3394–3407; b) P. Braunstein, R. Bender, J.-M. Jud, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 341–350.
- ² S. Grosshans-Vières, P. Croizat, J.-L. Paillaud, P. Braunstein, O. Ersen, J. Rosé, B. Lebeau, P. Rabu, C. Estournès, *J. Clust. Sci.* **2008**, 19, 73–88.
- ³ H.J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* **2001**, 349–350.

Annexe 2:
**Un nouveau cluster bimétallique
trinuélaire**

Au cours d'une réaction visant à synthétiser le cluster $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_2\text{-CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ (cluster **A**, **Figure 1**)¹ pour l'imprégner dans la silice SBA-15 (cf. Annexe 1), nous avons obtenu un composé inattendu (Cluster **B**, **Figure 1**): $[\text{Pd}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu_2:\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu_3\text{-CO})(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

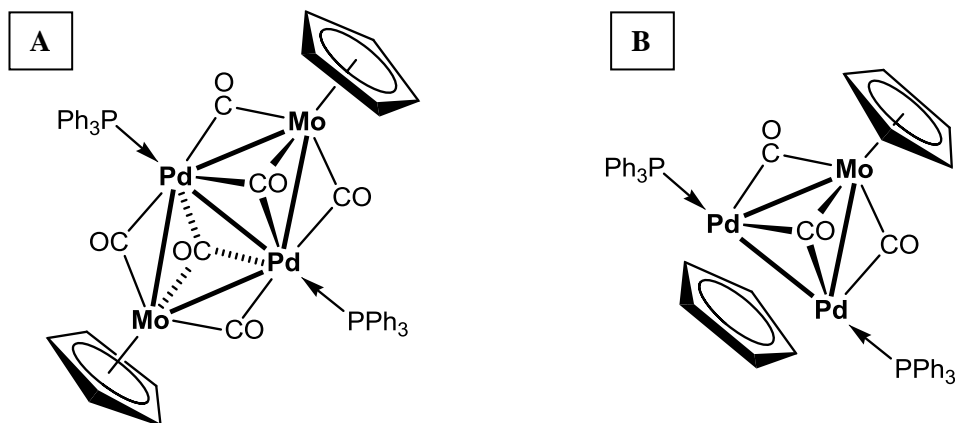


Figure 1. Structure des clusters **A** et **B**.

Des monocristaux du cluster **B** ont pu être obtenus par cristallisation (stratification dichlorométhane/pentane). Sa structure cristalline a ainsi pu être résolue (**Figure 2**). Il cristallise dans une maille orthorhombique ($a = 19,6105(15) \text{ \AA}$, $b = 35,015(3) \text{ \AA}$, $c = 14,4829(11) \text{ \AA}$, et $V = 9944,85 \text{ \AA}^3$, groupe d'espace $Pccn$). Ce cluster présente un cœur triangulaire composé de trois centres métalliques. Un groupe carbonyle est triplement pontant entre ces trois centres, et deux carbonyles pontent les liaisons Pd-Mo. Chaque palladium est lié à un ligand triphénylphosphine. Un ligand cyclopentadiényle est η^5 -coordonné au molybdène et un autre ligand Cp pontre la liaison Pd-Pd, en apportant formellement trois électrons, ce qui permet à chaque centre palladium d'atteindre un environnement électronique à 16 électrons.

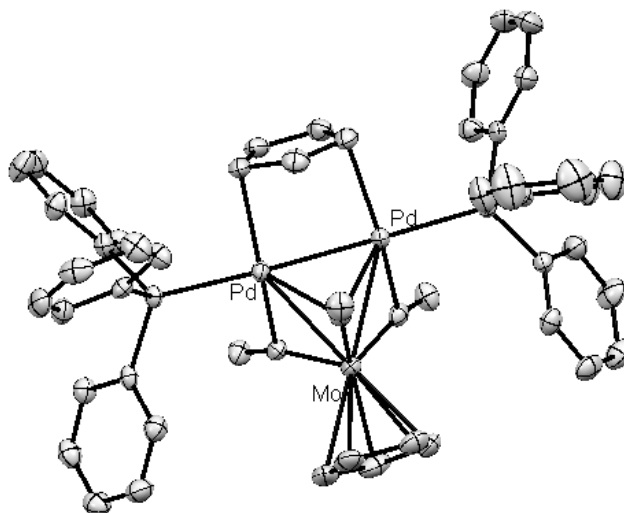


Figure 2. Structure du cluster **B** (représentation ORTEP, 50% de probabilités).

