



HAL
open science

Elaboration de borures et phosphures métalliques : synthèse de nanomatériaux en sels fondus et réactivité de surface

Tsou Hsi Camille Chan Chang

► **To cite this version:**

Tsou Hsi Camille Chan Chang. Elaboration de borures et phosphures métalliques: synthèse de nanomatériaux en sels fondus et réactivité de surface. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066213 . tel-02320971

HAL Id: tel-02320971

<https://theses.hal.science/tel-02320971v1>

Submitted on 20 Oct 2019

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397 - Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Elaboration de borures et phosphures métalliques : synthèse de nanomatériaux en sels fondus et réactivité de surface

Par Tsou-Hsi-Camille CHAN CHANG

Thèse de doctorat de Chimie des Matériaux

Dirigée par David Portehault, Sophie Carencó et Clément Sanchez.

Présentée et soutenue publiquement le 18 octobre 2017

Devant un jury composé de :

Pr. Fabien DELPECH	Professeur de l'Université Toulouse III	Rapporteur
Dr. Houria KABBOUR	Chargée de Recherche CNRS	Rapporteuse
Pr. Christophe PETIT	Professeur, de l'Université Paris VI	Examinateur
Dr. Catherine SANTINI	Directrice de Recherche CNRS	Examinatrice
Dr. Asma TOUGERTI	Directeur de Recherche CNRS	Examinatrice
Dr. Eric LAFONTAINE	Responsable de domaine scientifique DGA	Examinateur
Dr. Sophie CARENCO	Chargée de Recherche CNRS	Co-directrice de thèse
Dr. David PORTEHAULT	Chargé de Recherche CNRS	Co-directeur de thèse
Pr. Clément SANCHEZ	Professeur au Collège de France	Directeur de thèse

Sommaire

Sommaire	1
Abréviations	4
Introduction générale.....	5
Chapitre 1	11
Bibliographie.....	11
I) Les borures métalliques à l'échelle nanométrique	14
1) Les composés de borures métalliques amorphes	14
2) Les composés de borures métalliques cristallins	17
II) Les composés phosphorés à l'échelle nanométrique.....	20
1) Les phosphures métalliques	20
2) La trioctylphosphine	21
3) Les allotropes du phosphore	22
III) Les borophosphures métalliques.....	26
Conclusion.....	27
Bibliographie.....	28
Chapitre 2 :	37
Synthèse de borures métalliques en sels fondus.....	37
I) Les synthèses en sels fondus	40
1) Les différentes avancées des synthèses en sels fondus : voie « classique »	40
2) Le dispositif expérimental pour la « voie classique ».....	41
II) Vers une nouvelle synthèse des borures de nickel	42
1) Mode opératoire	42
2) Effet de la température.....	44
3) Effet de la stœchiométrie	50
4) Effet du sel	59
5) Contrôle de la taille	65
III) Extension de la réaction d'incorporation du bore à l'échelle nanométrique à différents borures métalliques	69
1) Les borures de palladium	69
2) Les borures de nickel-cobalt	72
Conclusion.....	74
Bibliographie.....	75
Chapitre 3 :	81
Les nanoparticules de borures de nickel en tant que catalyseurs	81
I) L'hydrodésoxygénation : une réaction d'intérêt sociétal	84
1) Importance des énergies renouvelables	84
2) La réaction d'hydrodésoxygénation.....	85
3) Les catalyseurs métalliques utilisés	85
II) Etude <i>in situ</i> de l'impact de la température et la pression sur les nanoparticules de Ni ₄ B ₃	86
III) Etude de la réactivité des borures de nickel en conditions réductrices.....	90
1) But de cette étude.....	90
2) Résultats.....	91
IV) Résultats obtenus en hydrodésoxygénation (HDO).....	93
1) Conditions expérimentales.....	93
2) Hydrodésoxygénation sur les borures de cobalt de taille nanométrique.....	95

3) Etude <i>post mortem</i> des catalyseurs	98
4) Discussion	103
Conclusion.....	104
Bibliographie.....	105
Chapitre 4 :	109
Les nanoparticules de borures de nickel en tant qu'électrocatalyseurs.....	109
I) Contexte.....	112
II) Electrocatalyseurs pour l'HER.....	114
1) Electrode tournante	114
3) Mise en perspective par rapport à l'état de l'art	117
III) Electrocatalyseurs pour l'OER	119
1) Electrode tournante	119
3) Mise en perspective par rapport à l'état de l'art	120
IV) Etudes <i>in situ</i> de l'évolution des borures de nickel en conditions d'électrocatalyse...	121
1) Dispositif expérimental.....	121
2) Evolution des nanoparticules de borures de nickel.....	123
Conclusion.....	131
Bibliographie.....	132
Chapitre 5 :	135
Les phosphures de nickel : Pistes pour la synthèse en sels fondus et étude de surface	135
I) Réactivité du phosphore rouge en sels fondus.....	138
1) Evolution en température	138
2) Vers le phosphore noir ?	140
II) Synthèse de phosphures de nickel en sels fondus	143
1) Etat de l'art et proposition d'une nouvelle voie de synthèse	143
2) Synthèse de phosphures de nickel.....	145
3) Mécanismes proposés	155
4) Discussion et mise en perspective.....	155
III) Electrocatalyseurs pour la réduction de l'eau	156
1) Réactivité <i>ex situ</i>	156
2) Evolution des phosphures de nickel étudiée <i>in situ</i> sous rayonnement synchrotron .	158
IV) Vers les borophosphures ?	163
Conclusion et perspectives	167
Bibliographie.....	169
Conclusion générale et perspectives	175
Annexes.....	181
I) Données complémentaires	182
1) Diffraction des Rayons X.....	182
2) Microscopie Electronique à Transmission.....	184
3) Quantification des éléments	184
4) Spectres d'Absorption des Rayons X	185
5) Données des fits d'absorption des rayons X	186
II) Synthèses des précurseurs métalliques.....	187
1) Synthèses de nanoparticules de nickel (0). ²	187
2) Synthèse de nanoparticules de palladium (0). ³	188
3) Synthèses de nanoparticules de nickel@cobalt. ⁴	188
III) Synthèses en sels fondus	189
1) Synthèses de nanoparticules de borures de nickel	189
2) Synthèses de nanoparticules de phosphures de nickel.....	193
3) Synthèses de nanoparticules de borophosphures de nickel.....	196

IV) Techniques de caractérisation.....	197
1) Diffraction des Rayons X.....	197
2) Microscopie électronique à transmission.....	198
3) Analyses élémentaires par Énergies dispersives en rayons X	198
V) Electrocatalyse	198
1) Préparation et dépôt des encres catalytiques.....	198
2) Montage électrochimique utilisé dans le Chapitre 4.....	199
VI) Expériences <i>In situ</i>	200
1) Microscopie électronique <i>in situ</i> (IPCMS,Strasbourg).....	200
2) Ligne de lumière LUCIA	200
3) Ligne de lumière GALAXIES	200
4) Ligne de lumière SAMBA	201
5) XPS au synchrotron SOLEIL sur la ligne TEMPO B.....	201
Bibliographie.....	203

Abbreviations

Avertissement : du fait de l'usage majoritaire des notations provenant de l'anglais et par souci d'homogénéité, l'intégralité des abréviations référant à des techniques de caractérisation sont notées d'après l'anglais.

XRD : Diffraction des rayons X

(HR)TEM : Microscopie électronique en transmission (à haute résolution)

SAED : Diffraction électronique en aire sélectionnée

SEM : Microscopie électronique à balayage

EDX : Dispersion d'énergie des rayons X

XPS : Spectrométrie de photoélectrons X

NAP : Pression proche de l'ambiante

XAS : Spectroscopie d'Absorption de rayons X

XANES : Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X

EXAFS : Spectroscopie de structure fine d'absorption de rayons X

NEXAFS : Spectroscopie de structure près du seuil d'absorption X

PDF : Fonction de distribution de paires

LCMCP : Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

IPCMS : Institut de Physique et Chimie de la Matière de Strasbourg

IC2MP : Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers

LHFA : Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Introduction générale

Les borures et phosphures métalliques possèdent une richesse de propriétés qui les rend intéressants pour de nombreuses applications. Une partie de ces propriétés, telles que le magnétisme, la catalyse, l'électrocatalyse et la dureté, sont uniques et communes aux deux familles de composés en raison des similitudes entre les structures cristallines, en particulier la covalence des liaisons impliquant les hétéroéléments et la tendance du bore et du phosphore à la caténation. L'amélioration des performances voire l'émergence de nouveaux comportements de ces borures et phosphures peut passer par l'accès à l'échelle nanométrique, comme cela a déjà été démontré pour la catalyse et l'électrocatalyse par exemple.¹ La forte diminution de la taille des objets conduit notamment à l'augmentation du rapport surface/volume et permet d'exacerber les effets de surface. D'autres phénomènes dus au confinement à l'échelle nanométrique peuvent aussi apparaître, notamment dans le domaine de l'optoélectronique.² Ainsi, l'intérêt de la communauté scientifique pour les phosphures de taille nanométrique croît fortement depuis environ cinq ans, motivé en particulier par leurs performances en électrocatalyse pour la production d'hydrogène et en catalyse pour la valorisation de la biomasse. Les borures connaissent eux un engouement croissant depuis cinq ans, surtout depuis l'année dernière, lorsque les performances très élevées de ces phases en électrocatalyse de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau ont été dévoilées.

Cependant l'obtention de borures et phosphures métalliques de taille nanométrique est difficile d'un point de vue synthétique. En effet une grande partie de ces composés sont obtenus à haute température (au-delà de 1000 °C) et/ou haute pression (dans la gamme du giga-Pascal), des conditions souvent nécessaires pour cristalliser des réseaux complexes de liaisons covalentes mais qui s'accompagnent d'une forte croissance des grains.¹ De nombreux travaux ont été réalisés à partir des années 2000-2010³⁻⁵ afin de déterminer de nouvelles conditions de synthèses, compatibles avec la formation de nanomatériaux. Pour cela, de nouvelles sources de bore ou phosphore et de nouveaux précurseurs métalliques ont été explorés. Ainsi, les températures et pressions de réaction ont pu être abaissées, et deviennent compatibles, dans une certaine mesure, avec la synthèse de nanostructures. Ces changements de précurseurs ont également facilité le passage de synthèses à l'état solide à des synthèses en voie liquide. Le principal avantage tiré de ce milieu liquide est le meilleur contrôle des mécanismes réactionnels et des étapes de nucléation et croissance du solide *via* une large gamme de paramètres opératoires. Grâce à cela, de meilleurs contrôles de taille, de morphologie et de composition ont été rendu possibles, ouvrant la voie à des objets nanométriques contrôlés.

Néanmoins, les synthèses reportées jusqu'à maintenant montrent certaines limites quant au contrôle des nanostructures. Par exemple, les synthèses en sels fondus conduisent à une grande variété de nanoparticules de borures métalliques, mais ces objets sont fortement agrégés le contrôle de la taille et de la morphologie reste difficile.^{5,6} Au contraire, pour les phosphures métalliques, le contrôle morphologique des nanoparticules est relativement aisé, mais certaines phases, notamment celles pauvres en phosphore, sont difficilement synthétisables en raison des conditions expérimentales utilisées et du mécanisme réactionnel mis en jeu.^{7,8}

Les objectifs de ce travail de thèse sont donc de :

(i) Développer une nouvelle voie de synthèse en phase liquide de borures métalliques, de façon à atteindre un contrôle sans précédent de la composition, la structure cristalline, la taille, la morphologie et l'état de dispersion des nanoparticules ;

(ii) Questionner la réactivité de surfaces de ces nanomatériaux afin d'identifier les conditions permettant de conserver et d'utiliser ces nano-objets, mais aussi pour comprendre les propriétés, notamment en catalyse ;

(iii) Dévoiler les propriétés de ces nanomatériaux en vue d'applications pour lesquelles les matériaux à base de bore présentent un fort intérêt.

(iv) Enfin, fournir des informations préliminaires concernant la faisabilité d'étendre la voie de synthèse en sels fondus aux phosphures métalliques, notamment de nickel.

Le manuscrit de thèse sera donc structuré en cinq chapitres.

Le **chapitre 1** est dédié à l'étude de la littérature récente dans le domaine de la synthèse des borures et phosphures métalliques de taille nanométrique. L'accès est mis sur les méthodes par voie liquide, principalement à l'échelle nanométrique. Ce chapitre vise à mettre en lumière les principales difficultés rencontrées pour isoler des nanocristaux de borures et phosphures métalliques. Les avancées réalisées ces dernières années sont ensuite discutées et permettent d'identifier les principales voies d'amélioration.

Le **chapitre 2** présente une nouvelle synthèse de nanomatériaux de borures métalliques en sels fondus inorganiques, utilisant la « conversion » de nanoparticules

métalliques. L'intérêt de cette nouvelle méthode est démontré, avec un contrôle jusqu'alors inégalé de la composition, la structure, sa morphologie, la taille et l'état de dispersion des nanoparticules. Une étude approfondie du cas des borures de nickel est présentée. Permettant de proposer quelques pistes quant au mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la synthèse.

Le **chapitre 3** est consacré à l'étude des propriétés catalytiques des borures de taille nanométrique synthétisés en sels fondus. Pour cela, la réactivité de surface des borures de nickel est déterminée grâce à des techniques d'analyse *in situ*, notamment en utilisant le rayonnement synchrotron. Dans un deuxième temps, les propriétés catalytiques de borures de cobalt pour la réaction d'hydrodésoxygénation dans le domaine de la valorisation de la biomasse sont étudiées.

Le **chapitre 4** est focalisé sur la détermination des propriétés électrocatalytiques de borures de nickel synthétisés en sels fondus. La nouvelle méthode de synthèse permet pour la première fois d'obtenir une variété de phases pour une même morphologie de particules. Cette occasion unique permet de comparer l'activité électrocatalytique de borures de taille nanométrique, dont certains n'avaient jamais été étudiés dans ce cadre. La teneur en bore et la cristallinité des nanomatériaux apparaissent ainsi comme des paramètres capitaux afin d'optimiser les performances électrocatalytiques et la durée de vie des électrocatalyseurs. Les performances élevées et la stabilité de certaines phases de borures de nickel sont démontrées, en utilisant notamment des techniques d'analyse *in situ* reposant sur le rayonnement synchrotron.

Le **chapitre 5** se concentre lui sur la formation de phosphures de nickel en sels fondus. Il s'agit de présenter des résultats qui, bien que préliminaires, sont extrêmement encourageants pour la généralisation aux phosphures de la voie de synthèse élaborée pour les borures de taille nanométrique.

Bibliographie

- (1) Carenco, S.; Portehault, D.; Boissière, C.; Mézailles, N.; Sanchez, C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7981.
- (2) Mattox, T. M.; Agrawal, A.; Milliron, D. J. Low Temperature Synthesis and Surface Plasmon Resonance of Colloidal Lanthanum Hexaboride (LaB₆) Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6620–6624.
- (3) Schaefer, Z. L.; Ke, X.; Schiffer, P.; Schaak, R. E. Direct Solution Synthesis, Reaction Pathway Studies, and Structural Characterization of Crystalline Ni₃B Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19846–19851.
- (4) Carenco, S.; Resa, I.; Le Goff, X.; Le Floch, P.; Mézailles, N. White Phosphorus as Single Source of “P” in the Synthesis of Nickel Phosphide. *Chem. Commun.* **2008**, 2568–2570.
- (5) Portehault, D.; Devi, S.; Beaunier, P.; Gervais, C.; Giordano, C.; Sanchez, C.; Antonietti, M. A General Solution Route toward Metal Boride Nanocrystals. *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 3320–3323.
- (6) Gouget, G.; Beaunier, P.; Portehault, D.; Sanchez, C. New Route toward Nanosized Crystalline Metal Borides with Tuneable Stoichiometry and Variable Morphologies. *Faraday Discuss.* **2016**, *191*, 511–525.
- (7) Carenco, S.; Demange, M.; Shi, J.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Le Floch, P.; Mézailles, N. White Phosphorus and Metal Nanoparticles: A Versatile Route to Metal Phosphide Nanoparticles. *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, *46*, 5578–5580.
- (8) Senevirathne, K.; Burns, A. W.; Bussell, M. E.; Brock, S. L. Synthesis and Characterization of Discrete Nickel Phosphide Nanoparticles: Effect of Surface Ligation Chemistry on Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3933–3939.

Chapitre 1

Bibliographie

Ce chapitre bibliographique est consacré à l'étude des synthèses en voie liquide de borures et phosphures métalliques à l'échelle nanométrique. Trois grands axes sont ainsi développés. Tout d'abord, les différentes avancées faites ces 5 dernières années sur les borures sont présentées. Les travaux récents sur les phosphures métalliques sont ensuite développés, avec une attention particulière aux différentes sources de phosphore existantes. Pour finir l'étude bibliographique est élargie à des composés plus complexes : les borophosphures métalliques. L'objectif de ce chapitre est de dresser les grandes lignes concernant la recherche actuelle sur les nanostructures à base de bore et/ou de phosphore, en particulier d'identifier les intérêts et limites des différentes approches de synthèse. Cette étude permettra par la suite de contextualiser les nouvelles méthodes de synthèse présentées dans ce manuscrit.

I) Les borures métalliques à l'échelle nanométrique

La majorité des synthèses de borures métalliques est répertoriée Figure I-1. Les différentes techniques utilisées vont des synthèses en solution à basse température et à pression ambiante à des réactions à l'état solide sous pression autogène et à haute température (noté SRAPET dans la Figure I-1). Des voies plus complexes ont également été décrites telles que des dépôts chimiques (CVD) ou physiques (PVD) en phase vapeur. Dans cette partie seules les synthèses par voie liquide à pression atmosphérique sont présentées.

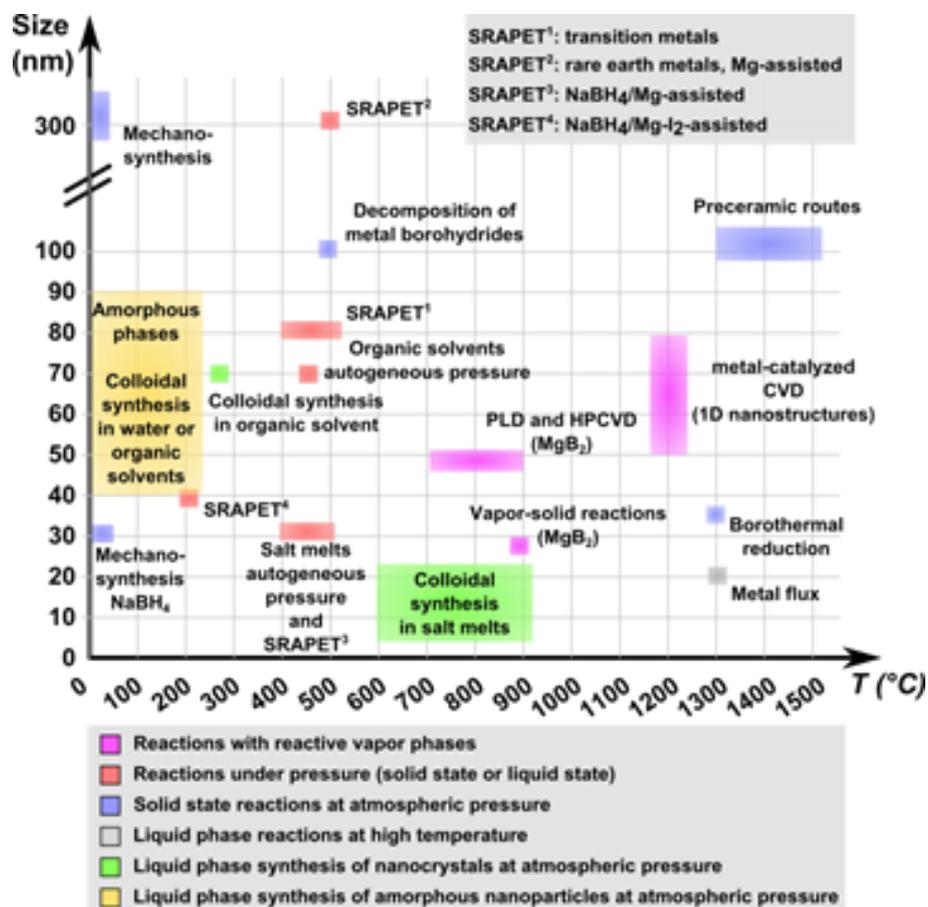


Figure I-1 Températures de réaction utilisées et tailles particules obtenues par différentes techniques de synthèses de borures métalliques à l'échelle nanométrique.¹

1) Les composés de borures métalliques amorphes

Une grande variété de borures métalliques est obtenue à basse température, typiquement inférieures à 200 °C, en solvants aqueux ou organique. Cette voie conduit à des nanoparticules, mais uniquement des solides amorphes.

a) Les synthèses en milieu aqueux

La synthèse de borures en milieu aqueux repose sur la réduction de sels métalliques par un borohydrure de lithium ou de sodium, entre 0 et 100 °C. Une large gamme de solides amorphes est ainsi obtenues, comme des espèces Fe-B,²⁻⁴ Ni-B^{2,5,6} ou Co-B.^{2,7-9} Hormis le fait qu'elle ne conduit qu'à des phases amorphes, cette approche présente l'inconvénient d'un contrôle difficile de la composition finale en raison des nombreux paramètres expérimentaux en jeu, la vitesse de mélange des solutions des différents précurseurs, la température de synthèse, le pH de la solution, la concentration en réactifs, et enfin le ratio en précurseurs.^{2,4,7,8,10,11} En plus de ces solides binaires, de nombreux nanomatériaux ternaires voire quaternaire peuvent être formés par cette voie de synthèse en faisant réagir plusieurs sels métalliques avec le borohydrure lors de la réaction.¹²⁻¹⁴

Les composés décrits dans cette partie montrent diverses propriétés, par exemple magnétiques, électrocatalytiques ou encore catalytiques, notamment en catalyse d'hydrogénation.^{12,14-16}

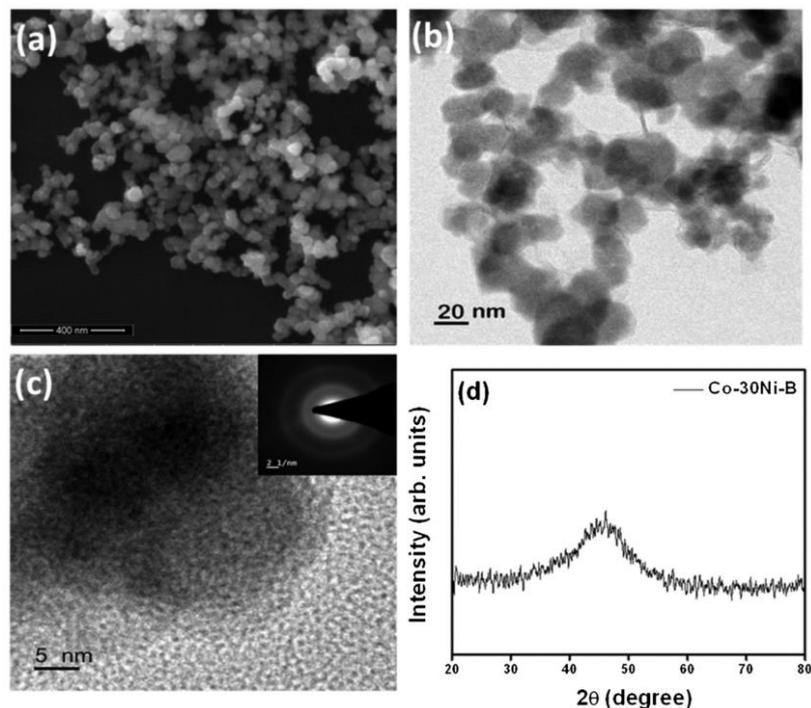


Figure I-2 Nanoparticules de Co-Ni-B obtenues par réduction d'un chlorure de cobalt par NaBH₄ en milieu aqueux et à température ambiante : a) cliché de microscopie électronique à balayage (SEM); b) cliché de microscopie électronique à transmission (TEM); c) cliché de HRTEM et diagramme de diffraction électronique associé ;d) diffractogramme de rayons X de la poudre¹².

b) Les synthèses en milieu organique

Le même protocole expérimental que celui décrit précédemment, a été adapté en solvants organiques, tels que le tétrahydrofurane (THF)^{17,18} et le diglyme.¹ Les premières synthèses ont été reportées à des périodes similaires de celles réalisées en milieu aqueux. Différents borures métalliques sont ainsi obtenus tels que des systèmes Fe-B,^{19,20} Co-B,¹ Ni-B,^{5,21} ou encore Co-Ni-B.²² Les voies aqueuses et organiques sont complémentaires en ce qui concerne la composition de la phase amorphe : des phases pauvres en bore sont obtenues dans l'eau, tandis que des phases riches en bore sont obtenues notamment dans le THF.^{23,24} Des nanoparticules de Composition Ni₂B ont également été synthétisée à l'aide de solutions micellaires.²⁵

c) Particularité de ces nanomatériaux

La réduction d'un sel métallique par un borohydrure à basse température est une voie de synthèse de borures largement utilisée, en raison de la relative simplicité du protocole expérimental ainsi que de la large gamme de métaux pouvant être isolés. Des nanoparticules de moins de 100 nm et homogènes en tailles sont obtenues. Une autre raison majeure du développement de cette voie, est l'obtention de nanoparticules amorphes présentant de remarquables propriétés catalytiques. En effet, ces borures et notamment ceux de nickel et cobalt sont connus pour présenter des activités et des sélectivités très élevées pour les réactions d'hydrodésoxygénation, d'hydrogénation ou encore de décomposition de l'hypochlorite de sodium.^{14,26-28}

Le caractère amorphe de ces nanomatériaux a notamment été mis en évidence par diffraction des rayons X (DRX).^{12,29} Les nanoparticules sont néanmoins hétérogènes en composition et présentent, dans le cas des systèmes Ni-B et Co-B des clusters métalliques dans une matrice amorphe riche en bore et partiellement oxydée si la synthèse a lieu dans l'eau. Il y a de plus présence d'hydrogène résiduel du réactif borohydrure résiduel.³⁰

Les phases amorphes peuvent être cristallisées dans un second temps par traitement thermique de la poudre sous atmosphère inerte. Ainsi, des nanoparticules cristallines de FeB₂ ont pu être obtenues très récemment par cristallisation de particules amorphes précipitées dans le THF.²³

2) Les composés de borures métalliques cristallins

A l'heure actuelle, un nombre restreint de synthèses permet d'obtenir des nanoparticules cristallines de borures métalliques en solution. Deux grandes familles de milieu réactionnel sont répertoriées : les solvants organiques et les mélanges de sels inorganique à la composition de l'eutectique.

a) Les synthèses en milieu organique

Une synthèse plus récente d'une phase de borure de nickel Ni_3B a été décrite par Schaefer *et al.*³¹ La réaction a lieu dans le tétraéthylène glycol (TEG), un solvant organique, dont le point d'ébullition élevé permet des synthèses à relativement haute température pour provoquer la cristallisation. Le chlorure de nickel est mélangé à un très large excès de KBH_4 (19 équivalents) à 280 °C sous argon. Après réaction, un réseau poreux de nanoparticules fusionnées de Ni_3B de 50-90 nm est finalement obtenu (Figure I-3). A plus haute température, 400 °C, Ni_3B n'est pas stable et se décompose pour former des nanoparticules de nickel (0). De façon remarquable, du carbone issu du solvant est incorporé dans le matériau. Ceci a été mis en évidence par la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la diffraction des rayons X montrant la formation d'une phase secondaire de Ni_3C .