Ce mode de liaison pontant du ligand cyclopentadiényle, dont le comportement est similaire à un groupement allyl, est peu courant, mais a déjà été observé dans le cluster $[\text{Pd}_2(\text{PPr}^i_3)_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-Br})]$,² ou dans d'autres complexes dinucléaires de palladium découverts par Werner *et al.* il y a plusieurs années.³ Dans tous ces cas, le ligand $\mu\text{-Cp}$ ponte également une liaison Pd(I)-Pd(I).

Tentatives de reproduction de la synthèse

Pour pouvoir travailler dans de bonnes conditions avec un composé, il faut être capable de contrôler parfaitement sa synthèse.

Werner *et al.* n'ont pu obtenir la structure cristalline que du cluster Pd_2Mo avec les phosphines PEt_3 et PPr^i_3 au lieu de PPh_3 .⁴ C'est donc la première fois, à notre connaissance, que la structure de ce cluster est résolue.

A l'origine, les clusters $[\text{Pd}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu_3\text{-CO})(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}$) ont été obtenus par des réactions comprenant de nombreuses étapes, et faisant intervenir des réactifs délicats à manipuler. L'exemple pour $\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$ est donné en **Figure 3**. D'abord, $[\text{PdCl}_2(\text{PPr}^i_3)_2]$ réagit avec le tétrachloropalladate de sodium pour donner le complexe binucléaire $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{PPr}^i_3)_2]$.⁵ Celui-ci est ensuite mis à réagir avec de l'acétate d'argent, ce qui a pour effet de remplacer les Cl pontants par des acétates de méthyle pontants.⁶ En présence de cyclopentadiénylthallium, ce dernier donne deux équivalents du complexe mononucléaire $[\text{CpPd}(\text{PPr}^i_3)(\text{OCOMe})]$, qui est ensuite réduit par l'alliage $\text{NaK}_{2,8}$ en complexe binucléaire "sandwich" $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cp})_2(\text{PPr}^i_3)_2]$.^{3c} Un des ligands Cp pontants est alors substitué par un ligand acétate de tertio-butyle pontant, pour donner $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cp})(\mu\text{-$

$\text{OOCBu}^t)(\text{PPr}^i_3)_2$]. Enfin, la réaction avec un équivalent de l'anion molybdate $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ permet d'obtenir le cluster désiré: $[\text{Pd}_2\text{MoCp}(\mu\text{-Cp})(\text{CO})_3(\text{PPr}^i_3)_2]$.

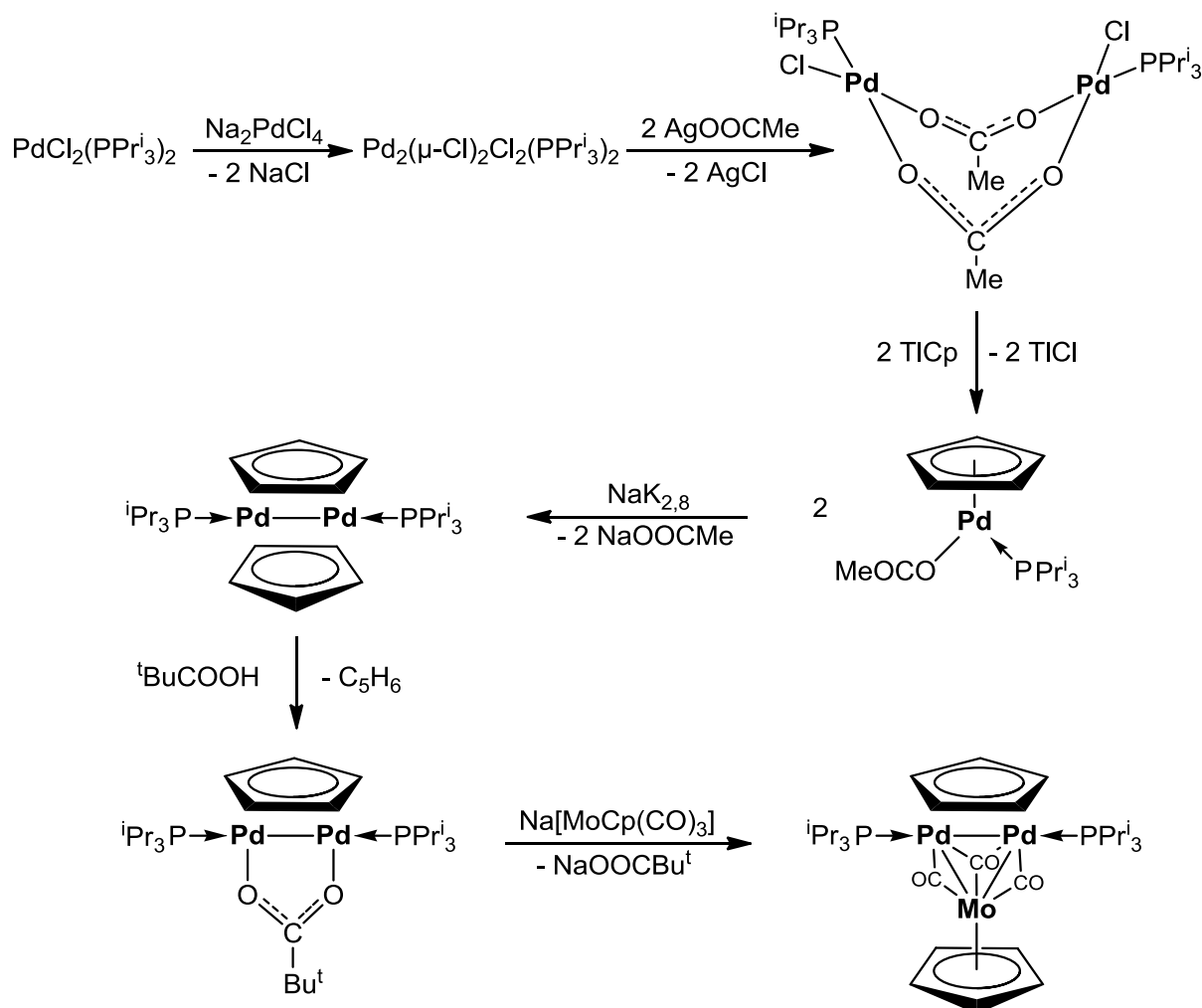


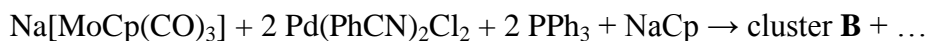
Figure 3. Synthèse du cluster $[\text{Pd}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu_2:\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu_3\text{-CO})(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PPr}^i_3)_2]$, comme décrite par Werner *et al.* en 1982.^{3c}

Dans notre cas, le cluster a été obtenu en quantités quasi-quantitatives lors de la réaction visant à préparer le cluster $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$. Malheureusement, il n'a pas été possible de trouver directement le(s) paramètre(s) ayant changé. Nous avons donc décidé de tester diverses conditions intuitivement, tout en gardant le contexte de la synthèse du cluster **A** (mêmes solvants, mêmes température et temps de réaction, mêmes précurseurs). Ainsi, ce dernier est obtenu par la réaction entre deux équivalents d'anion molybdate, un équivalent de complexe de palladium, et un équivalent de triphénylphosphine:



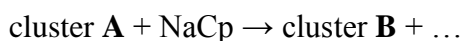
Le dinucléaire $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ est retiré par lavage au pentane, puis le cluster **A** est isolé par recristallisation (stratification dichlorométhane/pentane).¹

Nous avons alors d'abord essayé d'obtenir le cluster **B** en faisant réagir un équivalent de molybdate, deux équivalents de complexe de palladium, deux équivalents de phosphine, pour avoir la stœchiométrie du cluster désiré, ainsi qu'un équivalent de NaCp, qui est utilisé lors de la synthèse de l'anion molybdate, et qui aurait pu ne pas être lavé correctement après l'étape précédente:



Cependant, après précipitation et lavage au pentane, la poudre obtenue ne présente pas les bandes caractéristiques du cluster **B** en spectroscopie infrarouge.

Un second essai a été effectué, en partant cette fois directement du cluster **A**, et en le faisant réagir avec un équivalent de NaCp:



Après 3 h sous agitation, on récupère tout le cluster **A** de départ.