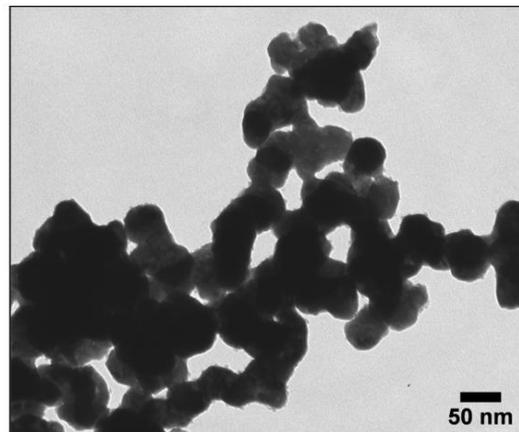


Figure I-3 Cliché TEM des nanoparticules de Ni_3B synthétisées dans le tétraéthylène glycol à 260 °C.³¹

Cette voie de synthèse permettait donc pour la première la formation à basse température (< 300 °C) de nanoparticules cristallines de borures métalliques. Cependant, aucune autre phase que Ni_3B n'avait été répertoriée, en partie car la cristallisation de ces composés requiert très souvent des températures plus élevées. Pour pallier cette limitation, les

éventuelles pollutions au carbone, et permettre le contrôle de la stœchiométrie et de la structure de borures de taille nanométrique, une autre voie de synthèse a été explorée en 2011.

b) Les synthèses en sels fondus

Une nouvelle voie de synthèse de différents borures métalliques en solution à pression atmosphérique a été décrite par Portehault *et al.*³² Le solvant utilisé est un mélange de sels inorganiques à la composition de l'eutectique LiCl/KCl (45:55 % mass.) dont le point de fusion est de 355 °C. Ce mélange présente l'avantage de permettre des synthèses en solution à des températures comprises entre 355 et 1000 °C. De plus, l'utilisation de ce solvant permet également de s'affranchir des problèmes de contamination des borures par le solvant organique utilisé. Les synthèses sont réalisées à partir de chlorures métalliques mélangés à du NaBH₄ et du LiCl/KCl. Le mélange réactionnel est ensuite porté à une température entre 700 et 900 °C. Pour stopper la réaction, le chauffage est arrêté, le sel se fige en un bloc qui englobe les nanocristaux de borures. Le sel est lavé à l'eau. Différents borures de taille nanométrique ont ainsi pu être isolés : CaB₆, CeB₆, MoB₄, NbB₂, HfB₂, FeB et Mn₂B.

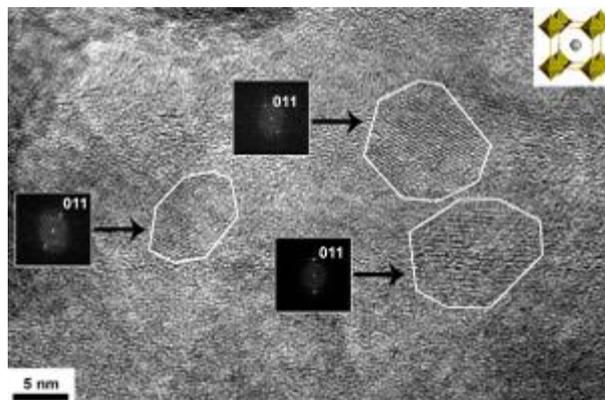


Figure I-4 Nanoparticules de CaB₆ entourées d'une couche amorphe de bore amorphe, synthétisées par Portehault *et al.*³²

De nouvelles avancées ont été réalisées par Gouget *et al.* sur la synthèse de borures métalliques à l'échelle nanométrique.³³ Il s'agit notamment de l'extension à de nouveaux métaux : Ni₃B, Ni₂B, Ni₄B₃, NiB, YB₄ et YB₆. Dans l'ensemble des travaux réalisés en sels fondus les nanoparticules sont constituées d'un cœur cristallin entouré d'une couche amorphe d'épaisseur variable, environ 2-5 nm. Cette couche est principalement composée de bore partiellement oxydé en raison de sa forte réactivité avec l'air. G. Gouget *et al.* ont récemment mis en évidence le fait que cette couche de bore amorphe était également composée d'espèces

métalliques oxydées, notamment dans le cas de nanoparticules de diborure d'hafnium, de cobalt ou de nickel.^{34,35}

Cette voie de synthèse a récemment été reprise par Terlan *et al.* pour la formation de nanoparticules de TiB_2 et de VB_2 dans $LiCl/NaCl$ (65:35 wt.%) à partir de chlorure de titane ou de vanadium et du $NaBH_4$.^{36,37} Le mélange est ensuite placé dans un creuset d'alumine puis dans une ampoule scellée chauffée à 900 °C pendant 4 h. Des nanocristaux de borures entourés d'une couche amorphe correspondant à du bore oxydé est également observée après synthèse. Une partie de ces travaux est dédiée au contrôle de taille de ces nanoparticules à l'aide du contrôle du ratio initial en précurseurs bore:métal. Dans le cas des nanoparticules de borure de titane, des diamètres moyens variant de 6 et 34 nm sont observés en abaissant le ratio B:Ti de 8:1 à 2:1. Les mêmes variations en précurseurs ont été étudiées pour les borures de vanadium, les tailles moyennes de nanoparticules vont alors de 10 à 20 nm diamètre. Néanmoins, à partir d'un ratio supérieur à 5:1, des impuretés correspondant à d'autres borures de vanadium et/ou des espèces oxydes sont détectées.³⁶ Le phénomène de contrôle de taille par le ratio initial bore:métal est ainsi en accord avec les travaux de thèse de G. Gouget.^{33,34} La détermination de la structure cristalline est ensuite réalisée par affinement Rietveld afin d'observer les changements de paramètres de maille qu'induisent un changement de taille. Les nanoparticules de TiB_2 affichent de nombreux défauts, dont la concentration est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. La composition exacte de la partie cristalline des borures de titane est $Ti_{1-x}B_2$ avec x compris entre 0.03 et 0.08.³⁷ Au contraire, dans le cas de celle de VB_2 , il n'y a pas de déviation à la stœchiométrie comme observé pour le TiB_2 .

De façon générale, la méthode de synthèse en sels fondus a donné accès à une large gamme de borures métalliques pour la première fois à l'échelle nanométrique. Des borures sont obtenus à l'état cristallin, grâce à l'utilisation de conditions accélérant les cinétiques de réaction et cristallisation : milieu réactionnel liquide et température suffisamment élevée. L'état nanocristallin peut quant à lui être isolé car les températures de réaction sont plus faibles que celles utilisées pour la formation de composés massifs par réaction à l'état solide, limitant ainsi la croissance des nano-objets. Si le contrôle de composition, structure et taille a pu être démontré, la méthode présente des limites. Parmi celles-ci, la distribution en taille des nanoparticules reste large (Figure I-4), les particules sont fortement agrégées et englobées

dans une matrice de bore. L'objectif du travail présenté dans le chapitre 2 est de proposer une évolution de la technique de synthèse en sels fondus permettant de pallier ces limitations.

II) Les composés phosphorés à l'échelle nanométrique

1) Les phosphures métalliques

De nombreuses voies de synthèse de phosphures métalliques à l'échelle nanométrique ont été développées. Ces réactions peuvent être divisées en fonction des précurseurs de phosphore utilisés. En effet, la nature de la source de phosphore guide la majeure partie des schémas réactionnels et notamment la gamme de température appliquée. L'ensemble des précurseurs utilisés sont schématisés sur la Figure I-5.

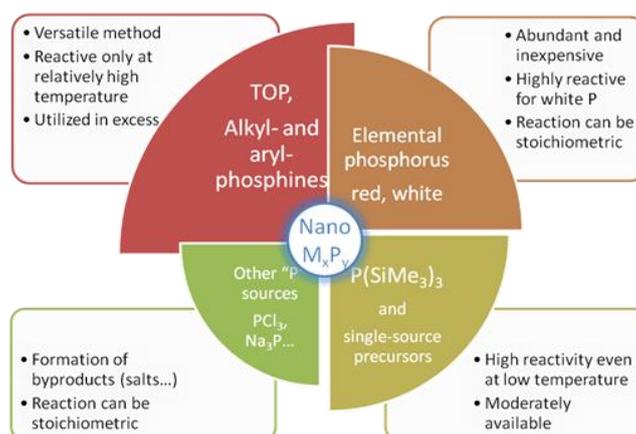


Figure I-5 Représentation des principales sources de phosphore pour la synthèse de phosphures métalliques nanométriques.³⁰

Quatre grandes familles de précurseurs de phosphore sont recensées. Tout d'abord, la trioctylphosphine et ses dérivés, qui sont les précurseurs de phosphores les plus utilisés. La deuxième catégorie la plus employée est le phosphore élémentaire, avec le phosphore blanc et le phosphore rouge. Une autre grande famille comprend la tris(triméthylsilyl)phosphine, P(SiMe₃)₃ et les espèces dérivées de la phosphine PH₃. Une grande variété de précurseurs de phosphore ont également été répertoriés. Il s'agit du trichlorure de phosphore PCl₃, en passant par le triphosphure de sodium et Na₃P, mais également du phosphate de sodium par exemple. Une partie de ces réactions vont être développées plus en détail par la suite. L'accent sera mis sur les deux plus grandes familles de sources de phosphore à l'heure actuelle, à savoir la trioctylphosphine et le phosphore élémentaire : le phosphore blanc et le phosphore rouge.

2) La trioctylphosphine

La trioctylphosphine TOP est une source de phosphore répandue. De nombreux articles sur la synthèse de phosphures à partir de TOP ont été publiés ces dernières années. La TOP donne accès à de nombreuses phases de phosphures métalliques et permet de contrôler la taille et la forme des nanoparticules obtenues, grâce aux basses températures de réaction mises en jeu (inférieures à 400 °C). En effet, les phosphures ont une tendance à la cristallisation plus rapide que les borures, notamment en raison du caractère moins covalent des liaisons et donc de l'état moins stable des éventuelles phases amorphes intermédiaires. Pour ces raisons, cette voie synthèse sera développée dans cette partie bibliographique.

Les premières synthèses reportées de phosphures métalliques à partir de TOP sont décrites en 2004 par Park *et al.*³⁸ et Qian *et al.*³⁹. Il s'agit dans ces deux études de la formation de nanobâtonnets de FeP et Fe₂P à partir de carbonyle de fer Fe(CO)₈ à 300 °C en milieu organique. Le groupe de R. E. Schaak a développé en 2007 une voie de synthèse où des nanoparticules de rhodium (0) déjà formées sont utilisées en tant que précurseurs métalliques pour la formation de nanoparticules de Rh₂P.⁴⁰ Cette nouvelle voie permettant un bon contrôle des nano-objets obtenus a ensuite été étendue à différents métaux tels que le fer (Fe₂P et FeP),⁴¹ le nickel (Ni₅P₄, Ni₁₂P₅ et Ni₂P)^{42,43}, le molybdène (MoP)⁴⁴ ou encore le cobalt (Co₂P)⁴⁵. Plus récemment, des phases pauvres en phosphore telle que, Cu₃P ou des composés ternaires plus comme NiFeP ont pu être isolées.⁴¹

Seo *et al.*⁴⁶ ont étudié la formation de nanoparticules de Ni₂P à partir de d'acétylacétonate de nickel (II) [Ni(acac)₂] et de TOP par spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et spectroscopie de structure fine d'absorption de rayons X, EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Les auteurs ont conclu que trois étapes étaient mises en jeu. Tout d'abord la complexation du précurseur de nickel par la TOP, ensuite la nucléation des nanoparticules métalliques, enfin la phosphuration des nanoparticules, où la TOP joue le rôle de réducteur du précurseur de nickel et également de source de phosphore lorsque la température de synthèse est suffisamment élevée pour que les liaisons C-P se rompent. Wang *et al.*⁴⁷ avaient également mis en évidence l'impact du ratio initial en précurseur P:Ni. En effet, lorsque celui-ci est élevé, des nanoparticules de nickel (0) sont isolées en tant qu'intermédiaires réactionnels avant l'étape de phosphuration. Au contraire, pour des ratios faibles, des phosphures de nickel sont immédiatement obtenus. De plus, Moreau *et al.*⁴⁸ ont

prouvé que l'incorporation du phosphore dans les nanoparticules de nickel (0) avait lieu à basse température, typiquement dès 230 °C. Une étude modèle, par XPS, sur une feuille de nickel, suggère même que dans ce cas du nickel, la réaction commence dès 150 °C.⁴⁹

Cette voie de synthèse est devenue l'une des plus utilisées actuellement. Ceci s'explique par les temps de réaction relativement courts, l'utilisation d'un précurseur moins toxique et plus facilement manipulable que PH_3 ou $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mais surtout grâce aux phases et morphologies variées des nanoparticules obtenues (nanobâtonnets,^{50,51} nanoparticules,^{52,53} nanoparticules creuses^{53,54} ou films minces). Cependant, afin de remplir ce rôle de précurseur la TOP doit être introduite dans le milieu réactionnel en excès, voire en large excès. La principale raison est la décomposition souvent incomplète de la TOP lors de la réaction. De plus, la TOP doit également remplir sa fonction de ligand en stabilisant les nanoparticules obtenues et en limitant le phénomène d'agrégation dans la suspension colloïdale. L'introduction de cette quantité importante de TOP peut également influencer la nature des phosphures obtenus puisqu'en large excès de TOP les phases riches en phosphore sont plutôt privilégiées. D'autres précurseurs de phosphore ont été explorés, notamment pour aller vers des réactions quantitatives vis-à-vis de la source de phosphore.

3) Les allotropes du phosphore

En plus des dérivés de la phosphine présentés dans la partie précédente, le phosphore élémentaire lui-même est aussi utilisé comme source de phosphore pour la synthèse de phosphures. Le phosphore élémentaire peut se présenter sous plusieurs formes allotropiques dénommées phosphore blanc, rouge, violet (ou de Hirtoff) et noir. Seuls les deux premiers ont été utilisés pour la synthèse de nanoparticules de phosphures de métaux.

a) Le phosphore blanc

Le phosphore blanc est aussi appelé phosphore jaune, en raison de la couleur qu'il prend après exposition à la lumière du soleil. Il est caractérisé par sa très forte réactivité et son caractère pyrophorique qui le rendent difficilement manipulable. Il s'agit d'une espèce moléculaire, sous forme de clusters tétraédriques avec à chacun des sommets un atome de phosphore.

Les premières synthèses de phosphures métalliques à partir de phosphore blanc ont été développées par voies hydro et solvo-thermales en autoclaves. Le phosphore blanc est ajouté

en large excès aux différents précurseurs métalliques utilisés, à savoir des particules préformées,⁵⁵ des sels de nitrates⁵⁶ ou des sels de chlorures.^{57,58} Les temps de synthèse sont compris entre 2 à 16 h, pour des températures allant de 160 à 180 °C. Diverses nanoparticules de phosphures sont isolées par cette approche : Ni₂P,^{55,59-61} Ni₁₂P₅,^{55,56} Cu₃P,^{56,61} Co₂P⁵⁸ et Fe₂P.⁶²

Une autre voie de synthèse à partir de nanoparticules préformées de métal (0) en milieu organique a été reportée par Carenco *et al.* Le schéma réactionnel est décrit sur la Figure I-6.¹

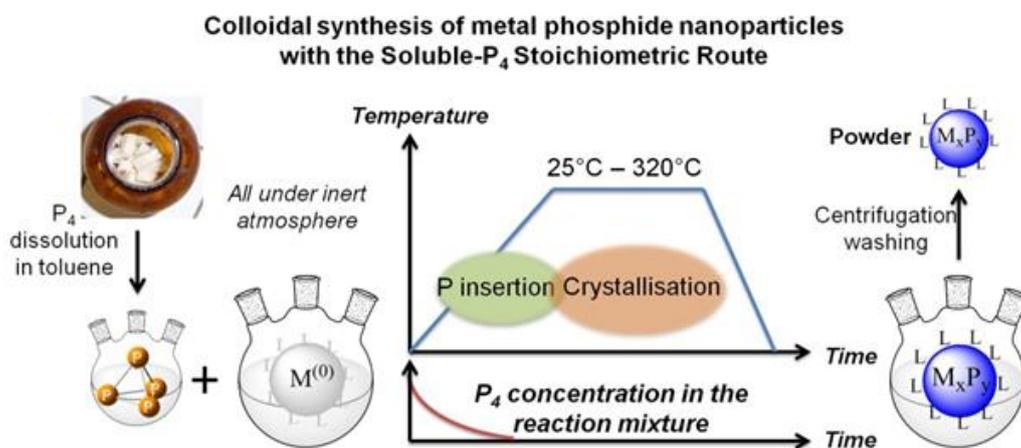


Figure I-6 Schéma réactionnel de la synthèse stœchiométrique de nanoparticules de phosphures métalliques à partir de phosphore blanc.³⁰

Dans un premier temps des nanoparticules métalliques sont synthétisées en milieu organique (oleylamine, octadécène) à partir de précurseurs métalliques (acétylacétonate, carbonyle ou chlorure métallique). Une fois les nanoparticules formées, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante et le phosphore blanc est directement ajouté dans le ballon. Le chauffage du milieu reprend alors afin de former les phosphures désirés, à des températures comprises entre 25 et 320 °C pendant des temps variés. Une large variété de phosphures peut être isolée : InP, FeP,⁶³ Pd₃P,⁶⁴ Pd₅P₂,^{63,64} PdP₂,^{63,64} Cu₃P,⁶³ CuP₂,⁶³ Ni₂P,^{65,66} Cette synthèse se démarque par l'ajout de la source de phosphore en quantité stœchiométrique. Un bon contrôle des phases obtenues est ainsi possible, plus efficace qu'avec la TOP par exemple. De plus, un bon contrôle de taille et de morphologie est possible. En effet, différentes morphologies peuvent être isolées, celles-ci sont représentées sur la Figure I-7.

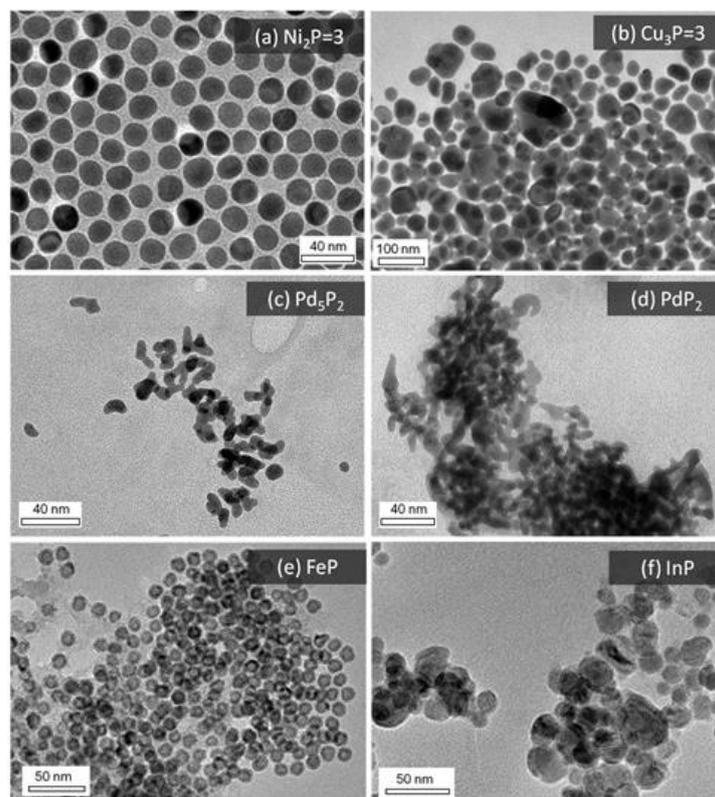


Figure I-7 Clichés TEM de nanoparticules de phosphures métalliques (Ni_2P , Cu_3P , Pd_5P_2 , PdP_2 , FeP et InP) synthétisés à partir de phosphore blanc par voie stœchiométrique.³⁰

Le mécanisme réactionnel est complexe et dépend surtout du métal mis en jeu lors de la réaction. Dans le cas des phosphures de nickel, deux étapes sont mises en jeu. Dans un premier temps, à basse température, l'insertion du phosphore au sein des nanoparticules métalliques se produit. Cette insertion engendre un phosphure métallique amorphe. Dans un second temps, la cristallisation de la phase de phosphure voulue a lieu. Ce mécanisme diffère de celui observé lors la formation de nanoparticule de phosphures de cuivre par la même voie de synthèse.⁶³ En effet dans ce cas, aucun intermédiaire réactionnel de phosphure de cuivre amorphe n'est observé. La cristallisation de phases pauvres en phosphore, telles que Cu_3P , se produit à des temps très courts et à de faibles températures de réaction.

b) Le phosphore rouge

Le deuxième allotrope le plus connu est le phosphore rouge. Il est le plus stable à température et pression ambiantes. Différentes structures de phosphore rouge sont répertoriées, allant de I à V, avec des structures mal définies. De façon générale, le phosphore rouge est une structure polymérique composée de longues chaînes de tétraèdres P_4 reliées entre elles par des liaisons covalentes.⁶⁷⁻⁷⁰

Bien que le phosphore rouge soit connu pour être moins réactif que le phosphore blanc, en raison de sa structure cristalline, plusieurs synthèses de nanoparticules de phosphures métalliques ont été réalisées à partir de cet allotrope qui est plus facilement accessible et manipulable. Elles reposent majoritairement sur des réactions en voie hydrothermale à partir de sels métalliques et d'un large excès de phosphore rouge. Elles sont principalement utilisées pour la synthèse de phosphures de nickel.⁷¹⁻⁷³ Parmi ces travaux, deux ont permis le contrôle de morphologie, de taille ou de phase des nanomatériaux finaux. En effet, Liu *et al.* ont pu isoler des nanocristaux de Ni₂P de 20 à 200 nm à partir de NiCl₂ en présence d'un tensioactif, le polyacrylamide, dans l'éthylènediamine à 180 °C pendant 20 h.⁷³ Plusieurs paramètres sont cruciaux pour l'obtention des nanocristaux de Ni₂P. Tout d'abord le tensioactif aide la cristallisation du matériau final puisqu'en son absence un composé amorphe est obtenu. De plus, une augmentation de la température de 120 à 180 °C entraîne le passage de particules de 200 à 20 nm. Une hypothèse fournie par les auteurs pour expliquer ces phénomènes est la présence d'une étape d'activation du phosphore rouge par le polyacrylamide qui est facilitée par une élévation de température. Deng *et al.* ont mis en évidence l'importance du sel de nickel et du solvant pour le contrôle de phase et de morphologie des phosphures de nickel obtenus lors de synthèses en autoclaves entre 130 et 190 °C pendant 12 h.⁷¹ Pour cela différents solvants (H₂O, méthanol, éthanol, glycol, glycérol et polyéthylèneglyco) et sources de nickel (NiCl₂.6H₂O, Ni(CH₃COO)₂.4H₂O, NiSO₄.6H₂O et Ni(NO₃)₂.6H₂O) ont été étudiés.

Enfin, Lincke *et al.* ont décrit la formation de phosphures ternaires composés de cérium et de zinc, à 850-900 °C et sous pression autogène.⁷⁴ La réaction a lieu à partir de particules de CeZn et CeZn₃ déjà formées et de phosphore rouge en sels fondus de NaCl/KCl dans une ampoule scellée. La structure cristalline de ces matériaux a été déterminée, dont Ce₃Zn_{2-x}P₄ et Ce₄Zn_{2-x}P₅, le paramètre x prenant en compte les défauts présents dans la maille. Bien que cette synthèse ne permette pas la formation d'objets nanométriques, elle démontre la possibilité d'obtenir des phosphures en sels fondus.

Une réactivité suffisante du phosphore rouge a ainsi été démontrée lors de différentes synthèses réalisées en milieu liquide et sous pression autogène. De plus, les travaux de Lincke *et al.* ont permis la synthèse de phosphures métalliques ternaire à l'état massif en sels fondus. Des températures et des pressions plus basses seraient cependant nécessaires pour atteindre des nanostructures dans ces conditions réactionnelles. Le chapitre 5 de ce manuscrit porte sur

la synthèse de phosphures de taille nanométrique en utilisant du phosphore rouge « activé » en sels fondus.

III) Les borophosphures métalliques

En parallèle des travaux sur les borures et les phosphures métalliques, des études sur des composés ternaires de borophosphures métalliques ont été recensées. Le principal objectif est d'améliorer les propriétés des matériaux binaires de borures et de phosphures ayant des applications communes, en particulier en catalyse.

Les premiers travaux répertoriés sur des composés ternaires à l'échelle nanométrique ont été effectués dans les années 70 et 80, en parallèle de ceux sur les composés binaires. Des matériaux amorphes de borophosphures de fer ont été tout d'abord isolés.⁷⁵⁻⁷⁷ Ils ont été par la suite repris dans les années 90, le but étant de modifier les propriétés magnétiques des borures et phosphures en se dirigeant vers des compositions plus complexes.^{11,78-80} La même stratégie a également été étudiée pour les composés ternaires à base de nickel puisque ce métal est connu pour ses propriétés catalytiques.⁸⁰⁻⁸² Ces avancées ont été permises par le développement des synthèses de borures métalliques en conditions réductrices et à basse température (Partie I-1 de ce Chapitre).

A l'heure actuelle peu de recherches ont été menées sur des borophosphures métalliques cristallins. Rundqvist a reporté en 1962 des composés Fe-P-B, Cr-P-B, Mn-P-B, Co-P-B and Ni-P-B à l'état « bulk ».⁸³ Un phosphure dopé au bore $\text{LaRu}_2\text{P}_{1,6}\text{B}_{0,4}$ a été étudié plus récemment pour ses propriétés de supraconductivité.⁸⁴ La dernière phase en date à notre connaissance est celle décrite par McGuire *et al.* en 2016 montrant l'obtention du nouveau supraconducteur Mo_5PB_2 .⁸⁵ Ce matériau est obtenu par voie solide à partir de poudres de molybdène, phosphore et bore chauffées à plus de 1000 °C pendant plusieurs jours.

Ainsi des composés ternaires de borophosphures métalliques amorphes ont été isolés de façon récurrente par différentes voies de synthèse (aussi bien en phase solide que liquide). D'intéressantes propriétés de ces borophosphures ont été mises en évidence dans le domaine de la catalyse et du magnétisme. Quelques rares études portent sur des composés cristallins. Cependant la synthèse de ces matériaux reste un domaine essentiellement vierge,

puisque aucune étude ne rapporte des objets nanométriques cristallins. Il s'agira d'une ouverture proposée dans le chapitre 5.

Conclusion

Pour conclure, différentes voies de synthèses en milieu liquide de borures et de phosphures métalliques à l'échelle nanométrique ont été développées. Cependant le contrôle de composition, de structure, de morphologie et de taille reste à améliorer. En effet, un seul de ces paramètres est souvent bien contrôlé. A l'échelle nanométrique, l'accès à des phases cristallines présente l'avantage de fournir des systèmes souvent plus stables que des phases amorphes, faciles à caractériser et pour lesquels les relations structure-nanostructure-propriétés peuvent être plus facilement identifiées. La voie en sels fondus ayant montré de bons résultats pour la synthèse de nanoparticules de borures métalliques et étant adaptable aux phosphures métalliques, une piste de travail intéressante est le développement d'un mode opératoire commun à ces deux composés. Pour cela, l'étude de différentes sources métalliques et conditions de synthèse est indispensable.

Une part importante de ce travail de thèse est donc de développer de nouvelles méthodes de fabrication de nanoparticules de phosphures et borures palliant les limites identifiées plus haut dans ce chapitre. Dans un deuxième temps, les propriétés des nanomatériaux obtenus seront étudiées. L'ouverture à des composés ternaires de borophosphures devrait également être très intéressante quant à l'amélioration de propriétés déjà existantes voire à l'émergence de nouvelles propriétés. Cette piste n'a pu être qu'abordée dans le temps imparti de ce travail de thèse. Elle est néanmoins décrite à la fin du chapitre 5, pour servir d'ouverture et de point de départ à de nouvelles études et travaux de synthèse.

Bibliographie

- (1) Carencu, S.; Portehault, D.; Boissière, C.; Mézailles, N.; Sanchez, C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7981.
- (2) Saida, J.; Inoue, A.; Masumoto, T. The Effect of Reaction Condition on Composition and Properties of Ultrafine Amorphous Powders in (Fe, Co, Ni)-B Systems Prepared by Chemical Reduction. *Metall. Trans. A* **1991**, *22*, 2125–2132.
- (3) Shen, J.; Li, Z.; Wang, Q.; Chen, Y. Chemically Prepared Fe-B Ultrafine Amorphous Alloy Particles: Influence of the Way of Mixing Reactants. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 749–753.
- (4) Glavee, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjipanayis, G. C. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 28–35.
- (5) Brown, C. A. Catalytic Hydrogenation. V. The Reaction of Sodium Borohydride with Aqueous Nickel Salts. P-L Nickel Boride, a Convenient, Highly Active Nickel Hydrogenation Catalyst. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1900–1904.
- (6) Levy, A.; Brown, J. B.; Lyons, C. J. A Practical Controlled Source of Hydrogen Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Ind. Eng. Chem.* **1960**, *52*, 211–214.
- (7) Glavee, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjipanayis, G. C. Sodium Borohydride Reduction of Cobalt Ions in Nonaqueous Media. Formation of Ultrafine Particles (Nanoscale) of Cobalt Metal. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 474–477.
- (8) Glavee, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjipanayis, G. C. Borohydride Reduction of Cobalt Ions in Water. Chemistry Leading to Nanoscale Metal, Boride, or Borate Particles. *Langmuir* **1993**, *9*, 162–169.
- (9) Yang, C.; Chen, M.; Chen, Y. Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Borohydride on CoB / SiO₂ Catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *36*, 1418–1423.
- (10) Rakovich, E. V; Sviridov, V. V; Gaevskaya, T. V. Amorphous Fine-Particle Ni-B Powders. *Inorg. Mater.* **1998**, *36*, 576–579.
- (11) Hu, Z.; Fan, Y.; Wu, Y.; Yan, Q.; Chen, Y. A Study on FePB Ultrafine Amorphous

- Alloy Particles. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140–144*, 413–414.
- (12) Gupta, S.; Patel, N.; Fernandes, R.; Kadrekar, R.; Dashora, A.; Yadav, A. K.; Bhattacharyya, D.; Jha, S. N.; Miotello, A.; Kothari, D. C. Co–Ni–B Nanocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution Reaction in Wide pH Range. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *192*, 126–133.
 - (13) Wang, W.; Yang, Y.; Luo, H.; Peng, H.; Wang, F. Effect of La on Ni–W–B Amorphous Catalysts in Hydrodeoxygenation of Phenol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 10936–10942.
 - (14) Wang, W.; Yang, Y.; Luo, H.; Hu, T.; Liu, W. Amorphous Co–Mo–B Catalyst with High Activity for the Hydrodeoxygenation of Bio-Oil. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 436–440.
 - (15) Wang, W.; Yang, Y.; Bao, J.; Chen, Z. Influence of Ultrasonic on the Preparation of Ni–Mo–B Amorphous Catalyst and Its Performance in Phenol Hydrodeoxygenation. *J. Fuel Chem. Technol.* **2009**, *37*, 701–706.
 - (16) Wang, W.; Yang, Y.; Luo, H.; Peng, H.; He, B.; Liu, W. Preparation of Ni(Co)–W–B Amorphous Catalysts for Cyclopentanone Hydrodeoxygenation. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1275–1279.
 - (17) Molvinger, K.; Lopez, M.; Court, J.; Chavant, P. Y. Iron, Cobalt and Nickel Boride as Precursor of Heterogeneous Oxazaborolidine Catalysts. *Appl. Catal. a-General* **2002**, *231*, 91–98.
 - (18) Molvinger, K.; Lopez, M.; Court, J. Enantioselective Borane Reduction of Ketones with Oxazaborolidines Boron-Bound to Nickel Boride Nanoparticles. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8375–8378.
 - (19) Schaeffer, G.; Roscoe, J.; Stewart, A. The Reduction of Iron (III) Chloride with Lithium Aluminohydride and Lithium Borohydride: Iron (II) Borohydride. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3546.
 - (20) Acosta, D.; Gonzo, E. E.; Destéfanis, H. A. Borane-Tetrahydrofurane Complex Reduction of Nickel and First Transition Metals in Tetrahydrofurane Media: Controllable Chemistry Leading to Nanoscale Metal and Metal Boride Particles. *Mod. Res. Catal.* **2016**, *5*, 19–30.
 - (21) Brown, C. A.; Brown, H. C. The Reaction of Sodium Borohydride with Nickel Acetate

- in Aqueous solution—A Convenient Synthesis of an Active Nickel Hydrogenation Catalyst of Low Isomerizing Tendency. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1003–1005.
- (22) Maybury, P. C.; Mitchell, R. W.; Hawthorne, M. F. Hydrogen Adducts of Cobalt and Nickel Boride. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 534.
- (23) Li, H.; Wen, P.; Li, Q.; Dun, C.; Xing, J.; Lu, C.; Adhikari, S.; Jiang, L.; Carroll, D. L.; Geyer, S. M. Earth-Abundant Iron Diboride (FeB₂) Nanoparticles as Highly Active Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *1700513*, 1–12.
- (24) Rades, S.; Kornowski, A.; Weller, H.; Albert, B. Wet-Chemical Synthesis of Nanoscale Iron Boride, XAFS Analysis and Crystallisation to α -FeB. *Chemphyschem* **2011**, *12*, 1756–1760.
- (25) Legrand, J.; Taleb, A.; Gota, S.; Guittet, M. J.; Petit, C. Synthesis and XPS Characterization of Nickel Boride Nanoparticles. *Langmuir* **2002**, *18*, 4131–4137.
- (26) Mo, M.; Zheng, M.; Tang, J.; Lu, Q.; Xun, Y. Highly Active Co-B, Co-Mo(W)-B Amorphous Nanotube Catalysts for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 877–885.
- (27) Wang, H.; Yu, Z.; Chen, H.; Yang, J.; Deng, J. High Activity Ultrafine NiCoB Amorphous Alloy Powder for the Hydrogenation of Benzene. *Appl. Catal. A Gen.* **1995**, *129*, L143–L149.
- (28) Ni, C.; B, W.; Wang, W.; Qiao, Z.; Zhang, K.; Liu, P. Highly Selective Catalytic Hydrodeoxygenation of C Aromatic – OH in Bio-Oil to Cycloalkanes on a. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37288–37295.
- (29) Parks, G.; Pease, M.; Burns, a; Layman, K.; Bussell, M.; Wang, X.; Hanson, J.; Rodriguez, J. Characterization and Hydrodesulfurization Properties of Catalysts Derived from Amorphous Metal-Boron Materials. *J. Catal.* **2007**, *246*, 277–292.
- (30) Carenco, S.; Portehault, D.; Boissière, C.; Mézailles, N.; Sanchez, C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides : Recent Developments and Perspectives Nanoscaled Metal Borides and Phosphides : Recent Developments and Perspectives. *Chem. Rev.* **2013**.
- (31) Schaefer, Z. L.; Ke, X.; Schiffer, P.; Schaak, R. E. Direct Solution Synthesis, Reaction Pathway Studies, and Structural Characterization of Crystalline Ni₃B Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19846–19851.

- (32) Portehault, D.; Devi, S.; Beaunier, P.; Gervais, C.; Giordano, C.; Sanchez, C.; Antonietti, M. A General Solution Route toward Metal Boride Nanocrystals. *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 3320–3323.
- (33) Gouget, G.; Beaunier, P.; Portehault, D.; Sanchez, C. New Route toward Nanosized Crystalline Metal Borides with Tuneable Stoichiometry and Variable Morphologies. *Faraday Discuss.* **2016**, *191*, 511–525.
- (34) Gouget, G. Approche Moléculaire Vers Des Nanomatériaux Inorganiques Composés de Bore : Nouvelles Nanostructures Fonctionnelles, 2016.
- (35) Grosjean, R. Nanomatériaux À Base de Bore Sous Conditions Extrêmes, 2016.
- (36) Terlan, B.; Levin, A.; Börrnert, F.; Simon, F.; Oschatz, M.; Schmidt, M.; Cardoso-Gil, R.; Lorenz, T.; Baburin, I.; Joswig, J.; *et al.* Effect of Surface Properties on the Microstructure, Thermal and Colloidal Stability of VB₂ Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5106–5115.
- (37) Terlan, B.; Levin, A. A.; Börrnert, F.; Zeisner, J.; Kataev, V.; Schmidt, M.; Eychmüller, A. A Size-Dependent Analysis of the Structural, Surface, Colloidal, and Thermal Properties of Ti_{1-x}B₂ (X = 0.03–0.08) Nanoparticles. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3460–3468.
- (38) Park, J.; Koo, B.; Hwang, Y.; Bae, C.; An, K.; Park, J.; Park, H. M. Novel Synthesis of Magnetic Fe₂P Nanorods from Thermal Decomposition of Continuously Delivered Precursors Using a Syringe Pump**. **2004**, 2282–2285.
- (39) Qian, C.; Kim, F.; Ma, L.; Tsui, F.; Yang, P.; Liu, J.; Uni, V.; Hill, C.; Carolina, N. Solution-Phase Synthesis of Single-Crystalline Iron Phosphide Nanorods / Nanowires. **2004**, 208–211.
- (40) Henkes, A. E.; Schaak, R. E. Template-Assisted Synthesis of Shape-Controlled Rh₂P Nanocrystals. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 671–677.
- (41) Read, C. G.; Callejas, J. F.; Holder, C. F.; Schaak, R. E. General Strategy for the Synthesis of Transition Metal Phosphide Films for Electrocatalytic Hydrogen and Oxygen Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 12798–12803.
- (42) Callejas, J. F.; Read, C. G.; Roske, C. W.; Lewis, N. S.; Schaak, R. E. Synthesis, Characterization, and Properties of Metal Phosphide Catalysts for the Hydrogen-Evolution Reaction. **2016**.

- (43) Popczun, E. J.; McKone, J. R.; Read, C. G.; Biacchi, A. J.; Wiltrout, A. M.; Lewis, N. S.; Schaak, R. E. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9267–9270.
- (44) Mcenaney, J. M.; Crompton, J. C.; Callejas, J. F.; Popczun, E. J.; Biacchi, A. J.; Lewis, N. S.; Schaak, R. E. Amorphous Molybdenum Phosphide Nanoparticles for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. **2014**.
- (45) Callejas, J. F.; Read, C. G.; Popczun, E. J.; McEnaney, J. M.; Schaak, R. E. Nanostructured Co₂P Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction and Direct Comparison with Morphologically Equivalent CoP. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3769–3774.
- (46) Seo, H. R.; Cho, K. S.; Lee, Y. K. Formation Mechanisms of Ni₂P Nanocrystals Using XANES and EXAFS Spectroscopy. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2011**, *176*, 132–140.
- (47) Wang, J.; Johnston-Peck, A. C.; Tracy, J. B. Nickel Phosphide Nanoparticles with Hollow, Solid, and Amorphous Structures. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4462–4467.
- (48) Moreau, L. M.; Ha, D.; Zhang, H.; Hovden, R.; Muller, D. A.; Robinson, R. D. Defining Crystalline/Amorphous Phases of Nanoparticles through X - Ray Absorption Spectroscopy and X-ray Di Fraction: The Case of Nickel Phosphide. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2394–2403.
- (49) Guo, L.; Zhao, Y.; Yao, Z.; Alexander, A.-M.; Hargreaves, J. S. J.; Popczun, E. J.; McKone, J. R.; Read, C. G.; Biacchi, A. J.; Wiltrout, A. M.; *et al.* Mechanical Mixtures of Metal Oxides and Phosphorus Pentoxide as Novel Precursors for the Synthesis of Transition-Metal Phosphides. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 1225–1232.
- (50) Park, J.; Koo, B.; Yoon, K. Y.; Hwang, Y.; Kang, M.; Park, J. G.; Hyeon, T. Generalized Synthesis of Metal Phosphide Nanorods via Thermal Decomposition of Continuously Delivered Metal-Phosphine Complexes Using a Syringe Pump. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8433–8440.
- (51) Gregg, K. A.; Perera, S. C.; Lawes, G.; Shinozaki, S.; Brock, S. L. Controlled Synthesis of MnP Nanorods: Effect of Shape Anisotropy on Magnetization. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 879–886.
- (52) Henkes, A. E.; Schaak, R. E. Trioctylphosphine: A General Phosphorus Source for the

- Low-Temperature Conversion of Metals into Metal Phosphides. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4234–4242.
- (53) Muthuswamy, E.; Savithra, G. H. L.; Brock, S. L. Synthetic Levers Enabling Independent Control of Phase, Size, and Morphology in Nickel Phosphide Nanoparticles. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2402–2411.
- (54) Chiang, R.; Chiang, R. Formation of of Hollow Ni₂P Nanoparticles Based on the Nanoscale Kirkendall Effect. *Inorg.Chem.* **2007**, *46*, 1–8.
- (55) Wei, J.; Ni, Y.; Xiang, N.; Zhang, Y.; Ma, X. Urchin-like Ni_xPy Hollow Superstructures: Mild Solvothermal Synthesis and Enhanced Catalytic Performance for the Reduction of 4-Nitrophenol. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 2113.
- (56) Li, J.; Ni, Y. H.; Liao, K. M.; Hong, J. M. Hydrothermal Synthesis of Ni₁₂P₅ Hollow Microspheres, Characterization and Photocatalytic Degradation Property. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332*, 231–236.
- (57) Mi, K.; Ni, Y.; Hong, J. Solvent-Controlled Syntheses of Ni₁₂P₅ and Ni₂P Nanocrystals and Photocatalytic Property Comparison. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 1452–1456.
- (58) Yuan, F.; Ni, Y.; Zhang, L.; Ma, X.; Hong, J. Rod-Like Co₂P Nanostructures: Improved Synthesis, Catalytic Property and Application in the Removal of Heavy Metal. *J. Clust. Sci.* **2013**, *24*, 1067–1080.
- (59) Su, H. L.; Xie, Y.; Li, B.; Liu, X. M.; Qian, Y. T. Simple, Convenient, Mild Solvothermal Route to Nanocrystalline Cu₃P and Ni₂P. *Solid State Ionics* **1999**, *122*, 157–160.
- (60) Wang, X.; Wan, F.; Gao, Y.; Liu, J.; Jiang, K. Synthesis of High-Quality Ni₂P Hollow Sphere via a Template-Free Surfactant-Assisted Solvothermal Route. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 2569–2574.
- (61) Xie, Y.; Su, H. L.; Qian, X. F.; Liu, X. M.; Qian, Y. T. A Mild One-Step Solvothermal Route to Metal Phosphides (Metal = Co, Ni, Cu). *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 88–91.
- (62) Luo, F.; Su, H.-L.; Song, W.; Wang, Z.-M.; Yan, Z.-G.; Yan, C.-H. Magnetic and Magnetotransport Properties of Fe₂P Nanocrystallites via a Solvothermal Route. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 111.

- (63) Carenco, S.; Hu, Y.; Florea, I.; Ersen, O.; Boissie, C. Metal-Dependent Interplay between Crystallization and Phosphorus Diffusion during the Synthesis of Metal Phosphide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4134–4145.
- (64) Carenco, S.; Hu, Y.; Florea, I.; Ersen, O.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Mézailles, N. Structural Transitions at the Nanoscale: The Example of Palladium Phosphides Synthesized from White Phosphorus. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 12667–12674.
- (65) Carenco, S.; Resa, I.; Le Goff, X.; Le Floch, P.; Mézailles, N. White Phosphorus as Single Source of “P” in the Synthesis of Nickel Phosphide. *Chem. Commun.* **2008**, 2568–2570.
- (66) Carenco, S.; Le Goff, X. F.; Shi, J.; Roiban, L.; Ersen, O.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Mézailles, N. Magnetic Core-Shell Nanoparticles from Nanoscale-Induced Phase Segregation. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2270–2277.
- (67) Hultgren, R.; Gingrich, N. S.; Warren, B. E. The Atomic Distribution in Red and Black Phosphorus Hultgren, R., Gingrich, N. S., & Warren, B. E. (1935). The Atomic Distribution in Red and Black Phosphorus and the Crystal Structure of Black Phosphorus. *The Journal of Chemical Physics*, 3(6), 351. [Http: J. Chem. Phys.](http://J.Chem.Phys.1935.3.351) **1935**, *3*, 351.
- (68) Ruck, M.; Hoppe, D.; Wahl, B.; Simon, P.; Wang, Y.; Seifert, G. Fibrous Red Phosphorus. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7616–7619.
- (69) Bachhuber, F.; Appen, J. Von; Dronskowski, R.; Schmidt, P.; Nilges, T.; Pfitzner, A.; Wehrich, R. The Extended Stability Range of Phosphorus Allotropes. *Angew. Chem. Int. Ed. 2014*, **2014**, *53*, 11629–11633.
- (70) Schlesinger, M. E. The Thermodynamic Properties of Phosphorus and Solid Binary Phosphides. **2002**.
- (71) Deng, Y.; Zhou, Y.; Yao, Y.; Wang, J. Facile Synthesis of Nanosized Nickel Phosphides with Controllable Phase and Morphology. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 4083.
- (72) Dou, Y. Y.; Li, G. R.; Song, J.; Gao, X. P. Nickel Phosphide-Embedded Graphene as Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1339.
- (73) Liu, J.; Chen, X.; Shao, M.; An, C.; Yu, W.; Qian, Y. Surfactant-Aided Solvothermal Synthesis of Dinickel Phosphide Nanocrystallites Using Red Phosphorus as Starting

- Materials. *J. Cryst. Growth* **2003**, *252*, 297–301.
- (74) Lincke, H.; Hermes, W.; Nilges, T.; Pöttgen, R. Ternary Phosphides $Ce_3Zn_{2-x}P_4$ and $Ce_4Zn_{2-x}P_5$ - Stacking Variants of CeP_6 Octahedra and ZnP_4 Tetrahedra. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 1480–1484.
- (75) Häggström, L.; Wäppling, R.; Ericsson, T.; Andersson, Y.; Rundqvist, S. Mössbauer and X-Ray Studies of Fe_5PB_2 . *J. Solid State Chem.* **1975**, *13*, 84–91.
- (76) Durand, J. Concentration Dependence of the Magnetic Properties in Amorphous Fe-P-B Alloys. *IEEE Trans. Magn.* **1976**, *12*, 945–947.
- (77) Amamou, A.; Krill, G. Photoemission and Band Structure of Crystalline and Amorphous Iron Phosphoborides. *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1087–1090.
- (78) Gravano, S. M.; Torchio, S.; Angelini, E.; Antonione, C.; Baricco, M. Structural Aspects and the Anodic Behaviour of $Fe_{34}Ni_{36}Cr_{10}P_{14}B_6$ Amorphous Alloy Submitted to Different Heat Treatments. *Corros. Sci.* **1991**, *32*, 509–519.
- (79) Hu, Z.; Chen, Y.; Hsia, Y. Ultrafine Amorphous $FeNiB$ and $FePB$ Particles. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **1993**, *76*, 121–123.
- (80) Xia, W. S.; Jiang, Y. S.; Chen, Y. A Theoretical Study on Interactions between the Components of Amorphous Alloy Fe (or Ni) -P-B Systems. *J. Mol. Struct.* **1996**, *366*, 259–263.
- (81) Ma, Y.; Li, W.; Zhang, M.; Zhou, Y.; Tao, K. Preparation and Catalytic Properties of Amorphous Alloys in Hydrogenation of Sulfolene. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *243*, 215–223.
- (82) Wang, W.; Shen, J.; Chen, Y. Hydrogenation of p -Chloronitrobenzene on Ni-P-B Nanoalloy Catalysts. **2006**, 8860–8865.
- (83) Rundqvist, S.; Yhland, M.; Krohn, C.; Motzfeldt, K.; Theander, O.; Flood, H. X-Ray Investigations of the Ternary System Fe-P-B. Some Features of the Systems Cr-P-B, Mn-P-B, Co-P-B and Ni-P-B. *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 1–19.
- (84) Schaak, R. E.; Cava, R. J. Boron Substitution in Ternary Metal Phosphide Superconductors. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 1231–1235.
- (85) McGuire, M. A.; Parker, D. S. Superconductivity at 9 K in Mo_5PB_2 with Evidence for Multiple Gaps. *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 64507.