Conclusion

Nous n'avons pas été capables de reproduire les conditions dans lesquelles ce cluster a été obtenu. D'autres tentatives permettraient peut-être d'élucider le mystère. Quoi qu'il en soit, ce cluster est un bon candidat pour imprégnation dans une matrice mésoporeuse, puisqu'il présente un rapport Pd:Mo différent du cluster **A**. Il pourrait ainsi possiblement mener à une nouvelle phase de phosphore bimétallique, différente de celle obtenue dans nos travaux précédents.⁷

Références bibliographiques

-
- ¹ a) R. Bender, P. Braunstein, J.-M. Jud, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3394–3407; b) P. Braunstein, R. Bender, J.-M. Jud, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 341–350.
- ² A. Ducruix, H. Felkin, C. Pascard, G. K. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 615–616.
- ³ a) H. Werner, D. Tune, G. Parker, C. Krüger, D. J. Brauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1975**, 14, 185–186; b) H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.*, **1981**, 19, 155–182; c) H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 2905–2913.
- ⁴ a) H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 2914–2926; b) H. Werner, P. Thometzek, C. Krüger, H.-J. Kraus, *Chem. Ber.*, **1986**, 119, 2777–2795.
- ⁵ J. M. Jenkins, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 770–775.
- ⁶ J. Powell, T. Jack, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1039–1048.
- ⁷ S. Grosshans-Vières, P. Croizat, J.-L. Paillaud, P. Braunstein, O. Ersen, J. Rosé, B. Lebeau, P. Rabu, C. Estournès, *J. Clust. Sci.* **2008**, 19, 73–88.

Résumé

Les phosphures de métaux de transition nanométriques trouvent de nombreuses applications, notamment en catalyse hétérogène. Les silices mésoporeuses organisées (SMO) de type SBA-15, grâce à leurs paramètres physico-chimiques ajustables (surface spécifique, taille de pores, épaisseur de parois, etc.) et la reproductibilité de leurs synthèses, sont des supports de nanoparticules (NPs) de choix. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de synthétiser des NPs de phosphure de cobalt dans les pores de matrices de type SBA-15 à partir de clusters organométalliques comme uniques précurseurs. Dans une première partie, nous étudions le comportement de trois clusters contenant un ou plusieurs ligands phosphorés à haute température. Ceux-ci présentent des rapports Co/P différents, ce qui a un impact direct sur la phase phosphure obtenue après activation. Nous suivons également l'influence de l'atmosphère et de la température sur les phases formées lors du traitement thermique. Pour contrôler la taille et la polydispersité des NPs étudiées, nous avons imprégné le cluster précurseur $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NH}(\text{PPh}_2)_2)]$ dans des SMO de type SBA-15. L'atmosphère et la température choisies pour le traitement thermique influent sur la phase obtenue, comme précédemment, mais les conditions ne sont pas identiques. De plus, des phases parasites ferromagnétiques sont formées et des lavages à l'acide chlorhydrique concentré sont nécessaires pour s'en affranchir. Enfin, la préparation de grandes quantités de produit (transfert d'échelle) requiert l'utilisation d'un volume contrôlé lors du traitement thermique, pour assurer une homogénéité dans l'échantillon.

Mots-clés: clusters organométalliques, silice mésoporeuse organisée, imprégnation, traitement thermique, nanoparticules, phosphures de cobalt, magnétisme.

Abstract

Nanosized transition metal phosphides find applications in various fields, including heterogeneous catalysis. Ordered mesoporous silica (OMS) such as SBA-15 are supports of choice for nanoparticles (NPs), since they feature adjustable microstructural parameters (specific surface area, pore size, wall thickness, etc.) and reproducible synthesis conditions. In this context, the goal of this PhD work is to synthesize cobalt phosphide NPs within the pores of SBA-15-type OMS, starting from organometallic clusters as single-source precursors. First, we study the behavior of three organometallic clusters bearing one or more phosphine-based ligands at high temperatures. Depending on the initial Co/P ratio, those clusters afford different phosphide phases. We also monitored the influence of the atmosphere and the temperature during the thermal treatment on the phases obtained. To control size and polydispersity of the NPs, we impregnated the cluster precursor $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NH}(\text{PPh}_2)_2)]$ in SBA-15-type OMS. As in the previous case, atmosphere and temperature influence the obtained phase, but the conditions are different. Moreover, ferromagnetic impurities are formed and it is necessary to wash the samples with concentrated hydrochloric acid to remove them. Finally, larger quantities of product can be prepared (scale-up) but the volume of sample thermally treated at once needs to be controlled precisely to ensure homogeneity of the final product.

Keywords: organometallic clusters, ordered mesoporous silica, impregnation, thermal treatment, nanoparticles, cobalt phosphides, magnetism.