Chapitre 2 :
Synthèse de borures métalliques en
sels fondus

Ce chapitre 2 porte sur l'étude d'une nouvelle voie de synthèse colloïdale de borures de métaux de transition en sels fondus inorganiques à la composition du mélange eutectique. Dans un premier temps, le cas des borures de nickel sera étudié de manière approfondie afin de déterminer l'ensemble des paramètres pouvant influencer sur cette synthèse, comme la température de réaction, le milieu fondu utilisé, le protocole de lavage ou encore le ratio initial entre précurseurs bore:nickel (B:Ni). Ces différents paramètres permettent également de proposer des pistes concernant les mécanismes réactionnels. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'extension de cette nouvelle voie de synthèse à différents métaux.

I) Les synthèses en sels fondus

1) Les différentes avancées des synthèses en sels fondus : voie « classique »

La synthèse de borures métalliques à l'échelle nanométrique en milieu sels fondus a été reportée pour la première fois par Portehault *et al*¹. Il s'agissait de provoquer sous atmosphère inerte la réaction entre un sel métallique et NaBH₄ comme réducteur du sel et source de bore. Ces travaux permettaient l'obtention de nanoparticules de plusieurs borures métalliques : Mn₂B, FeB, HfB₂, NbB₂, MoB₄, CeB₆ et CaB₆ dans un mélange LiCl/KCl à sa composition eutectique et à des températures de réaction comprises entre 500 °C et 900 °C. Ces travaux en sels fondus ont été repris par Terlan *et al*² pour la synthèse d'autres borures métalliques : VB₂ et TiB₂. De nouvelles avancées ont été faites lors de la thèse de Guillaume Gouget au laboratoire LCMCP³. Une partie de ses travaux a porté sur l'extension de cette voie de synthèse à d'autres borures métalliques, tels que Ni₄B₃, NiB, CoB, YB₄ et YB₆. Ces avancées ont également permis l'obtention de très petits cristaux de borures métalliques présentant une grande surface spécifique. De plus, le contrôle de la taille et de la stoechiométrie de ces nanoparticules de borures métalliques a été rendu possible par la modification des paramètres expérimentaux, en particulier la proportion en réactifs, la température et la durée de synthèse.⁴ Le contrôle de la morphologie et de la taille des particules formées reste pourtant limité et les nanoparticules obtenues présentent toutes à leur surface une couche de bore amorphe partiellement oxydée et contenant des inclusions métalliques. Cette couche de bore amorphe, qui n'a pas pu être éliminée par les nombreux traitements post-synthèse étudiés, peut constituer une portion non négligeable du matériau, de 40 à 85 % vol., allant jusqu'à former une matrice autour des nanoparticules cristallines de borures métalliques. L'oxydation du bore amorphe s'explique par le fait que l'ensemble de ces synthèses ont lieu dans les chlorures (LiCl/KCl), nécessitant ainsi une étape de lavage à l'eau.

Une partie des travaux de thèse de Guillaume Gouget³ et Rémi Grosjean⁵ dans l'équipe a donc porté sur l'utilisation de sels inorganiques lavables par des solvants moins oxydants que l'eau, tel que le mélange LiI/KI qui est soluble dans le méthanol. Le but est de diminuer l'oxydation de la matrice de bore amorphe. Cette synthèse de nanomatériaux très facilement oxydables au contact de l'air ou l'eau a été rendue possible par le lavage du sel inorganique au méthanol.

2) Le dispositif expérimental pour la « voie classique »

La voie de synthèse utilisée jusqu'alors au laboratoire repose sur la réaction de borohydrures, comme NaBH_4 , et de chlorures métalliques, dans un mélange de sels fondus inorganiques.^{1,4,6} Du fait de la réactivité des précurseurs et des produits de synthèse vis-à-vis de l'oxygène et/ou de l'eau, la préparation du mélange réactionnel et la synthèse sont réalisées sous conditions inertes. Les réactifs sont stockés et manipulés en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon, la réaction sous argon est mise en œuvre par des techniques Schlenk classiques, les borures métalliques sont enfin stockés en boîte à gants inerte.

Le principe de la réaction est décrit Figure II-8. Le chlorure métallique (MCl_x), le borohydrure de sodium (NaBH_4) et le mélange de sels inorganiques à la composition de l'eutectique (LiCl/KCl 45/55 mass. ou LiI/KI 58/42 mass.) sont mélangés à l'état de poudre et broyés afin d'obtenir un milieu réactionnel le plus homogène possible.

La poudre est ensuite placée dans un creuset en carbone vitreux, lui-même inséré dans un tube en quartz. Le carbone vitreux est l'un des rares matériaux répondant au critère d'inertie thermique et de faible réactivité vis-à-vis des sels fondus et du bore dans la gamme de température visée (typiquement entre 400 et 800 °C). Le but de ce creuset est d'éviter que le milieu réactionnel soit en contact avec les parois en quartz qui peuvent réagir avec les ions alcalins des sels fondus. Le quartz pourrait aussi contaminer les produits en apportant de l'oxygène.

Le tube en quartz est ensuite placé dans le four tubulaire vertical et branché sous flux d'argon. De plus, la longueur de la zone de chauffe, entre 5 et 8 cm, permet un chauffage homogène du milieu réactionnel tout en évitant sa volatilisation en dehors de cette zone de chauffe. En effet la pression de vapeur saturante du sel est non négligeable au-delà de 800 °C, température nécessaire à la cristallisation de certains borures. La rampe usuelle de montée en température a été définie à 10 °C min^{-1} . Le milieu réactionnel est ensuite mélangé pendant toute la durée du chauffage à l'aide d'une tige en carbone vitreux connectée à un moteur pour pale d'agitation.

Après refroidissement à température ambiante, un bloc de sel contenant les nanoparticules de borures métalliques est obtenu. La dernière étape de la synthèse est la dissolution du sel et le lavage des nanoparticules par un solvant polaire (eau ou méthanol). Après séchage sous cloche à vide, une poudre noire est isolée sous argon et stockée en boîte à gants inerte.

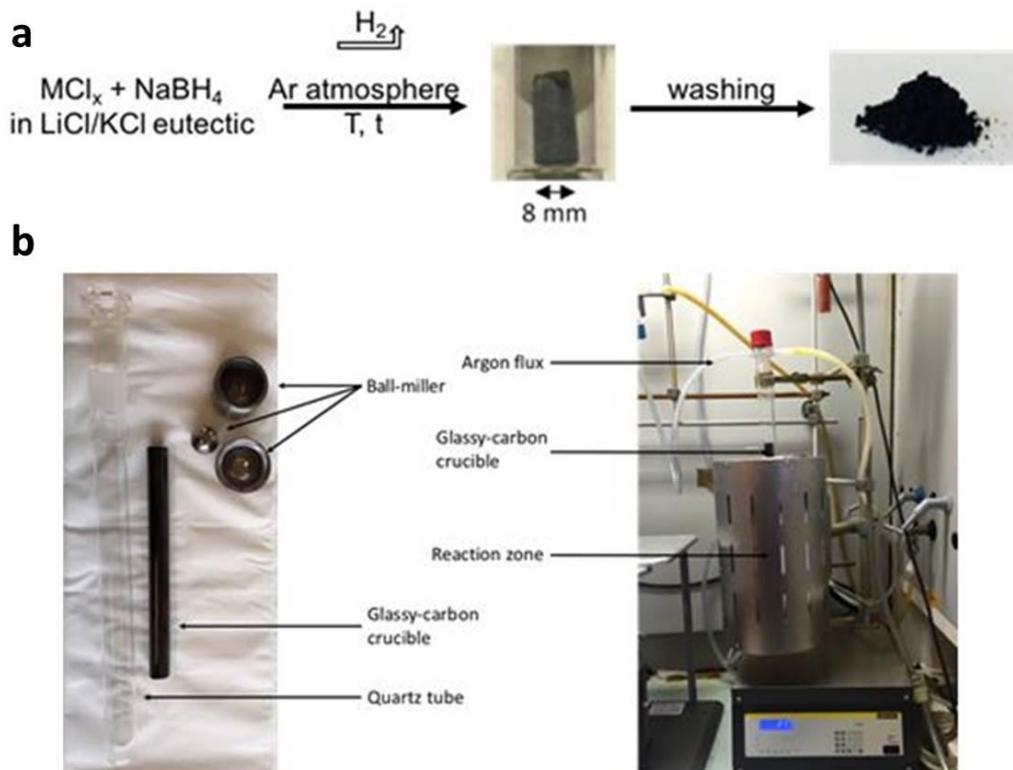


Figure II-8 a) Principe de la synthèse de borures métalliques en sels fondus inorganiques préalablement développée. Le solvant inorganique choisi ici est un mélange de LiCl et KCl à la composition de l'eutectique (45/55 mass., $T_f = 353 \text{ °C}$) ; b) gauche : photographie des pièces constitutives du montage réactionnel avec le bol de broyage en acier inoxydable ainsi que sa bille de broyage ; droite : photographie du montage réactionnel, en cours de fonctionnement.³

II) Vers une nouvelle synthèse des borures de nickel

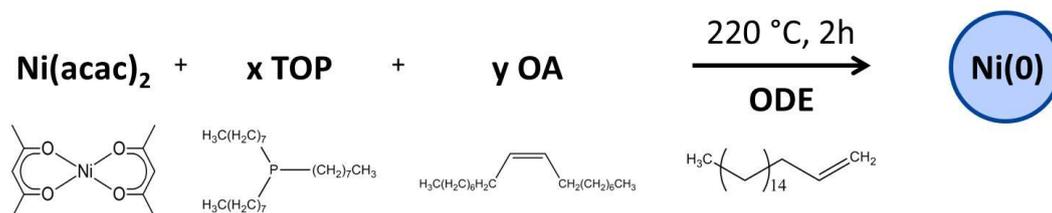
1) Mode opératoire

La synthèse de borures métalliques précédemment décrite permet la formation de borures variés (nickel, cobalt, hafnium, titane), avec un contrôle des phases cristallines à l'échelle nanométrique,^{3,5} mais elle fournit des échantillons polydisperses.

Afin de mieux contrôler l'homogénéité en taille des nanoparticules de borures métalliques obtenues, une nouvelle synthèse colloïdale en sels fondus inorganiques a été développée. Celle-ci se distingue par le précurseur métallique utilisé : des nanoparticules de nickel (0) préalablement synthétisées par voie colloïdale en solvants organiques. La gamme

de température de synthèse des borures est aussi remarquable, car comprise entre 350 et 450 °C, donc relativement basse en comparaison de la voie précédemment décrite.

First Step : Nanoparticle Synthesis



Second Step : Nickel Boride Synthesis

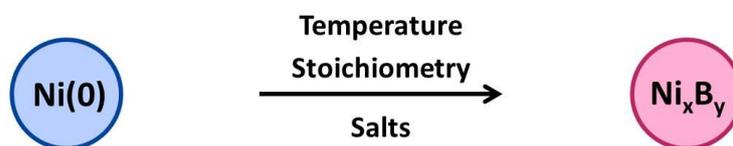


Figure II-9 Schéma de principe de la synthèse de borures de nickel en sels fondus par incorporation de bore. Première étape : synthèse de nanoparticules de nickel (0) avec un diamètre contrôlé ; deuxième étape : conversion des nanoparticules de nickel (0) par incorporation de bore en milieu sels fondus.

Les deux étapes de la synthèse sont schématisées Figure II-9. L'ensemble des manipulations utilise le même dispositif sous argon que celui détaillé Figure II-8b. Dans un premier temps les nanoparticules de nickel (0) sont obtenues par la réduction de l'acétylacetonate de nickel par l'oleylamine (OA) en présence de trioctylphosphine (TOP).^{7,8} La TOP sert de complexant de surface, ligand, stabilisant les nanoparticules de nickel (0) et permettant de contrôler leur taille.^{7,8} Lors de la réaction une faible quantité de phosphine se décompose lors de la réaction. Cette phosphine s'insère ensuite en faible quantité dans les nanoparticules de nickel (0). Un lavage méticuleux des nanoparticules est ensuite réalisé à l'aide d'un mélange THF/acétone pour éliminer le maximum de composés organiques carbonés, azotés et phosphorés. Le but est de minimiser la quantité de ces espèces organiques présentes lors de la synthèse en sels fondus et donc d'éviter la formation de sous-produits. En effet l'azote peut, au contact du bore et à haute température, former du nitrure de bore hexagonal en sels fondus.⁹ Ce composé est très stable et pourrait limiter la réactivité des nanoparticules de borures de nickel une fois déposé à leur surface. Des espèces telles que des carbures de nickel ou des phosphures de nickel sont également susceptibles de se former suite à un mauvais lavage des nanoparticules de nickel (0) initiales.^{10,11}

Une fois séchées, les nanoparticules de nickel (0) sont mises en suspension dans du toluène. La suspension est ajoutée à un mélange de sels LiI/KI sous forme de poudre préalablement préparée en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le toluène est ensuite évaporé sous vide pendant 2 h pour obtenir un mélange eutectique de sels imprégné par les nanoparticules de nickel (0). La deuxième étape de cette synthèse consiste à ajouter en boîte à gants la quantité souhaitée de NaBH_4 au mélange de sels imprégné par les nanoparticules de nickel (0) puis le tout est mélangé par broyage afin de s'assurer de l'homogénéité du mélange réactionnel. Le milieu réactionnel est transféré dans un tube en carbone vitreux, qui est inséré dans un tube en quartz, lequel est placé dans un four vertical sous agitation mécanique. Le milieu est chauffé à $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ à une température fixée entre 350 et $450\text{ }^\circ\text{C}$. La température est ensuite maintenue pendant 1 h 30. Une fois la réaction terminée, le mélange est laissé à refroidir à température ambiante. Après refroidissement, le bloc de sel contenant les nanoparticules de borures de nickel est dissout et les particules sont lavées au méthanol par quatre cycles de centrifugation/redispersion dans le toluène. Les nanoparticules sont enfin séchées sous cloche à vide et stockées en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Plusieurs paramètres, tels que la température de réaction, la quantité de bore introduite dans le milieu réactionnel, le mélange de sel utilisé ainsi que la taille des nanoparticules de nickel (0) initiales jouent un rôle important lors de cette synthèse de borures de nickel. L'ensemble de ces paramètres est exploré dans la suite de ce chapitre.

2) Effet de la température

a) Résultats expérimentaux

Des synthèses ont été effectuées à partir de nanoparticules de nickel de 28 nm à différentes températures entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ et $750\text{ }^\circ\text{C}$ avec un ratio $\text{B:Ni} = 1:1$ dans LiCl/KCl , excepté pour les synthèses à $350\text{ }^\circ\text{C}$. En effet, le point de fusion du mélange LiCl/KCl ($353\text{ }^\circ\text{C}$) est trop haut pour que la réaction ait lieu dans ce sel. Un sel avec un point de fusion plus bas était donc nécessaire (mélange eutectique LiI/KI , $T_{\text{fusion}} = 295\text{ }^\circ\text{C}$).

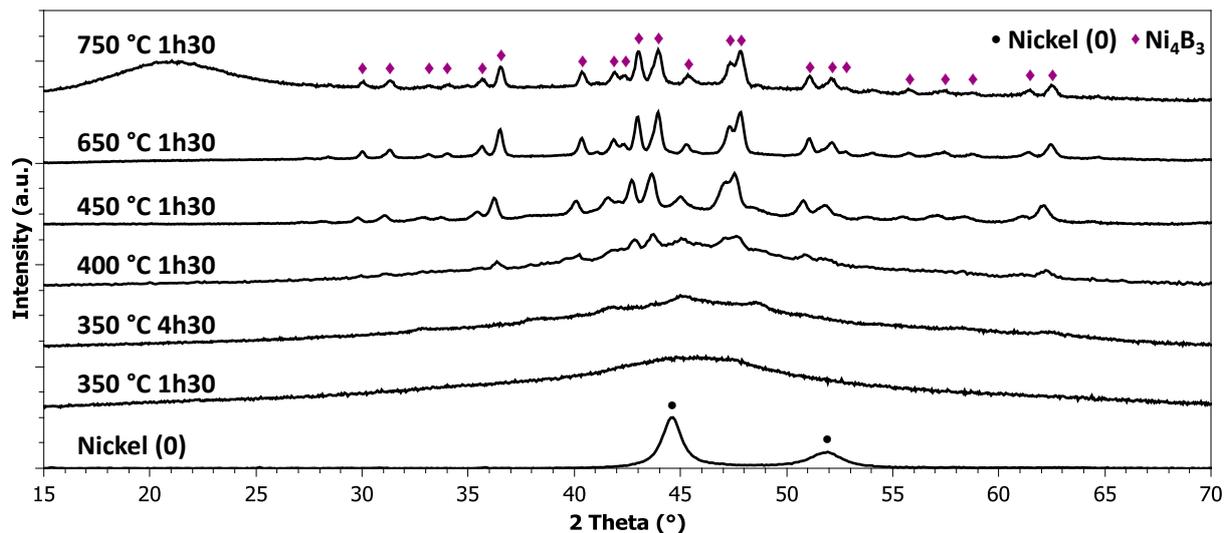


Figure II-10 Diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées à partir d'un ratio B:Ni initial de 1:1 à différentes températures dans LiCl/KCl, sauf à 350 °C où LiI/KI est utilisé. Les réflexions sont indexées selon les fiches ICDD 03-065-2865 pour le nickel métallique et 01-073-2551 pour Ni₄B₃ orthorhombique.

La Figure II-10 montre les diffractogrammes de rayons X des différentes poudres obtenues après lavage. A 350 °C, une phase amorphe d'après la diffraction des rayons X est observée, avec un large pic à environ 47 ° (2 theta Cu K α). Ce diffractogramme est identique à celui déjà obtenu pour les borures de nickel amorphes synthétisés dans l'eau à température ambiante.¹²⁻¹⁴ A 400 °C on note l'apparition de pics larges à 42 °, 45 ° et 49 °. A partir de 450 °C, le pic large aux environs de 47 ° disparaît, suggérant un matériau totalement cristallin. De même, les trois pics qui émergent (42 °, 45 ° 49 °) lors de la réaction à 350 °C pendant 4 h 30 deviennent minoritaires à 400 °C (1h30) par rapport à ceux correspondant à la phase Ni₄B₃ orthorhombique. Ainsi, il semble qu'au moins une autre phase puisse être isolée à basse température. Ces pics n'ont pas pu être attribués à une phase connue des borures de nickel, ni à d'autres solides.

L'influence de la température sur la morphologie des particules a également été étudié par Microscopie Electronique à Transmission (TEM) (Figure II-11).

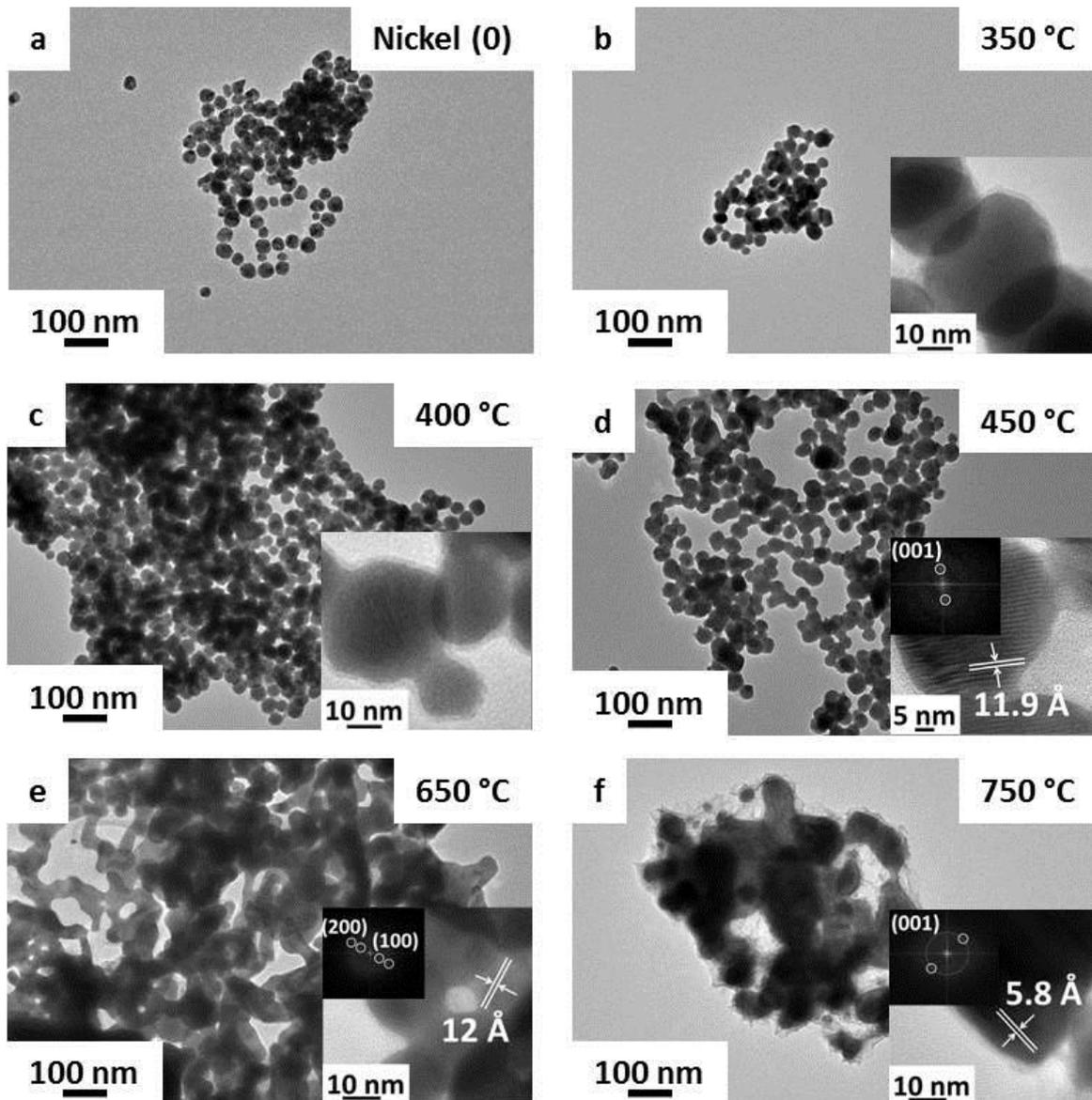


Figure II-11 Clichés TEM de nanoparticules de nickel (0) avant réaction (a), et de Ni_4B_3 synthétisées à partir d'un ratio B:Ni = 1:1 à différentes températures dans LiCl/KCl (excepté pour la réaction à 350 °C effectuée dans Li/KI): b) 350 °C ; c) 400 °C ; d) 450 °C ; e) 650 °C ; f) 750 °C

Les nanoparticules amorphes de borures de nickel synthétisées à 350 °C et les particules obtenues à 400 °C (Figure II-11b et 4c) conservent la même morphologie sphérique des nanoparticules de nickel (0) de départ. A fort grossissement, on constate que les nanoparticules amorphes (350 °C) ou peu cristallisées (400 °C) ont une densité électronique homogène à l'échelle de chaque particule. On remarque aussi, dès 350 °C, la présence d'une couche amorphe dont le faible contraste électronique indique qu'il s'agit d'une phase riche en bore. On remarque également un début de cristallisation à 400 °C avec l'apparition de franges cristallines (Figure II-11c), en accord avec la DRX. A 450 °C, la morphologie sphérique des

nanoparticules initiales est conservée mais on observe un début d'agrégation des particules (Figure II-11d). Ce phénomène d'agrégation est exacerbé à 650 °C (Figure II-11e), avec un nombre plus important de cols de fusions observés entre les particules et une perte de la morphologie sphérique des nanoparticules initiales de nickel (0). A 750 °C (Figure II-11f), on observe une perte totale de la nanostructure initiale avec une très forte agrégation des particules, une augmentation du diamètre moyen et une modification de la couche de surface des particules. En effet, la couche de surface amorphe est de 5 nm d'épaisseur environ, devient plus épaisse, jusqu'à 20 nm et présente une morphologie en feuillet.

Afin de déterminer avec plus de précision la composition de cette couche, une cartographie STEM-EDX a été réalisée par Luisa Ruiz González dans l'équipe de José Gonzales Calbet au Département de Chimie Inorganique de l'Université de Madrid ; les résultats sont présentés sur La Figure II-12. La Figure II-12a indique une distribution homogène du bore et du nickel dans les nanoparticules. De l'oxygène est également observé à la surface de ces particules, au niveau de la couche amorphe. Ceci est confirmé dans la Figure II-12b où on constate que le nickel est très peu présent aux bords de la nanoparticule (jusqu'à 5 nm sur le profile, donc ~2 nm de profondeur), c'est-à-dire au niveau de la couche amorphe. La composition en bore est homogène dans le cœur de la nanoparticule. A partir de ces résultats, on peut conclure que les nanoparticules de borures de nickel sont composées d'un cœur de borure de nickel homogène en bore et en nickel et d'une couche amorphe de bore oxydé. Le bore amorphe est très sensible à l'air et s'oxyde facilement, expliquant ainsi la présence d'oxygène qui apparait lors du lavage à l'eau et/ou de l'exposition de la poudre à l'air.

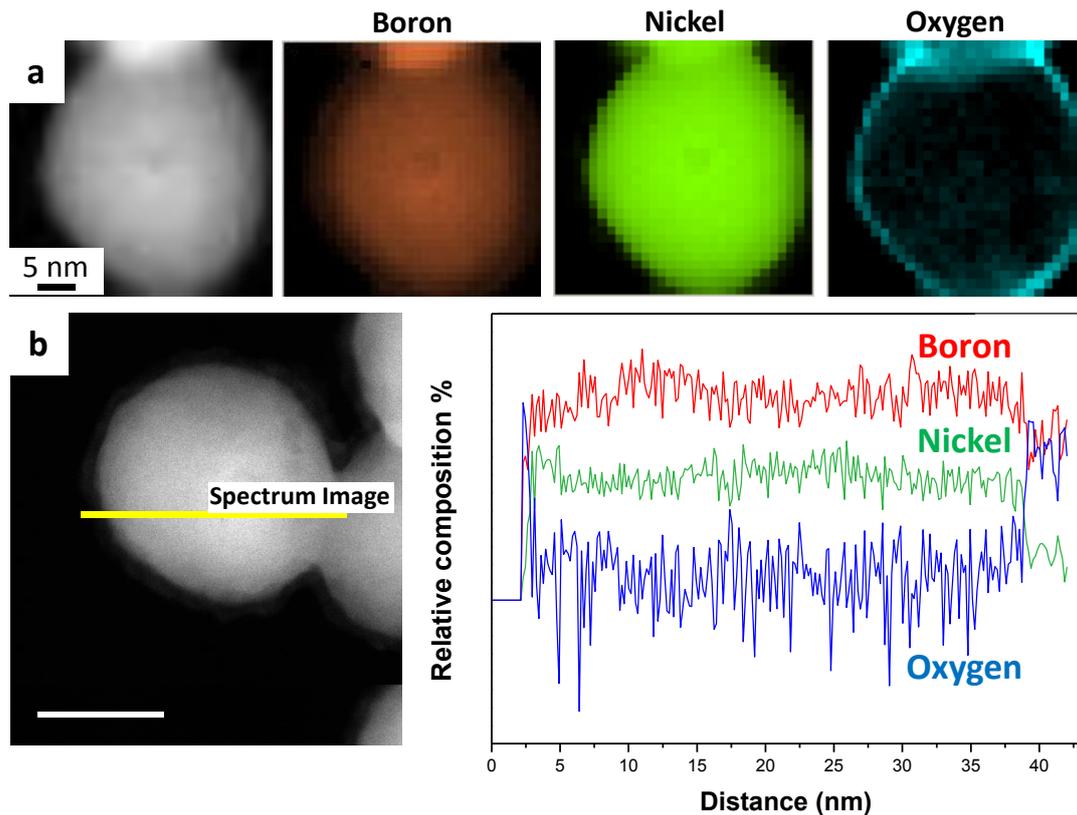


Figure II-12 Cartographie TEM-EDX d'une nanoparticule de Ni_4B_3 synthétisée à partir d'un ratio Ni:B de 1:1 à 400 °C pendant 1 h 30 dans LiI/KI.

En résumé, à 350 °C des nanoparticules de borure de nickel amorphes sont obtenues. Elles cristallisent à partir de 400 °C et sont totalement cristallisées à 450 °C. A des températures plus élevées, les particules s'agrègent fortement. La couche de surface est modifiée à haute température (au-delà de 750 °C). L'apparition d'une nouvelle couche s'apparente à la formation d'hydroxydes de nickel lors de l'étape de lavage des particules à l'eau. Ceci indique qu'à cette température, une plus grande quantité d'atomes de nickel se trouve à la surface des particules, entraînant la formation de ces hydroxydes. Il y a donc, à haute température, un début de perte de la structure locale laissant présager une décomposition de la phase Ni_4B_3 orthorhombique. Pour ces raisons la température de réaction pour les borures de nickel a été fixée à 450 °C par la suite puisqu'il s'agit de la température où le meilleur compromis entre cristallinité et morphologie des nanoparticules est obtenu.

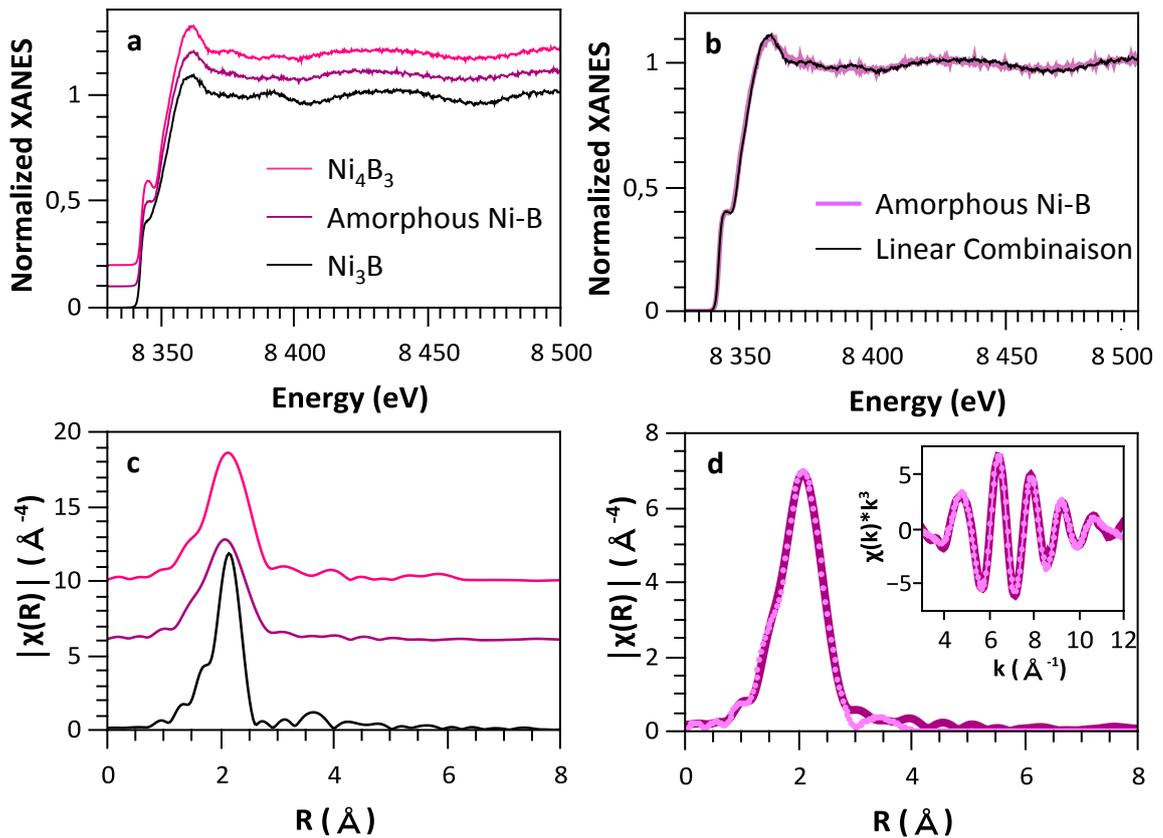


Figure II-13 Nanoparticules de borures de nickel amorphe, de Ni_3B et de Ni_4B_3 synthétisées en sels fondus dans LiI/KI : a) Spectres XANES; b) Combinaison linéaire des spectres de Ni_4B_3 et Ni_3B avec un ratio de 0,7:0,3) superposé au spectre du borure de nickel amorphe ; c) spectres EXAFS dans le R-space ; d) Fit du borure de nickel amorphe (en pointillé) à partir d'une référence de Ni_4B_3 orthorhombique.

En superposant les trois spectres XANES (Figure II-13a), on constate que le pic dans la région du seuil du borure amorphe est d'intensité intermédiaire entre celui de la phase Ni_3B et Ni_4B_3 . Grace au logiciel Athena, une combinaison linéaire entre les spectres XANES de Ni_4B_3 et Ni_3B est réalisée. La combinaison linéaire est reportée sur la Figure II-13b. Pour un rapport $\text{Ni}_4\text{B}_3:\text{Ni}_3\text{B}$ de 0,7:0,3, le fit obtenu est parfaitement superposable à celui des nanoparticules de borure amorphe. Afin de confirmer cette observation, les spectres EXAFS sont eux aussi superposés (Figure II-13c). En allant plus loin dans l'analyse du spectre EXAFS de la phase amorphe, on constate qu'un bon fit, représenté en pointillé sur la Figure II-13d, est obtenu à partir de la phase o- Ni_4B_3 . Les valeurs de distances isolées et des paramètres utilisés pour ce fit sont reportés dans le tableau suivant. Ceci confirme bien que la phase de borure amorphe comporte en majorité des distances interatomiques de la phase o- Ni_4B_3 .

Cependant aucune information sur l'ordre locale du composé amorphe ne pouvait être apportée. Les spectres XANES des borures ont montré que le composé amorphe comporte une structure intermédiaire entre la phase Ni_4B_3 majoritairement et Ni_3B , laissant ainsi pensé qu'à courte distance il exprime des distances interatomiques communes aux deux composés. L'analyse du spectre EXAFS de ce matériau amorphe a confirmé la présence de distances interatomiques de la phase Ni_4B_3 . Le ratio initialement introduit lors de la synthèse du borure amorphe est $\text{B}:\text{Ni} = 1:1$, soit le même que celui utilisé pour le borure Ni_4B_3 . Il paraît donc cohérent que ce composé amorphe exprime à courtes distances des caractéristiques structurales de la phase Ni_4B_3 . Ces résultats laissent penser que la phase amorphe est un intermédiaire présentant à la fois des distances interatomiques à courte échelle de Ni_4B_3 et Ni_3B et que le ratio $\text{B}:\text{Ni}$ introduit dans le mélange réactionnel va guider la formation de l'un des deux composés.

b) Discussion mécanistique

D'un point de vue mécanistique, la formation à 350 °C d'un composé amorphe de borure de nickel, ayant le même ratio $\text{B}:\text{Ni}$ que celui introduit initialement, signifie que l'incorporation du bore dans les nanoparticules de nickel (0) a lieu à basse température, dès que le mélange eutectique fond, c'est-à-dire à 295 ou 355 °C suivant le sel choisi. Une couche de bore amorphe d'épaisseur environ 3 nm entoure ces nanoparticules amorphes. Ainsi l'incorporation du bore s'accompagne d'une étape intermédiaire, où un borure de nickel amorphe est formé et peut être isolé. Avec l'augmentation de la température de réaction, ce borure de nickel amorphe cristallise progressivement. La réaction semble impliquer un mécanisme en deux étapes, avec dans un premier temps l'incorporation du bore dans les nanoparticules de nickel, puis dans un second temps la cristallisation d'une phase de borure de nickel. Dans la suite du manuscrit, cette voie de synthèse sera appelée « par conversion ».

3) Effet de la stœchiométrie

a) Résultats expérimentaux

Afin d'étudier la viabilité du procédé de synthèse pour le contrôle de la stœchiométrie du composé obtenu, le rôle du ratio $\text{B}:\text{Ni}$ des réactifs a été étudié. En effet plusieurs phases cristallines de borures de nickel existent : Ni_3B , Ni_7B_3 , Ni_2B , Ni_4B_3 (orthorhombique et monoclinique) et NiB^{15} .

L'ensemble de ces résultats est schématisé Figure II-14 dans un diagramme de spéciation regroupant toutes les phases de borures de nickel obtenues à l'échelle nanométrique par cette nouvelle voie de synthèse. Les diagrammes RX ayant permis de tracer ce diagramme sont reportés sur la Figure A64 en Annexes.

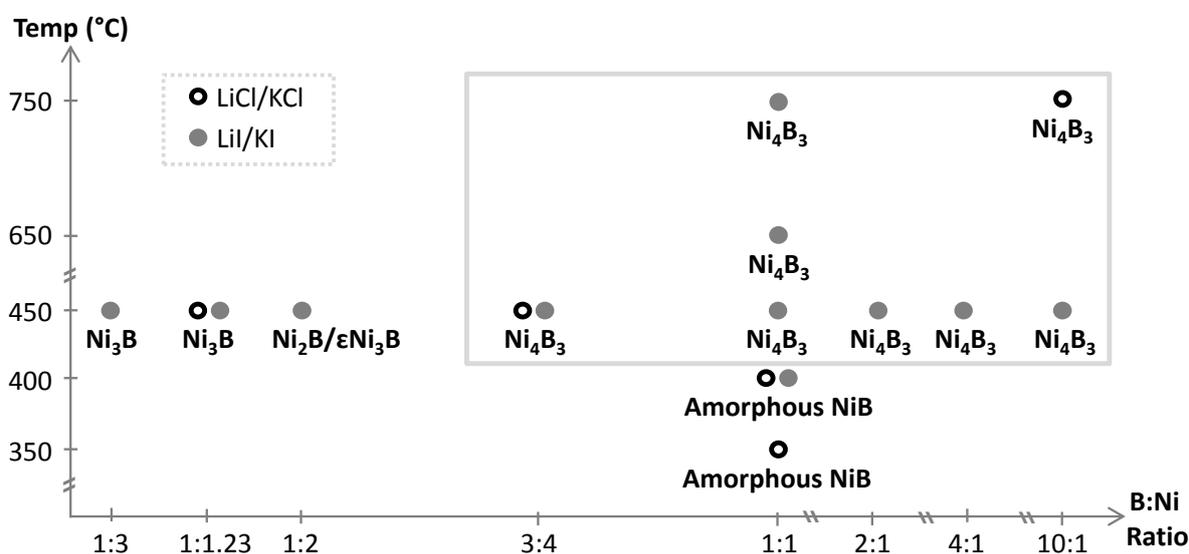


Figure II-14 Diagramme de spéciation des borures de nickel obtenus à l'échelle nanométrique par la nouvelle voie de synthèse « par conversion ».

La Figure II-15 représente les diffractogrammes des borures de nickel synthétisés en changeant uniquement le ratio initial B:Ni. La température, le temps de réaction, le sel fondu et le lavage sont identiques : 450 °C, 1h30, LiCl/KCl et lavage à l'eau milliQ, respectivement. Les résultats obtenus peuvent être séparés en deux groupes, selon que les ratios B:Ni initiaux sont pauvres (3:1 ; 2:1 ; 4:3) ou riches (1:1 ; 2:1 ; 4:1 ; 10:1) en bore.

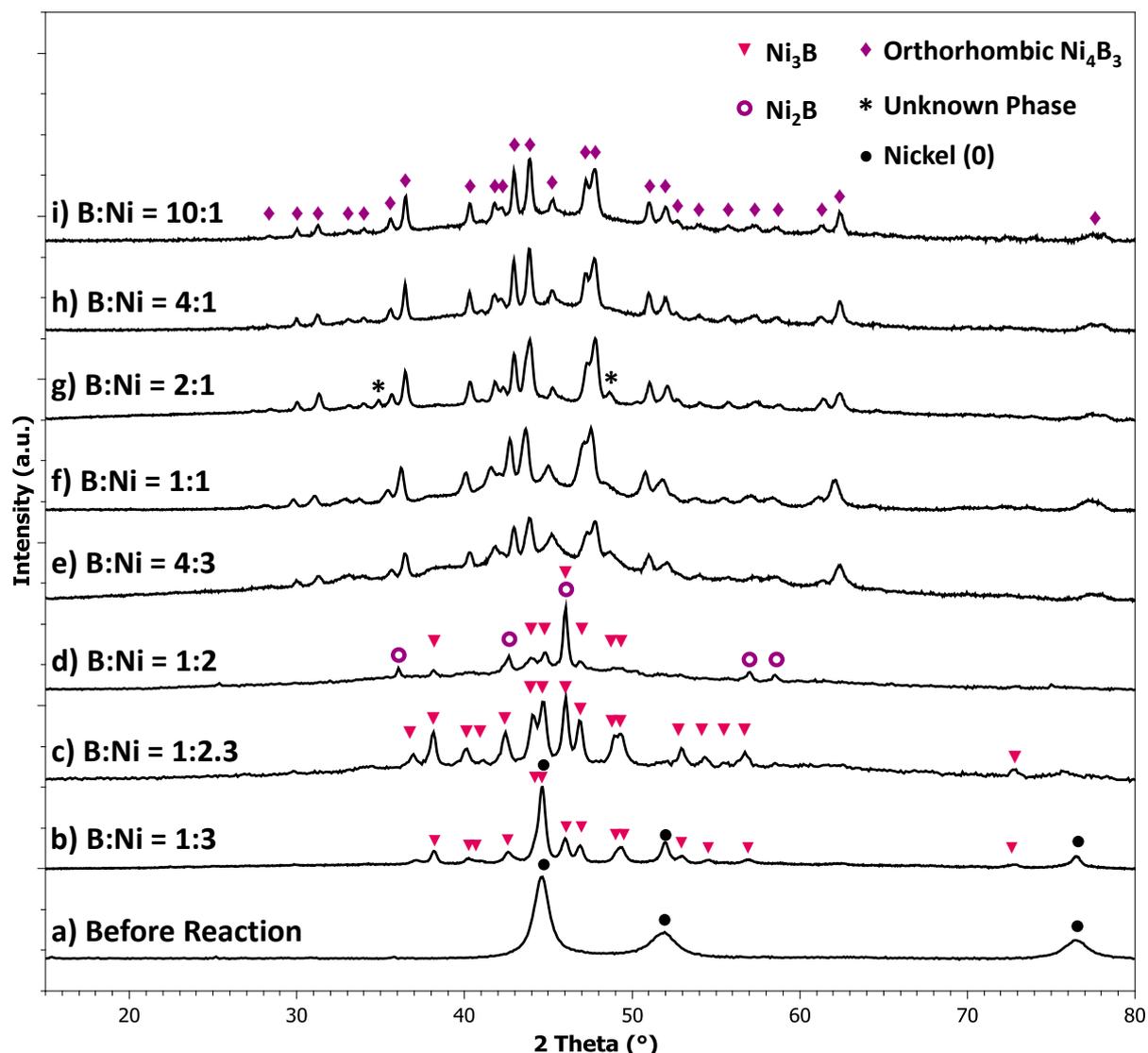


Figure II-15 Diffractogrammes des différentes poudres obtenues en changeant les ratios B:Ni initiaux (de 1:3 à 10:1) à 450 °C dans LiCl/KCl. Les réflexions sont indexées selon les fiches ICDD 03-065-2865 pour le nickel, 00-019-0834 pour Ni₃B, 00-025-0576 pour Ni₂B et 01-073-2551 pour Ni₄B₃.

Les phases de borures de nickel pauvres en bore Ni₃B et Ni₄B₃ sont isolées comme seules phases cristallines détectées, pour les ratios initiaux B:Ni, de 1:3 à 1:2,3 pour Ni₃B, de 3:4 à 10:1 pour Ni₄B₃ (Figure II-15). La phase Ni₂B a été obtenue pour B:Ni = 1:2, avec Ni₃B comme impureté. Des analyses DRX de plusieurs échantillons de Ni₃B synthétisés par cette méthode ont cependant montré qu'en utilisant les réactifs en quantité stœchiométrique, c'est-à-dire NaBH₄:Ni = 1:3, une phase résiduelle de Ni (0) est toujours présente en faible quantité (Figure II-15b). Ainsi tout le précurseur métallique de départ n'a pas réagi avec NaBH₄. Afin

de remédier à ce problème, un léger excès de bore a été ajouté pour chaque synthèse, conduisant à la phase Ni_3B pure pour $\text{B}:\text{Ni} = 1:2,3$ (Figure II-15c).

La même démarche est utilisée pour la synthèse de la phase Ni_4B_3 orthorhombique. Le but ici n'est pas d'obtenir une phase Ni_4B_3 orthorhombique pure, puisque c'est déjà le cas à partir d'un ratio de 3:4 (Figure II-15d). Il s'agit de diminuer la proportion de phase amorphe, observée en DRX sous forme d'une large bosse centrée à 47° (2θ $\text{CuK}\alpha$), et qui est habituellement observée pour les borures de nickel amorphes.¹²⁻¹⁴ On constate Figure II-15e, qu'avec un milieu réactionnel en légère sur-stœchiométrie en bore ($\text{B}:\text{Ni} = 1:1$), on obtient la phase Ni_4B_3 orthorhombique avec une diminution du signal de la phase amorphe caractérisée par la bosse centrée à 47° . Augmenter légèrement la stœchiométrie en bore permet donc de diminuer la présence de la phase amorphe avec la phase cristalline de Ni_4B_3 orthorhombique.

De façon remarquable, la phase NiB n'est pas isolée, même en présence d'un excès de précurseur de bore, qui conduit inéluctablement à Ni_4B_3 orthorhombique. Lors des réactions menées à 450°C pour $\text{B}:\text{Ni} = 4:1$ et $10:1$, un dégagement gazeux est observé lors d'un lavage à l'eau du milieu réactionnel. Il est attribué à la formation de dihydrogène. Ceci indiquerait qu'une partie du réactif NaBH_4 en excès n'a pas réagi. La DRX n'indique aucune différence notable pour les échantillons de Ni_4B_3 synthétisés à partir des ratios de 1:1 à 10:1 (Figure II-15). Néanmoins, l'observation de ces différents échantillons par TEM (Figure II-16) met en évidence de fortes différences de taille et de morphologie entre ces échantillons. On constate que pour des ratios initiaux de 3:4 à 2:1, la morphologie sphérique des nanoparticules de nickel (0) initiales est conservée. Les diamètres moyens évalués par TEM des nanoparticules de Ni_4B_3 sont également proches (Tableau II-1), passant de 28 nm pour les nanoparticules de nickel (0) à 32-38 nm pour celles de Ni_4B_3 . Les distributions en taille de ces nanoparticules de Ni_4B_3 (Figure II-16b et 9c) sont elles aussi comparables à celles des nanoparticules de nickel (0) initiales. De plus, le calcul des tailles de cristallites par la relation de Scherrer, nous apporte plusieurs informations. Premièrement, la taille moyenne des cristallites est de 7 nm pour les nanoparticules de nickel (0) initiales, tandis que celle mesurée par TEM est de 28 nm. Ceci indique que les nanoparticules initiales sont polycristallines, en accord avec la littérature.⁷ Au contraire, pour les nanoparticules de Ni_4B_3 obtenues à partir d'un ratio $\text{B}:\text{Ni}$ de 3:4, 1:1 et 2:1, les domaines cristallins sont plus grands, respectivement de 24 nm, 21 nm et 28 nm, proches des tailles apparentes de cristallites obtenues à partir de la relation de Scherrer. La microscopie électronique à transmission en haute résolution Figure II-17b et 9c,

nous montre la présence de franges cristallines de diffraction continues au sein d'une même nanoparticule de Ni_4B_3 . On remarque également une continuité de ces franges entre deux voire plusieurs nanoparticules. Ces données nous indiquent donc que pour des ratios B:Ni compris entre 3:4 et 2:1, les nanoparticules de Ni_4B_3 sont monocristallines. De plus, la présence d'une couche amorphe d'épaisseur environ 2-3 nm est mise en évidence (Figure II-17c). Celle-ci présente une densité électronique plus faible que les phases cristallines de borures de nickel. Suite aux résultats de la Partie II-2 Figure II-12, on en déduit que cette couche correspond majoritairement à du bore amorphe oxydé. L'analyse élémentaire de ces borures de nickel pauvres en bore a été faite par EDX. Les résultats sont regroupés en annexe, dans le Tableau A9. Les rapports B:Ni obtenus sont de 0,24 pour la phase Ni_3B et de 0,41 pour Ni_2B . Dans les deux cas, les valeurs sont inférieures à la stœchiométrie attendue de 0,33 pour Ni_3B et 0,5 pour Ni_2B . Ce qui indique un déficit de bore. Dans le cas de Ni_3B , ce phénomène peut s'expliquer par la présence résiduelle de nickel métallique dans l'échantillon étudié, vu en DRX. Pour l'échantillon principalement composé de Ni_2B , la présence de la phase Ni_3B en impureté, observée en DRX, est responsable du déficit apparent de bore pour une phase Ni_2B . On note également la présence en faible proportion de phosphore avec un rapport P:Ni inférieur à 0,05 quels que soient l'échantillon et la méthode de quantification utilisés. Le phosphore présent provient de la synthèse en milieu des nanoparticules de nickel (0). Une faible quantité de TOP s'est lors introduite dans les nanoparticules.¹⁶ Des traces de sodium sont enfin observées (inférieures à 0,01 ppm).

Ratio initial B:Ni (molaire) introduit	Taille de cristallite (DRX) (nm)	Diamètre moyen (TEM) (nm)
Avant réaction	7	28
3:4	24	32
1:1	21	38
2:1	28	37
4:1	34	50
10:1	33	55

Tableau II-1 Diamètres moyens des nanoparticules de Ni_4B_3 synthétisées à partir de différents ratios molaires initiaux B:Ni à 450°C pendant 1 h 30 dans LiCl/KCl. Les diamètres sont mesurés par TEM sur au moins 100 particules. Les tailles de cristallites sont calculées en appliquant la relation de Scherrer sur les raies de réflexions (010), (100), (211), (311), (410), (212), (511) et (020) des diagrammes de DRX.

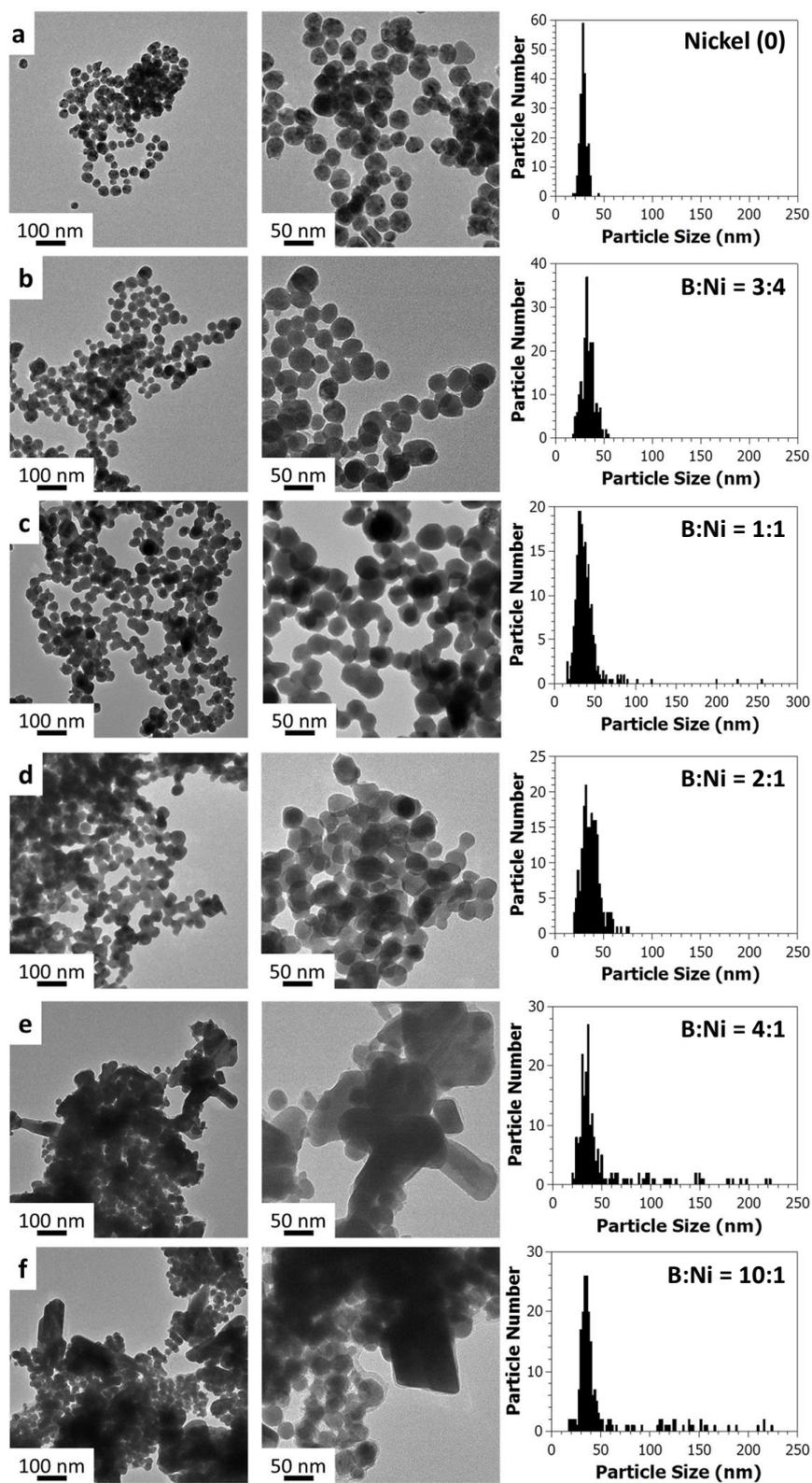


Figure II-16 Clichés TEM et distribution en taille de particules de Ni_4B_3 synthétisées à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h 30 dans LiCl/KCl à partir de différents ratio initiaux B:Ni. a) Nanoparticules de nickel (0) avant réaction avec NaBH_4 ; b) B:Ni = 3:4 ; c) B:Ni= 1:1 ; d) B:Ni = 2:1 ; e) B:Ni = 4:1 ; f) B:Ni = 10:1.

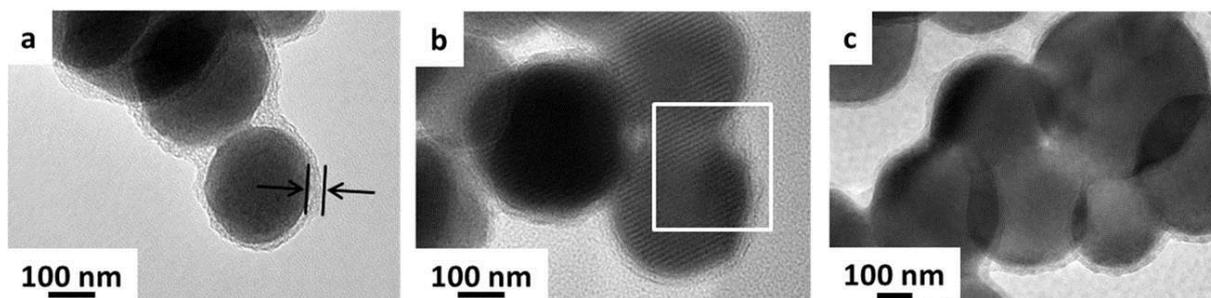


Figure II-17 Clichés TEM à différents grossissements de nanoparticules de Ni_4B_3 synthétisées à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h 30 à partir d'un ratio B:Ni = 1:1 dans LiCl/KCl.

Les observations sont très différentes lorsque l'on passe à des teneurs initiales en bore plus importantes (ratio B:Ni de 4:1 et 10:1), puisqu'une forte modification de la morphologie des nanoparticules a lieu (Figure II-16e et 8f). En effet, les échantillons de Ni_4B_3 obtenus pour B:Ni 4:1 et 10:1 sont constitués de deux familles de particules distinctes. D'une part, sont observées des nanoparticules de morphologie semblable aux nanoparticules de nickel (0) initiales, c'est-à-dire des sphères de 30 nm de diamètre en moyenne, comme celles décrites plus haut pour des teneurs plus faibles en bore. D'autre part, des particules rectangulaires plus grandes sont détectées, avec des longueurs variant entre 30 nm et 200 nm. De plus, malgré une forte augmentation de la quantité de NaBH_4 introduit dans le milieu réactionnel, il n'y a pas d'augmentation de l'épaisseur de la couche de bore amorphe autour des nanoparticules puisque celle-ci est toujours inférieure à 5 nm. Un élargissement de la distribution en taille est également observé. On constate également que les tailles apparentes des domaines cristallins calculées d'après la relation de Scherrer (Tableau II-1) augmentent aussi lorsque le bore est en excès, en accord avec les observations TEM, passant de 21 nm à 28 nm et 33 nm pour les ratios 1:1, 2:1 et 10:1, respectivement. Cependant les tailles des cristallites calculées restent significativement inférieures à celles mesurées en microscopie. Indiquant que les nanoparticules ayant une taille de 30 à 50 nm sont monocristallines tandis que celles ayant un diamètre supérieur à 60 nm sont polycristallines. Enfin, l'introduction de bore en excès n'impacte pas la structure cristalline des nanoparticules, puisque seule la phase o- Ni_4B_3 est détectée par DRX, HRTEM et SAED. Cette observation indique que le précurseur de bore introduit en excès dans le milieu réactionnel n'a pas réagi avec les nanoparticules à l'issue de la synthèse. Les domaines cristallins des échantillons de Ni_4B_3 sont plus grands que ceux des nanoparticules initiales bien que la taille et la morphologie de ces dernières soient conservées. Donc ces domaines s'étendent sur plusieurs particules, en accord avec les franges de réseau (Figure II-17) continues d'une particule à l'autre. On constate aussi qu'un large excès de NaBH_4 influence fortement la morphologie des particules. On peut donc en déduire que le

bore introduit en excès dans le milieu réactionnel ne réagit pas avec les nanoparticules de nickel (0) pour former NiB. Il va cependant accélérer et favoriser la formation de cols et l'agrégation des nanoparticules sphériques jusqu'à entrainer leur fusion en des particules polycristallines de plus grosses tailles.

Ces expériences, dont le but était d'obtenir différentes phases de borures de nickel, montrent que même en sur-stœchiométrie de source de bore, la phase NiB ne peut pas être formée à 450 °C. L'augmentation de température à 750 °C ne permet pas non plus de former NiB, que ce soit en présence d'une stœchiométrie (B:Ni =1:1) ou d'un excès (B:Ni =10:1) de bore. A nouveau seule Ni₄B₃ est isolée (Figure II-18). La vitesse de montée en température n'a pas non plus d'effet marqué, puisqu'une augmentation de la vitesse de 10 °C min⁻¹ (conditions habituelles dans ce travail) à 20 °C min⁻¹ (Figure II-18) ne modifie pas la nature de la phase cristalline ni la taille des domaines cristallins. Ainsi à la suite de ces expériences la phase cristalline NiB n'a pas pu être isolée à l'échelle nanométrique par cette voie de synthèse.

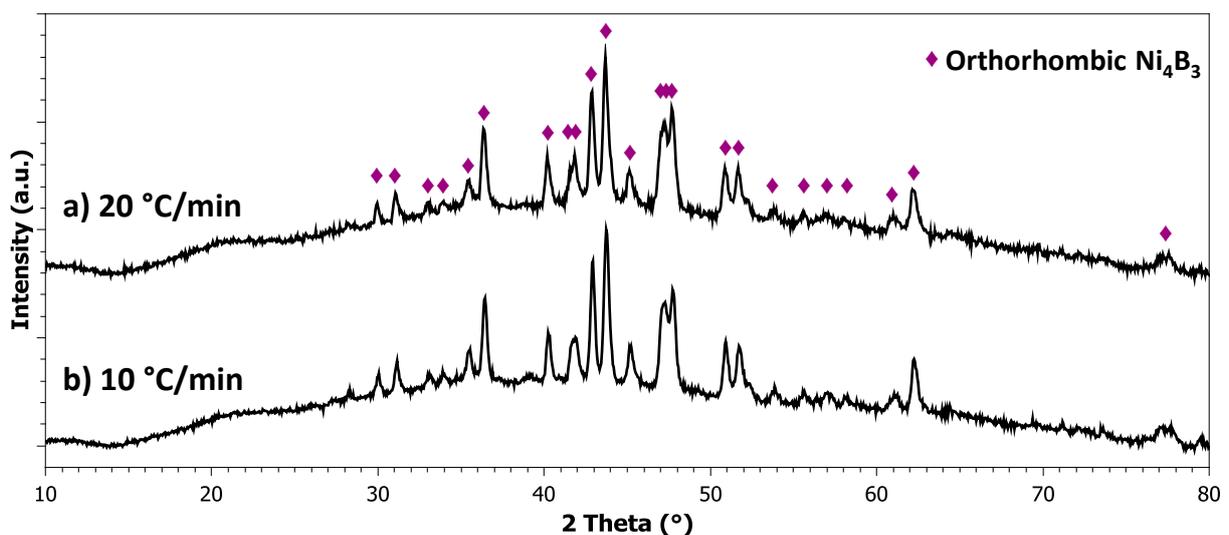


Figure II-18 Diffractogrammes RX des poudres de Ni₄B₃ synthétisées à partir d'un ratio B:Ni = 10:1 à 750 °C pendant 1h30 avec une rampe de montée en température de 10 °C min⁻¹ et de 20 °C/min. Les pics de Ni₄B₃ orthorhombique sont indexés selon la fiche ICDD 01-073-2551.

b) Discussion

Suite aux résultats obtenus pour les différents ratios initiaux B:Ni et pour les différentes températures de réaction, un mécanisme réactionnel émerge pour expliquer la

formation des borures de nickel amorphes et cristallins. Comme il a été vu précédemment, deux étapes réactionnelles ont lieu lors de la synthèse des borures de nickel : dans un premier temps le bore est incorporé dans les nanoparticules de nickel (0), qui perdent alors leur structure cristallographique pour former un borure de nickel amorphe (Figure II-12). Puis en augmentant la température, il y a une cristallisation progressive du borure de nickel jusqu'à 450 °C. De plus, quel que soit le ratio initial, la température de réaction, le sel utilisé ou la rampe de montée en température, toutes les tentatives de synthèse de la phase NiB ont mené à la phase Ni₄B₃ orthorhombique moins riche en bore. Ainsi durant la cristallisation, la phase Ni₄B₃ orthorhombique semble être suffisamment stable, une fois formée, pour empêcher la cristallisation de la phase NiB. Cette dernière transformation requerrait l'incorporation de bore depuis la couche amorphe, qui semble donc peu réactive. Une des dernières méthodes qui aurait pu nous permettre de synthétiser NiB aurait été de se placer à des températures bien plus élevées que celles explorées ici, typiquement aux alentours de 1000 °C,¹⁷ pour pouvoir transformer la phase Ni₄B₃ orthorhombique. Cependant ces expériences n'ont pas été réalisées puisqu'à cette gamme de température un frittage important des nanoparticules de départ aurait eu lieu et des borures de nickel à l'état massif auraient été obtenus. Plusieurs travaux ont montrés que la phase NiB était bien synthétisable à l'état massif.¹⁵ Ainsi augmenter la température de synthèse afin d'isoler une phase NiB massive n'aurait pas avancé la discussion sur l'obtention de NiB à l'échelle nanométrique.

Une partie de la thèse de Guillaume Gouget³ était consacrée à l'étude des borures de nickel obtenus par synthèse en sels fondus à partir de chlorures de nickel. Différentes synthèses avaient été faites afin d'isoler des borures de nickel avec des stœchiométries variées. Pour cela la réaction avait lieu dans un mélange de chlorures alcalins (LiCl/KCl) à partir de NaBH₄ et de NiCl₂ à 750 °C. Dans cette réaction NaBH₄ sert à la fois de réducteur du sel métallique en métal (0) et de source de bore. Le ratio B:Ni introduit initialement dans le milieu réactionnel pour obtenir respectivement Ni₂B, Ni₃B, Ni₄B₃ et NiB était de 0,65:1 ; 1:1 ; 1,2:1 et 2:1. (Figure A65 en Annexes).¹⁸ La phase NiB avait pu être isolée majoritairement à l'échelle nanométrique (avec néanmoins la présence de Ni₄B₃ orthorhombique en impureté), au contraire de la voie de synthèse décrite dans ce chapitre. Ainsi, c'est bien le chemin réactionnel et donc les aspects cinétiques qui empêchent la formation de NiB par la voie d'incorporation du bore.

Il a été vu dans cette partie que le bore peut s'incorporer dans les nanoparticules de nickel (0). Une hypothèse a été proposée pour expliquer l'absence de la phase NiB à l'échelle nanométrique par cette voie de synthèse. Lors de la réaction, la phase Ni₄B₃ orthorhombique est isolée en tant qu'intermédiaire réactionnel avant la cristallisation de la phase NiB. Cependant afin d'obtenir la phase NiB, une énergie suffisante devrait être apportée au milieu réactionnel. Une température de réaction élevée (supérieure à 800 °C) serait donc nécessaire afin de cristalliser cette phase plus riche en bore.

4) Effet du sel

Comme il a déjà été vu dans la partie sur le contrôle de la stœchiométrie, plusieurs phases de borures de nickel ont pu être isolées par la synthèse dite « par conversion ». Des différences de dispersion entre ces phases ont également été observées, notamment entre les phases Ni₄B₃ et Ni₃B qui sont les deux phases synthétisées pures. Dans cette partie nous étudions les causes de ces différences de morphologie et comment s'affranchir du phénomène d'agrégation des nanoparticules lors de la synthèse.

Le choix du solvant utilisé lors de l'étape de lavage dépend du mélange de sels utilisé, typiquement de l'eau milliQ pour LiCl/KCl, et du méthanol pour LiI/KI. L'ensemble des synthèses précédemment étudiées a eu lieu dans LiCl/KCl avec lavage à l'eau. Ce lavage peut avoir un impact sur la morphologie des nanoparticules synthétisées puisque dans le cas de Ni₃B, en plus de la couche de bore amorphe, une nouvelle couche de surface entoure les nanoparticules (Figure II-19a). Celle-ci présente une morphologie spécifique de feuillets entremêlés les uns par rapport aux autres. Cette couche de surface n'est pas présente pour les nanoparticules de Ni₄B₃ lavées à l'eau (Figure II-19a).

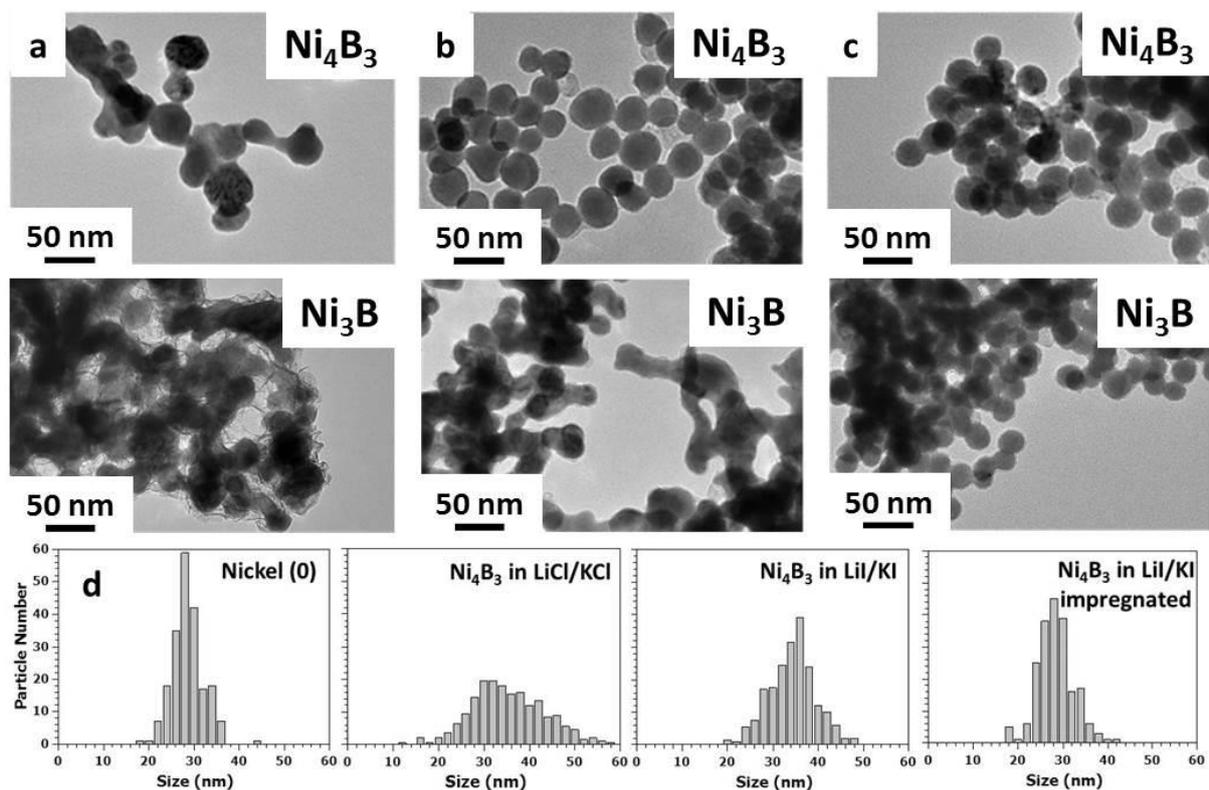


Figure II-19 Clichés TEM de nanoparticules de Ni_3B et Ni_4B_3 synthétisées à 450°C dans : a) les chlorures, puis lavée à l'eau ; b) dans les iodures puis lavées au méthanol ; c) dans les iodures préalablement imprégnés par les nanoparticules de nickel (0), puis lavées au méthanol. d) Distributions en taille des nanoparticules Ni_4B_3 et Ni_3B , synthétisés à 450°C dans différents mélanges de sels avec différents procédés de mélange.

La couche de surface présente autour des nanoparticules de Ni_3B lavées à l'eau est facilement identifiable grâce à sa morphologie, qui est caractéristique des hydroxydes de nickel.¹⁹ L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce phénomène est l'oxydation des atomes de nickel en surface par l'eau utilisée lors du lavage du sel, pour former des (oxyhydr)oxydes de nickel. Afin de confirmer cette hypothèse, plusieurs expériences ont été menées. Dans un premier temps il s'agissait de s'assurer que cette couche était bien due à l'étape de lavage et non à la synthèse en elle-même. La même réaction a donc été réalisée dans les iodures et les particules ont été lavées au méthanol, un solvant organique polaire peu oxydant pour les nanoparticules. Après lavage au méthanol, la couche de surface observée par TEM (Figure II-19b) correspond à celle de bore amorphe partiellement oxydé, déjà observée Figure II-17a. Après séchage, ces mêmes nanoparticules sont plongées dans de l'eau milliQ pendant 2h puis analysées par TEM. Une couche d'(oxyhydr)oxyde s'est de nouveau formée (Figure II-20). Ces résultats confirment donc bien qu'une couche d'(oxyhydr)oxyde se forme lors du contact des nanoparticules avec l'eau, lors du lavage à l'eau le cas échéant.

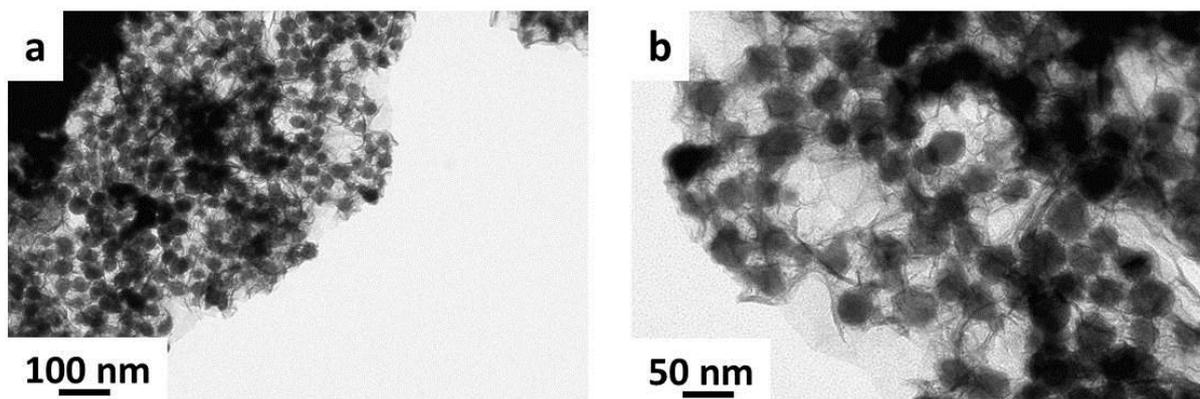


Figure II-20 Clichés TEM de nanoparticules de Ni_3B synthétisées à $450\text{ }^\circ\text{C}$ dans les iodures et lavées au méthanol puis plongées dans l'eau 2h

De plus, la même expérience avec des nanoparticules de Ni_4B_3 plongées 2h dans de l'eau ne conduit pas à des voiles en surface, donc pas à la formation d'(oxyhydr)oxydes. Une différence de réactivité de surface est ainsi mise en évidence entre les deux phases de borures de nickel Ni_3B et Ni_4B_3 . Cette réactivité vis-à-vis de l'eau peut s'expliquer par le fait que les nanoparticules de Ni_3B exposent plus d'atomes de nickel à leur surface que celles de Ni_4B_3 .

On observe par microscopie TEM (Figure II-19a et 12b) que les nanoparticules de Ni_4B_3 synthétisées dans les iodures ont un état de dispersion différent de celles synthétisées dans les chlorures. En effet, les nanoparticules de Ni_4B_3 obtenues dans les iodures conservent la morphologie sphérique des nanoparticules de nickel (0) initiales, mais l'aggrégation des nanoparticules est fortement diminuée lorsque l'on passe des chlorures aux iodures. Il y a également une diminution significative de la taille des nanoparticules passant de 45 nm à 34 nm (Figure II-19). Enfin, la distribution en taille des nanoparticules de Ni_4B_3 (Figure II-19d) est plus resserrée pour celles synthétisées dans les iodures. Cependant aucun de ces phénomènes n'est observé pour les nanoparticules de Ni_3B puisque les particules de borure (hormis leur couche de surface discutée plus haut) ont au final la même morphologie et la même taille, que la synthèse ait lieu dans les chlorures ou dans les iodures. Ce bon contrôle de taille est possible car la densité du nickel et celle des borures de nickel est proche, typiquement, $8,908\text{ g/cm}^3$ pour le nickel et $7,90\text{ g/cm}^3$ pour Ni_2B à $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Echantillons	Taille moyenne par TEM (nm)	Taille des cristallites par Scherrer (nm)
Nickel avant réaction	28	7
Ni ₄ B ₃ dans LiCl/KCl	45	21
Ni ₄ B ₃ dans LiI/KI	34	24
Ni ₄ B ₃ dans LiI/KI imprégné	28	24
Ni ₃ B dans LiCl/KCl	38	19
Ni ₃ B dans LiI/KI	41	22
Ni ₃ B dans LiI/KI imprégné	29	25

Tableau II-1 Récapitulatif des tailles des nanoparticules Ni₃B et Ni₄B₃ synthétisées à 450 °C dans différents solvants inorganiques. Les mesures de tailles moyennes sont réalisées à partir des clichés TEM sur au moins 100 nanoparticules et tailles moyennes des cristallites sont calculées d'après la formule de Scherrer appliquée aux diagrammes de DRX. Les raies de réflexions utilisées pour Ni₄B₃ sont (010), (100), (211), (311), (410), (212), et (020) et pour Ni₃B (121), (211), (031), (221), (122) et (301).

Ces différences de morphologie et de taille entre les nanoparticules de Ni₄B₃ synthétisées dans les chlorures et dans les iodures peuvent s'expliquer par les différents points de fusion de ces deux mélanges eutectiques. En effet les chlorures fondent à 355 °C tandis que les iodures fondent à 295 °C. Lorsque le sel fond à plus basse température, la décomposition de NaBH₄ pourrait avoir lieu plus tôt, permettant l'incorporation du bore dans les nanoparticules de nickel et la cristallisation de Ni₄B₃ avant que l'agrégation des particules ne se produise. Ce mécanisme ne s'applique cependant pas pour les nanoparticules de Ni₃B. Dans la littérature le point de fusion de la phase Ni₃B à l'état massif est de 1 166 °C et celui de la phase Ni₄B₃ orthorhombique est de 1 031 °C.²⁰ On suppose que la même tendance est suivie pour les phases à l'échelle nanométrique, mais avec des températures de fusion abaissées considérablement par rapport au « bulk ». ^{21,22} La fusion pourrait ainsi avoir lieu dans la gamme de températures utilisées lors des synthèses, et plus tôt pour Ni₄B₃ que pour Ni₃B, entraînant un début d'agrégation des particules de Ni₄B₃ dans LiCl/KCl, avant que le bore ait le temps de s'incorporer.

Suite à ces résultats le sel de référence pour l'ensemble des expériences est devenu LiI/KI puisque qu'il permet une diminution de l'agrégation des nanoparticules de Ni₄B₃. De plus, grâce à l'étape correspondante de lavage dans le méthanol, le méthanol empêche l'oxydation de surface des nanoparticules et notamment de Ni₃B.

Avec l'amélioration du contrôle de morphologie et de taille, l'objectif a alors été de diminuer l'agrégation des nanoparticules pour l'ensemble des borures de nickel accessibles.

Cette agrégation des nanoparticules est principalement due au précurseur de nickel utilisé pour cette synthèse. Il s'agit de nanoparticules de nickel (0) obtenues par voie organique qui sont méticuleusement lavées après synthèse afin d'éliminer le maximum de ligands organiques. Le but est qu'un minimum de composés organiques, sources de carbone, phosphore et azote, se trouvent dans le milieu réactionnel et réagissent avec les particules dans les sels fondus. L'absence de ligands autour des nanoparticules induit cependant une forte agrégation des nanoparticules. Ce phénomène est accentué par le caractère superparamagnétique des particules de nickel (0) utilisées, dans la gamme 20-40 nm.^{7,23} L'agitation mécanique lors de la réaction ne semble pas suffisante pour disperser les nanoparticules dans le sel fondu. Afin d'améliorer la dispersion des nanoparticules de nickel (0) dans le mélange de sels, et donc diminuer l'agrégation et la formation de cols, nous avons dilué le milieu réactionnel en divisant la quantité de réactifs par deux et/ou augmentant la quantité de solvants par deux, pour mieux disperser les nanoparticules dans le milieu réactionnel. En réalisant ces dilutions (d'un facteur 2 ou 4), aucune diminution de l'agrégation n'a été observée, montrant ainsi que cette méthode n'est pas efficace pour améliorer la dispersion des nanoparticules (Annexe Figure A67). Les diagrammes DRX des nanoparticules de Ni₃B synthétisées en milieu dilué n'ont montré aucun changement contrairement à ceux obtenus pour les nanoparticules de Ni₄B₃. En effet, les diffractogrammes Figure II-21b et 14c ont montré la formation d'une phase non identifiée. La nature de cette phase n'a pas pu être étudiée dans le cadre de ce travail de thèse.

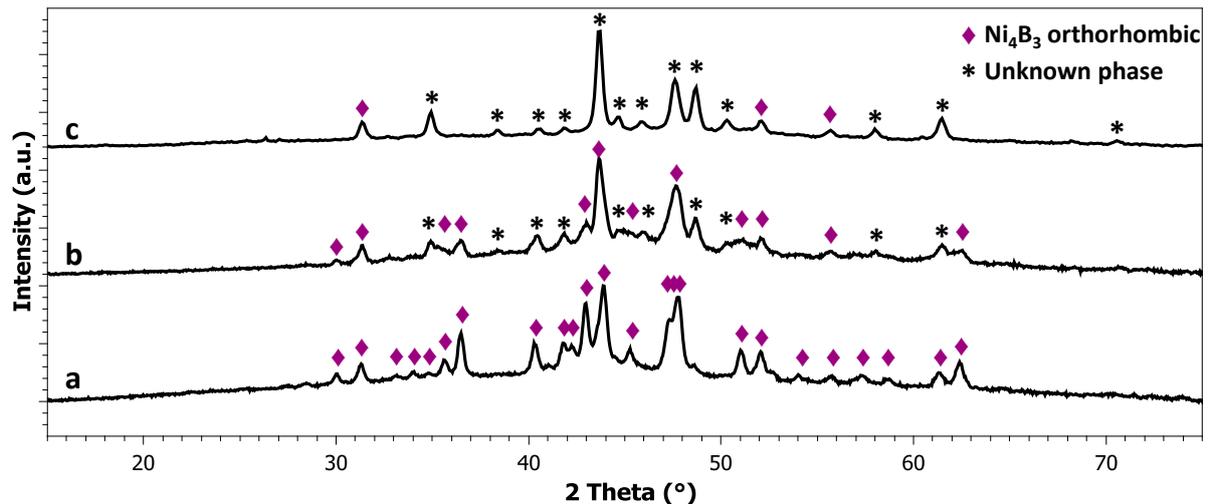


Figure II-21 Diffractogrammes RX de poudres de borures de nickel synthétisés à 450 °C pendant 1 h 30 dans les iodures à partir de différentes dilutions : a) sans dilution ; b) à partir d'une dilution par 2 ; c) à partir d'une dilution par 4. Les pics de Ni_4B_3 orthorhombique sont indexés selon la fiche ICDD 01-073-2551.

La dernière stratégie envisagée pour diminuer l'agrégation est d'agir en amont de la réaction, dès l'étape de préparation du mélange réactionnel, c'est-à-dire lors du mélange du sel avec les nanoparticules de nickel (0). Pour cela, le mélange eutectique des iodures, préalablement préparé, a été imprégné par une suspension de nanoparticules de nickel (0) dispersées par ultrasons dans le toluène. Le toluène a ensuite été évaporé du sel par séchage sous vide pendant 3 h afin d'éliminer toute trace de carbone issue du toluène. NaBH_4 a ensuite été ajouté au mélange, celui-ci a été broyé à nouveau et le même protocole que pour les autres expériences a été suivi. Après réaction, une nette amélioration de la dispersion des nanoparticules de Ni_4B_3 et Ni_3B est observée par TEM Figure II-19c, avec des tailles moyennes respectives de 28 nm et 29 nm, qui sont identiques à celles des nanoparticules de nickel (0). La distribution en taille des nanoparticules obtenues après imprégnation du sel est également similaire à celle des nanoparticules de nickel (0) initiales comme on peut le constater sur les histogrammes Figure II-19d. On peut voir que la distribution est plus resserrée par rapport aux synthèses faites dans les chlorures et celles faites dans les iodures sans imprégnation préalable du sel par les nanoparticules de nickel (0). La mauvaise dispersion initiale des nanoparticules de nickel (0) dans le sel est donc bien une cause majeure de l'agrégation des borures de nickel. Ainsi l'imprégnation préalable du sel par les nanoparticules de nickel (0) s'avère une méthode efficace pour s'affranchir de l'agrégation des nanoparticules de borures de nickel.

5) Contrôle de la taille

Ces travaux sur l'effet de la température, le contrôle de la phase obtenue, le choix du mélange de sels inorganiques et son imprégnation par les nanoparticules de nickel (0) ont permis de maîtriser la synthèse afin d'obtenir des échantillons de structure contrôlée avec des particules calibrées en taille. L'ensemble de ces résultats avaient été obtenus à partir de nanoparticules de nickel (0) avec un diamètre moyen de 28 nm. Sur la base de ces résultats, est-il possible de contrôler également la taille des nanoparticules de borures de nickel synthétisées par cette voie de « conversion de particules métalliques », en ajustant la taille des particules de nickel (0) initiales ?

Des nanoparticules de nickel (0) de différentes tailles ont été préalablement synthétisées en ajustant la quantité de TOP introduite lors de leur synthèse.^{7,8} La taille de 28 nm avait été choisie pour les précédentes études car la quantité de TOP introduite est suffisante pour avoir un bon contrôle de la morphologie. Il est cependant possible d'utiliser une quantité de TOP cinq fois supérieure pour isoler des particules de nickel (0) plus petites avec un diamètre moyen de 17 nm. A l'inverse, l'introduction de cinq fois moins de TOP dans le milieu réactionnel permet d'obtenir des nanoparticules avec un diamètre moyen de 58 nm. Cependant pour de faibles quantités de TOP, un moins bon contrôle de taille est observé (Figure II-23), et la distribution des nanoparticules de nickel (0) de 58 nm en moyenne est bien plus étendue que celles de 17 nm et 28 nm.

Une fois ces nanoparticules de nickel (0) de 17 nm et 58 nm de diamètre isolées, elles ont été transformées par réaction avec NaBH_4 (B:Ni = 1:1) dans LiI/KI préalablement imprégné, à 450 °C pendant 1 h 30, suivie d'un lavage au méthanol. Les synthèses à partir de nanoparticules de 58 nm (Figure II-22d) conduisent quant à elles à la formation d'une phase de Ni_4B_3 orthorhombique ainsi qu'à une phase minoritaire non identifiée dont les pics sont identiques à ceux présents dans les échantillons synthétisés à partir des milieux dilués (Figure II-21c). Dans le cas des nanoparticules de nickel (0) de 17 nm une phase pure de Ni_4B_3 orthorhombique est observée en DRX (Figure II-22a). Les tailles apparentes de cristallites des échantillons de o- Ni_4B_3 obtenues à partir de nanoparticules de nickel (0) de 17, 28 et 58 nm sont respectivement de 17, 24 et 30 nm.

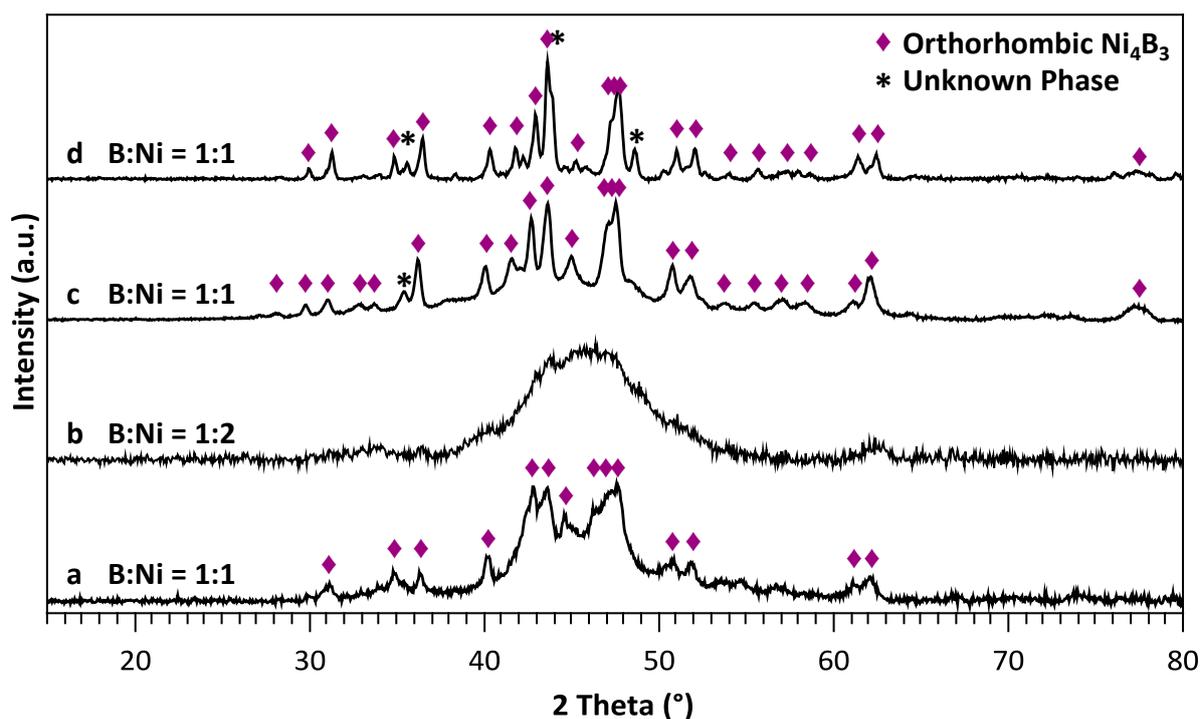


Figure II-22 Diffractogrammes RX des poudres synthétisées à partir de différents ratios B:Ni à 450 °C pendant 1h30 dans les iodures et à partir de nanoparticules de nickel (0) de : a) b) 17nm ; c) 28 nm ; d) 58 nm. Les réflexions sont indexées selon les fiches ICDD 03-065-2865 pour le nickel métallique et 01-073-2551 pour Ni₄B₃ orthorhombique.

Ces résultats de DRX sont confirmés en TEM Figure II-23. La taille des nanoparticules de départ est conservée après réaction en sels fondus. Les nanoparticules de Ni₄B₃ obtenues à partir de particules de nickel (0) de 17, 28 et 58 nm ont après réaction des tailles respectives de 19 nm, 28 nm et 60 nm. Les distributions en taille des nanoparticules avant et après réaction sont également similaires, bien que des phénomènes d'agrégation isolés, conduisant à des particules de plus grandes tailles (jusqu'à 100 nm), soient observés. Enfin le ratio moyen P:Ni dans les poudres de borures de nickel de différentes tailles, a été déterminé par EDX (Tableau A9 en Annexes). Celui-ci-ci passe de 0,85 pour les nanoparticules de 19 nm, à 0,75 pour celles de 28 nm et ce ratio moyen peut descendre jusqu'à 0,02 pour les nanoparticules de 60 nm. Cette augmentation s'explique par la quantité de TOP croissante introduite dans le milieu réactionnel.¹⁶

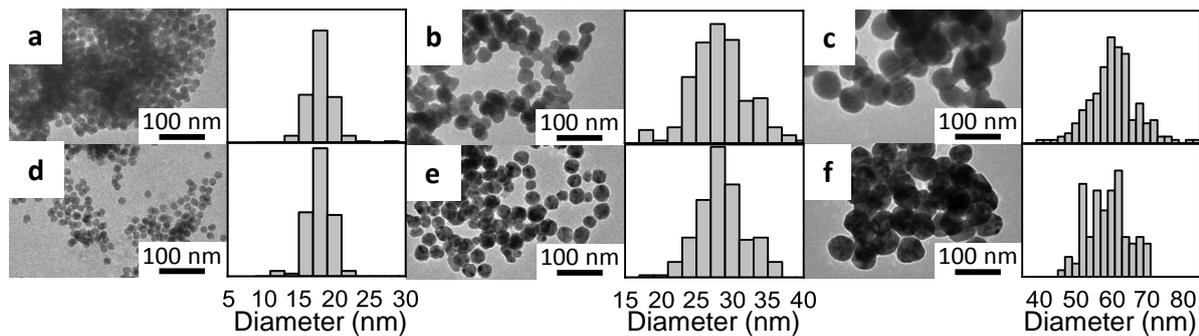


Figure II-23 Clichés TEM et distributions en taille (mesurées sur 100 particules) de nanoparticules de Ni_4B_3 obtenues à partir d'un ratio $\text{B}:\text{Ni} = 1:1$ à 450 °C pendant 1 h 30 dans les iodures préalablement imprégnés par des nanoparticules de nickel (0) de diamètre moyen de : a) 17 nm ; b) 28 nm ; c) 58 nm

Ainsi, quelle que soit la taille des nanoparticules de départ on constate que cette voie de synthèse permet de conserver la taille initiale et plus généralement la distribution de taille des nanoparticules initiales. Le phénomène d'agrégation observé précédemment reste marginal grâce à l'étape d'imprégnation préalable du sel par les nanoparticules de nickel (0). La comparaison de la taille des nanoparticules calculées par TEM et par la relation de Scherrer indique que les borures de nickel de 19 et 28 nm sont monocristallins tandis que les nanoparticules de 60 nm exposent plusieurs domaines cristallins. De plus, l'EDX a mis en évidence le fait qu'augmenter la quantité de TOP dans le milieu réactionnel augmentait significativement la quantité de phosphore dans les nanoparticules de borures de nickel. Pour cette raison la taille privilégiée pour les nanoparticules de nickel (0) initiales est de 28 nm puisque cela permet un bon contrôle de la morphologie et de la dispersion des particules ainsi qu'un pourcentage atomique de phosphore relativement faible.

Les nanoparticules de nickel (0) de 17 nm sont plus petites que les autres et possèdent un ratio surface-sur-volume élevé, donc pourraient être les plus réactives. Afin de tester la possibilité d'obtenir NiB à partir ces particules, des synthèses en excès de bore ($\text{B}:\text{Ni} = 2:1$) sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment (imprégnation préalable du mélange de sels LiI/KI par les nanoparticules de nickel (0), réaction à 450 °C pendant 1 h 30 et lavage au méthanol). Après synthèse, la DRX de la poudre obtenue (Figure II-22b) montre un large pic à 47 ° ($2\theta\text{ CuK}\alpha$), et aucun indice d'une phase cristalline. La composition de cet amorphe est mesurée par EDX (Tableau A1). Le ratio $\text{B}:\text{Ni}$ est de 2,2 et celui de $\text{Ni}:\text{P}$ de 0,07. De plus, les particules synthétisées conservent bien la taille des nanoparticules de nickel (0) initiales (Figure II-24), avec un diamètre moyen après synthèse de 19 nm. La microscopie TEM ne révèle aucune frange de diffraction. Les particules semblent homogènes en

composition et présentent à leur surface une couche amorphe de plus faible densité électronique, d'épaisseur environ 2 nm.

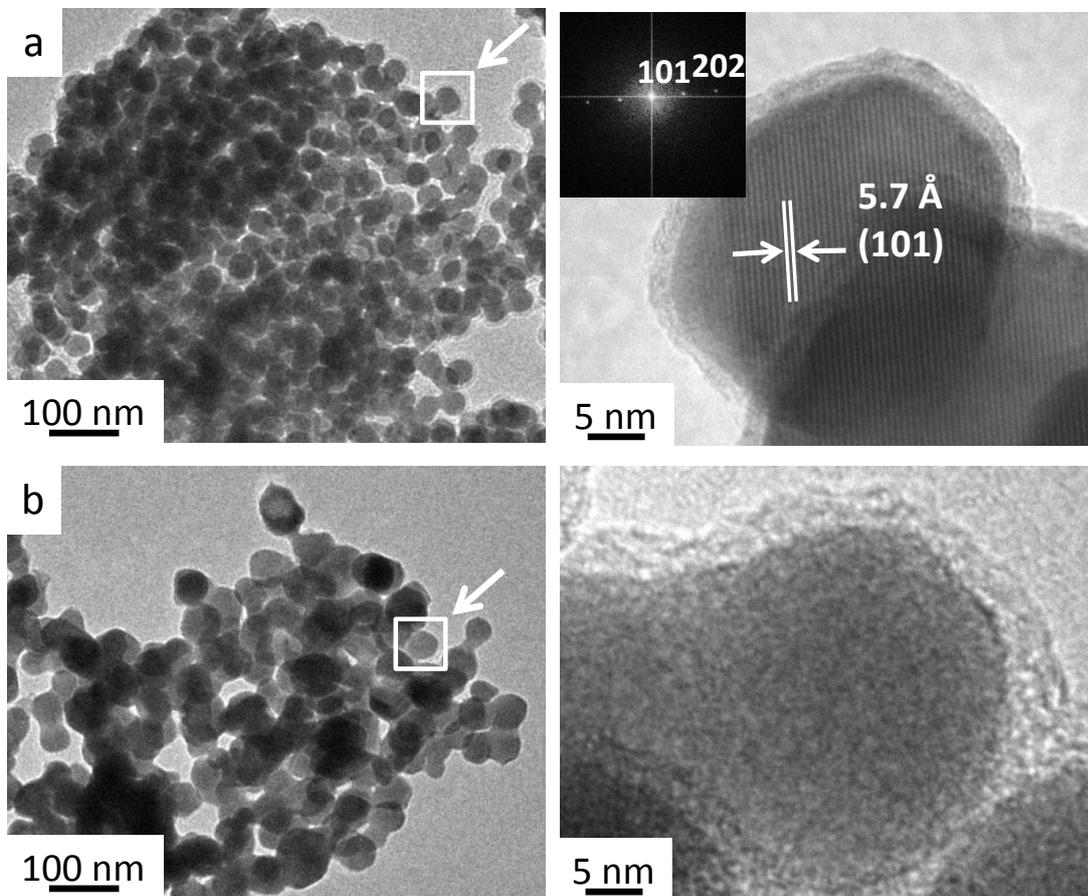


Figure II-24 Clichés TEM de nanoparticules de borures de nickel synthétisées à 450 °C dans LiI/KI préalablement imprégné par les nanoparticules de nickel (0) de 17 nm à partir d'un ratio B:Ni de a) 1:1 ; b) 2:1.

Ces résultats indiquent qu'un nano-borure amorphe riche en bore a été obtenu. Il s'agit du seul cas d'obtention d'une phase amorphe à 450 °C : l'excès de bore dans le milieu réactionnel favorise la phase amorphe. Aucune phase cristalline n'est répertoriée pour le ratio B:Ni = 2:1, la phase amorphe semble pouvoir accommoder une teneur plus importante en bore que les phases cristallines. Cette affirmation mérite cependant d'être nuancée, puisque nous n'avons pas pu évaluer la teneur en bore dans le cœur uniquement, mais seulement dans le matériau global, cœur et coquille amorphes. Le bore dans la coquille ne participe pas à la composition du nano-borure au cœur.

Le protocole de synthèse développé dans ce chapitre permet donc également un bon contrôle de la composition des borures de nickel amorphes. Ce n'était pas le cas jusqu'ici pour les synthèses de borures amorphes par précipitation en voie aqueuse où plusieurs facteurs expérimentaux peuvent jouer sur le taux final de bore.^{12,13}

De plus on constate que pour les nanoparticules de borures de nickel de 19 nm, l'insertion du bore ne se limite pas au ratio 3:4 ou 1:1 comme cela pouvait être le cas pour les nanoparticules de 28 nm. En effet, l'EDX nous montre un ratio final B:Ni supérieur à ceux qui avait pu être observés dans le cas de Ni₄B₃ (Figure II-3). Ce résultat nous conforte dans la conclusion que l'absence de formation de la phase NiB n'est pas due à une mauvaise incorporation du bore dans les nanoparticules de nickel (0), mais plutôt à l'étape de cristallisation.

III) Extension de la réaction d'incorporation du bore à l'échelle nanométrique à différents borures métalliques

Les travaux détaillés ci-dessus ont montré qu'une nouvelle voie de synthèse en sels fondus permet de contrôler la taille, la forme, la composition et la structure de nanoparticules de borures de nickel. La dernière partie de ce chapitre est dédiée à la généralisation de cette synthèse à d'autres borures métalliques.

1) Les borures de palladium

Des travaux ont été réalisés sur la synthèse de borures de palladium à l'état massif par Ellner *et al* dans les années 2 000.^{24,25} Ils portaient sur la synthèse et l'étude par diffraction des rayons X de différentes phases de borures de palladium tel que Pd₅B, Pd₅B₂ Pd₃B et la formation d'amorphes de composition Pd₂B. L'obtention de ces phases était en accord avec le diagramme de phases publié en 1996.²⁶ De plus, la compétition entre les borures de palladium et les hydrures de bore lors de la synthèse sous argon à haute température et haute pression (à 550 hPa et entre 675 et 1375 K) avait également été décrite.²⁷ Plus récemment, des borures de palladium amorphes à l'échelle nanométrique ont été synthétisés et étudiés pour leur propriétés en tant que catalyseurs pour l'hydrogénation de composés organiques²⁸⁻³⁰ ou pour la production d'hydrogène à partir d'acide formique.³¹ Enfin des phases plus complexes à base de borure de palladium se sont montrées très intéressantes du point de vue des propriétés supraconductrices, notamment la phase YPdBC.³²

Du fait des propriétés des borures de palladium amorphes en tant que catalyseurs, il était intéressant d'étudier la possibilité de leur synthèse par la voie en sels fondus développée pour le nickel.

La synthèse de nanoparticules de palladium (0) a été reportée par Wolf *et al.*³³ Elle est similaire à celle des nanoparticules de nickel (0) et repose sur la décomposition et la réduction du complexe Pd(acac)₂ en palladium (0) par l'oleylamine. Après réaction, des nanoparticules de 5 nm (Figure 17a) homogènes en taille ont été isolées. Elles ont ensuite été dispersées dans du toluène afin d'imprégner le mélange de sels LiI/KI. Différentes quantités de NaBH₄ ont ensuite été ajoutées, de B:Pd = 1:3 à B:Pd = 1:1. La synthèse a été effectuée à des températures comprises entre 350 °C et 450 °C.

Les expériences ont été réalisées à partir d'un ratio B:Pd = 1:1 à différentes températures de réaction (entre 350 et 450 °C). Lorsque la réaction a lieu à 450 °C, la DRX (Figure II-25b) indique la présence de pics de diffraction fins correspondant au palladium (0), suggérant le frittage des particules lors de la réaction. Ceci est confirmé par TEM où des particules allant de 50 à 500 nm sont observées. La température de réaction de 450 °C est donc trop élevée pour la synthèse de nanoparticules car elle entraîne le frittage des nanoparticules de palladium (0). On observe aussi qu'aucun borure de palladium n'est détecté. D'autres synthèses ont ensuite été effectuées à plus basses températures, entre 350 et 400 °C. Deux borures cristallins ont pu être isolés : Pd₂B à 350 °C (Figure II-25c) et Pd₃B obtenue à 400 °C (Figure II-25d).

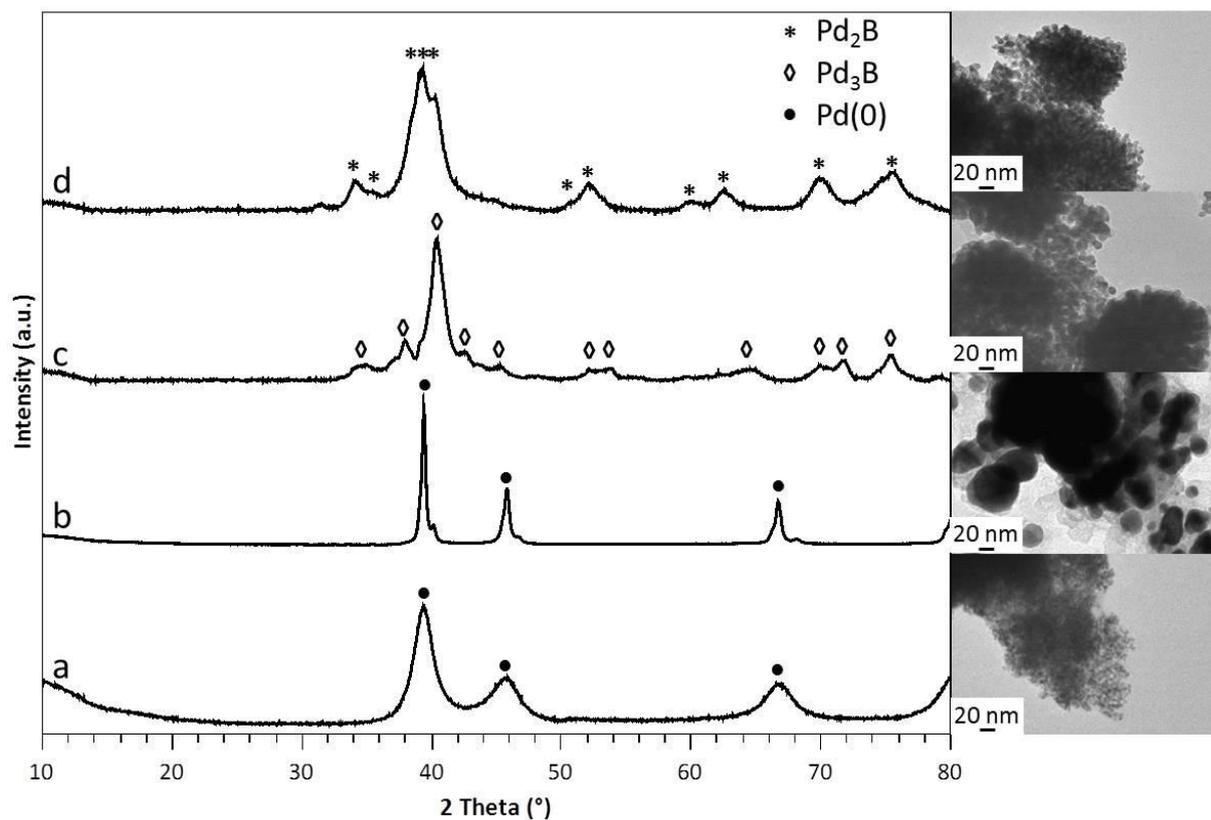


Figure II-25 Diffractogrammes RX et clichés TEM de particules palladium (0) et de borures de palladium synthétisées à partir d'un ratio B:Pd = 1:1 à différentes températures de réaction pendant 1 h 30 dans les iodures préalablement imprégnés : a) nanoparticules de palladium (0) avant réaction ; b) particules de palladium (0) obtenues à 450 °C ; c) nanoparticules de Pd₃B obtenues à 400 °C ; d) nanoparticules de Pd₂B obtenues à 350 °C. Les réflexions sont indexées selon les fiches ICDD 01-087-0641 et 03-065-6174 pour le palladium métallique, 00-055-0262 pour Pd₃B et 04-008-8259 pour Pd₂B.

Ces résultats prouvent que les borures de palladium peuvent être isolés par cette voie de synthèse. Il est intéressant de noter que pour un même ratio B:Pd de 1:1, la quantité de bore diminue lorsque la température augmente de 350 à 450 °C, passant de Pd₂B à Pd₃B puis à Pd (0). Plus la température de réaction augmente plus la phase de borure de palladium est appauvrie en bore jusqu'à une recristallisation de la phase métallique de palladium (0).

Le cas des nanoparticules de borures de palladium est très différent de celui des nanoparticules de borures de nickel. En effet, la sélectivité de la phase de borure peut se faire en changeant la température, sans changer le ratio initial bore:métal comme il l'a été vu pour les borures de nickel, mais en changeant la température de réaction. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces différentes variations. Le fait qu'aucune phase amorphe ne soit observée, bien que la réaction ait lieu à plus basse température, est compatible avec le fait qu'aucune phase PdB ne soit répertoriée. On peut supposer qu'un amorphe avec un rapport B:Pd = 1:1 serait

moins stabilisé par rapport à une phase cristalline Pd₂B ou Pd₃B. De plus, la décomposition du borure de palladium en palladium (0), lorsque la température de réaction augmente, ni sur les diagrammes de phases du système Pd-B à l'échelle macroscopique.²⁶ On observe donc un effet particulier lié à l'échelle nanométrique. Enfin, bien qu'elle n'ait pas été observée directement, la compétition entre les borures et les hydrures de palladium pourrait avoir lieu lors de la synthèse.^{24,34} Ceci pourrait expliquer le fait qu'une phase de palladium (0) soit majoritairement obtenue à plus haute température. Le dédoublement des pics du palladium peut être indexés au fiches ICDD 01-087-0641 et 03-065-6174. Cependant il serait utile de refaire cette DRX afin de s'assurer qu'il ne s'agisse pas d'un interfact. Ainsi pour obtenir plus de phases de borures de palladium il serait intéressant de changer les ratios initiaux B:Pd et d'abaisser encore la température de réaction, à 300 °C par exemple.

2) Les borures de nickel-cobalt

La synthèse de nanoparticules de borures amorphes bimétalliques nickel-cobalt a été reportée.³⁵⁻³⁸ Ces nanoparticules sont principalement étudiées en tant que catalyseurs, pour la réaction d'hydrogénation de composés organiques^{35,37} ou pour la réaction d'HER.³⁶ Cependant aucun composé bimétallique Ni-Co-B cristallin n'a encore été décrit à notre connaissance.

Afin d'isoler ces matériaux, une synthèse en deux étapes est réalisée pour obtenir après réaction des nanoparticules ayant la caractéristique d'être des cœur-coquille nickel@cobalt.³⁹ La première étape correspond à la synthèse de nanoparticules de nickel (0), qui a été décrite plus haut (partie II-1 de ce chapitre). Après réaction et refroidissement du milieu réactionnel, la deuxième étape de la synthèse a lieu. Elle consiste en l'ajout du précurseur de cobalt, Co₂(CO)₈, puis au chauffage du milieu à 120 °C pendant 1 h pour obtenir la coquille de cobalt (0) autour des nanoparticules de nickel (0). Les particules sont ensuite lavées et dispersées dans du toluène pour l'étape d'imprégnation du sel. Comme pour les borures de nickel, la température de réaction en sels fondus a été fixée à 450 °C. Ce choix est motivé par les compositions et structures cristallines proches des borures de nickel et de cobalt. Enfin le ratio B:Ni:Co introduit initialement est de 4:1:1, afin de s'assurer que suffisamment de bore se trouve dans le milieu réactionnel.

La DRX Figure II-26 montre qu'il y a après réaction cristallisation d'une phase CoB majoritaire, avec aussi la présence de pics de diffraction correspondant à la phase NiB. Ce

diagramme a été enregistré sous atmosphère d'argon. Le large pic à 20° correspond au polymère composant le dôme protecteur du porte-échantillon. En TEM (Figure II-26), la taille et la morphologie des nanoparticules initiales sont conservées avec des nanoparticules relativement hétérogènes en taille allant de 30 nm à 100 nm. Enfin les analyses EDX ont montrées que le ratio B:Ni:Co final de ces nanoparticules est de 3:1:1. L'EDX révèle également la présence d'oxygène qui peut être due à une oxydation du matériau après exposition à l'air et n'est pas pertinent dans le cadre de cette analyse chimique. Du phosphore est également détecté avec un ratio B:Ni:Co:P:K de 70:12:12:1:1, il s'agit de résidus de phosphores atomiques lié à l'utilisation de la TOP lors de synthèse des nanoparticules de nickel (0). Le potassium est présent en faible quantité, il correspond au sel KI qui n'a pas été éliminé lors du lavage au méthanol.

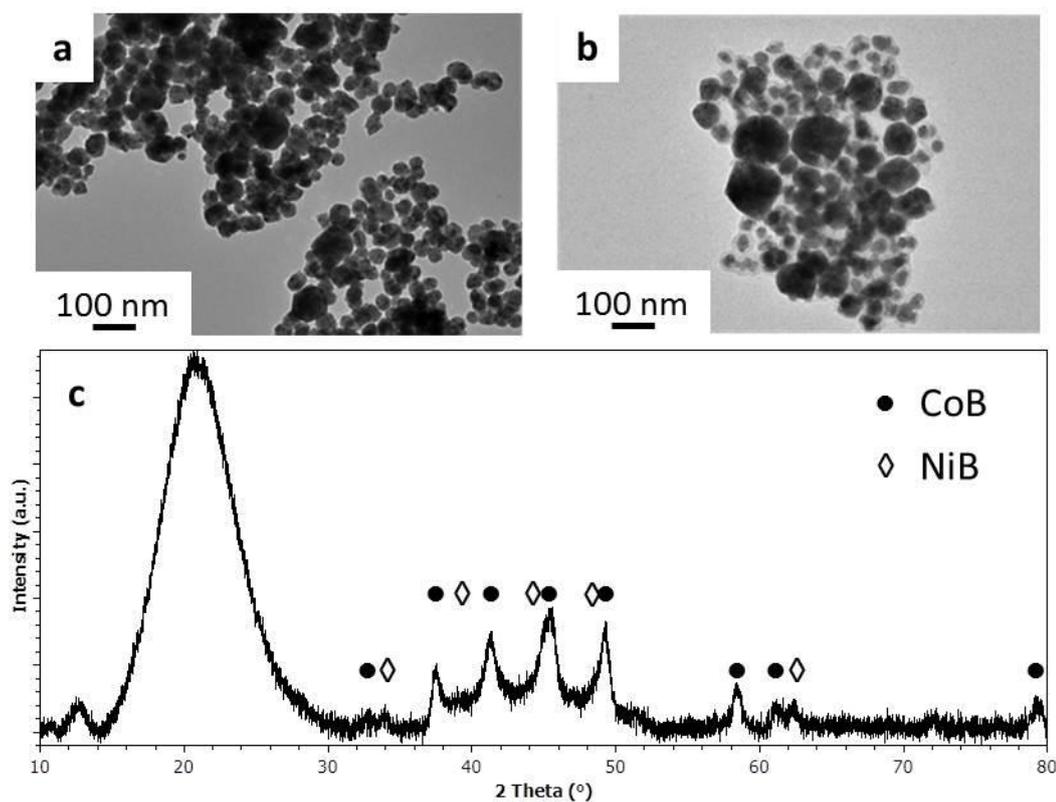


Figure II-26 Nanoparticules bimétalliques de Ni-Co-B synthétisées à partir de nanoparticules cœur-coquille Ni@Co avec un ratio B:Ni:Co de 4:1:1 à 450°C pendant 1h30 dans les iodures préalablement imprégnés : a) clichés de TEM avant réaction ; b) cliché de TEM après réaction ; c) diffractogramme RX de la poudre obtenue. Les réflexions sont indexées selon les fiches ICDD 04-003-2122 pour CoB et 00-006-0567 pour NiB.

Afin de mieux déterminer la composition en nickel, cobalt et bore au sein d'une nanoparticule, une cartographie EDX est actuellement réalisée à l'UCM de Madrid. Les résultats ne sont pas encore connus au moment de la rédaction du présent manuscrit.

Conclusion

Le chapitre 2 de ce manuscrit de thèse présente une nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de borures métalliques en utilisant comme solvants des sels inorganiques à la composition de l'eutectique. Le protocole consiste à convertir des particules métalliques préformées par incorporation de bore, dans un milieu liquide de sels fondus. Les borures de nickel ont servi de cas d'étude pour démontrer les nombreuses avancées qu'elle permet. Le contrôle de la composition (Ni_3B , Ni_2B , Ni_4B_3), de la forme (transformation isomorphe) et de la taille des nanoparticules (15 nm, 30 nm ou 60 nm) a été étudié en faisant varier plusieurs paramètres expérimentaux. Les résultats accumulés au long des différentes synthèses ont également permis de formuler un mécanisme de formation des borures métalliques dans le cadre de cette synthèse. Deux étapes sont mises en jeu lors de la réaction, avec tout d'abord la formation d'un borure amorphe puis sa cristallisation à température plus élevée.

L'ensemble de ces travaux de synthèse ouvre de nouvelles perspectives. Une phase non identifiée a été obtenue lors de la synthèse de Ni_4B_3 orthorhombique à 450 °C. La récente découverte d'une phase métastable Ni_7B_3 ⁴⁰ n'exclut pas la découverte de nouvelles phases métastables de borures de nickel dont la composition n'est pas encore déterminée. De plus, la phase NiB n'a pas pu être isolée à l'échelle nanométrique, a priori pour des raisons cinétiques, bien que des traces de cette phase aient été observées lors de la formation de borures bimétalliques Ni-Co-B. L'étude faite sur les borures de palladium laisse quant à elle supposer qu'un mécanisme réactionnel différent de celui vu pour les borures de nickel entre en jeu, La forte affinité du palladium vis-à-vis de l'hydrogène pour former des hydrures de palladium est un aspect à approfondir, ainsi que les causes de la décomposition des borures de palladium à haute température (au-delà de 450 °C).

Enfin, de fortes différences de réactivité ont été mises en évidence entre les nanoparticules de Ni_3B et Ni_4B_3 . En effet, la phase Ni_3B est plus sensible à l'oxydation due à l'air et/ou à l'eau que la phase Ni_4B_3 . Ces résultats sont très encourageants quant à la réactivité de ces nanoparticules, prouvant que la couche de bore amorphe entourant le matériau ne l'isole pas de son environnement. Ainsi, les chapitres 3 et 5 de ce manuscrit seront consacrés à l'étude de la réactivité de surface et des propriétés de ces nanoparticules de borures de nickel en tant que catalyseurs et électrocatalyseurs.

Bibliographie

- (1) Portehault, D.; Devi, S.; Beaunier, P.; Gervais, C.; Giordano, C.; Sanchez, C.; Antonietti, M. A General Solution Route toward Metal Boride Nanocrystals. *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 3320–3323.
- (2) Terlan, B.; Levin, A.; Börrnert, F.; Simon, F.; Oschatz, M.; Schmidt, M.; Cardoso-Gil, R.; Lorenz, T.; Baburin, I.; Joswig, J.; *et al.* Effect of Surface Properties on the Microstructure, Thermal and Colloidal Stability of VB₂ Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5106–5115.
- (3) Gouget, G. Approche Moléculaire Vers Des Nanomatériaux Inorganiques Composés de Bore : Nouvelles Nanostructures Fonctionnelles, 2016.
- (4) Gouget, G.; Beaunier, P.; Portehault, D.; Sanchez, C. No Title. *Faraday Discuss.* **2016**, *17*.
- (5) Grosjean, R. Nanomatériaux À Base de Bore Sous Conditions Extrêmes, 2016.
- (6) Carencó, S.; Portehault, D.; Boissière, C.; Mézailles, N.; Sanchez, C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7981.
- (7) Carencó, S.; Boissière, C.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Le Floch, P.; Mézailles, N. Controlled Design of Size-Tunable Monodisperse Nickel Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1340–1349.
- (8) Carencó, S.; Labouille, S.; Bouchonnet, S.; Boissière, C.; Le Goff, X.-F.; Sanchez, C.; Mézailles, N. Revisiting the Molecular Roots of a Ubiquitously Successful Synthesis: nickel(0) Nanoparticles by Reduction of [Ni(acetylacetonate)₂]. *Chemistry* **2012**, *18*, 14165–14173.
- (9) Lei, W.; Portehault, D.; Dimova, R.; Antonietti, M. Boron Carbon Nitride Nanostructures from Salt Melts: Tunable Water-Soluble Phosphors. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7121–7127.

- (10) Schaefer, Z. L.; Ke, X.; Schiffer, P.; Schaak, R. E. Direct Solution Synthesis, Reaction Pathway Studies, and Structural Characterization of Crystalline Ni₃B Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19846–19851.
- (11) Popczun, E. J.; McKone, J. R.; Read, C. G.; Biacchi, A. J.; Wiltrout, A. M.; Lewis, N. S.; Schaak, R. E. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9267–9270.
- (12) He, Y.; Qiao, M.; Hu, H.; Pei, Y.; Li, H.; Deng, J.; Fan, K. Preparation of Amorphous Ni-B Alloy: The Effect of Feeding Order, Precursor Salt, pH and Adding Rate. *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 952–957.
- (13) Lewandowski, M. Hydrotreating Activity of Bulk NiB Alloy in Model Reaction of Hydrodenitrogenation of Carbazole. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *168–169*, 322–332.
- (14) Wu, Z.; Mao, X.; Zi, Q.; Zhang, R.; Dou, T.; Yip, A. C. K. Mechanism and Kinetics of Sodium Borohydride Hydrolysis over Crystalline Nickel and Nickel Boride and Amorphous Nickel–boron Nanoparticles. *J. Power Sources* **2014**, *268*, 596–603.
- (15) Akopov, G.; Yeung, M. T.; Kaner, R. B. Rediscovering the Crystal Chemistry of Borides. *Adv. Mater.* **2017**, 1604506.
- (16) Moreau, L. M.; Ha, D. H.; Bealing, C. R.; Zhang, H.; Hennig, R. G.; Robinson, R. D. Unintended Phosphorus Doping of Nickel Nanoparticles during Synthesis with TOP: A Discovery through Structural Analysis. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4530–4539.
- (17) Gumeniuk, R.; Borrmann, H.; Leithe-Jasper, A. Refinement of the Crystal Structures of Trinickel Boron, Ni₃B, and Tripalladium Boron, Pd₃B. *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* **2006**, *221*, 425–426.
- (18) Gouget, G.; Beaunier, P.; Portehault, D.; Sanchez, C. New Route toward Nanosized Crystalline Metal Borides with Tuneable Stoichiometry and Variable Morphologies. *Faraday Discuss.* **2016**, *191*, 511–525.
- (19) Song, J. M.; Ni, J. J.; Zhang, J.; Ling, D.; Niu, H. L.; Mao, C. J.; Zhang, S. Y.; Shen, Y. H. A Facile Synthesis of Graphene-like Cobalt-Nickel Double Hydroxide

- Nanocomposites at Room Temperature and Their Excellent Catalytic and Adsorption Properties. *J. Nanoparticle Res.* **2014**, *16*.
- (20) K. I. Portnoi, V. M. Romashov, V. M. Chubarov, M. K. Levinskaya, S. E. S. Phase Diagram of the System Nickel-Boride. *Poroshkovaya Metall.* **1967**, *2*, 15–21.
- (21) White, R. J.; Luque, R.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Supported Metal Nanoparticles on Porous Materials. Methods and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 481–494.
- (22) Jiang, H.; Moon, K. s.; Dong, H.; Hua, F.; Wong, C. P. Size-Dependent Melting Properties of Tin Nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 492–496.
- (23) Chen, Y.; Peng, D.-L.; Lin, D.; Luo, X. Preparation and Magnetic Properties of Nickel Nanoparticles via the Thermal Decomposition of Nickel Organometallic Precursor in Alkylamines. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 505703.
- (24) Beck, M.; Ellner, M.; Mittemeijer, E. J. The Structure of the Palladium-Rich Boride Pd₅B (Pd₁₆B₃). *Z. Krist.* **2001**, *216*, 591–594.
- (25) Beck, M.; Ellner, M.; Mittemeijer, E. J. Powder Diffraction Data for Borides Pd₃B and Pd₅B₂ and the Formation of an Amorphous Boride Pd₂B. *Powder Diffr.* **2001**, *16*, 98–101.
- (26) P.K. Liao, K.E. Spear, M. E. S. The B-Pd (Boron-Palladium) S Y S T E M. *J. Phase Equilibria* **1996**, *17*, 340–346.
- (27) Beck, M.; Ellner, M.; Mittemeijer, E. J. The Structure of the Palladium-Rich Boride Pd₅B (Pd₁₆B₃). **2001**, *216*, 591–594.
- (28) Li, H.; Liu, J.; Li, H. Liquid-Phase Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over the Ce-Doped Pd-B Amorphous Alloy Catalyst. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 297–300.
- (29) Chen, T.; Li, D.; Jiang, H.; Xiong, C. High-Performance Pd Nanoalloy on Functionalized Activated Carbon for the Hydrogenation of Nitroaromatic Compounds.

Chem. Eng. J. **2015**, *259*, 161–169.

- (30) Ma, Z.; Zhang, L.; Chen, R.; Xing, W.; Xu, N. Preparation of Pd-B/TiO₂ Amorphous Alloy Catalysts and Their Performance on Liquid-Phase Hydrogenation of P-Nitrophenol. *Chem. Eng. J.* **2008**, *138*, 517–522.
- (31) Jiang, K.; Xu, K.; Zou, S.; Cai, W. Bin. B-Doped Pd Catalyst: Boosting Room-Temperature Hydrogen Production from Formic Acid-Formate Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4861–4864.
- (32) Cava, R. J.; Takagi, H.; Batlogg, B.; Zandbergen, H. W.; Krajewski, J. J.; Peck, W. F.; van Dover, R. B.; Felder, R. J.; Siegrist, T.; Mizuhashi, K.; *et al.* Superconductivity at 23 K in Yttrium Palladium Boride Carbide. *Nature* **1994**, *367*, 146–148.
- (33) Man, R. W. Y.; Brown, A. R. C.; Wolf, M. O. Mechanism of Formation of Palladium Nanoparticles: Lewis Base Assisted, Low-Temperature Preparation of Monodisperse Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 11350–11353.
- (34) Aston, J. G.; Mitacek, P. J. Structure of Hydrides of Palladium. *Nature* **1962**, *195*, 70.
- (35) Shen, J. H.; Chen, Y. W. Catalytic Properties of Bimetallic NiCoB Nanoalloy Catalysts for Hydrogenation of P-Chloronitrobenzene. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *273*, 265–276.
- (36) Gupta, S.; Patel, N.; Fernandes, R.; Kadrekar, R.; Dashora, A.; Yadav, A. K.; Bhattacharyya, D.; Jha, S. N.; Miotello, A.; Kothari, D. C. Co–Ni–B Nanocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution Reaction in Wide pH Range. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *192*, 126–133.
- (37) Wang, H.; Yu, Z.; Chen, H.; Yang, J.; Deng, J. High Activity Ultrafine NiCoB Amorphous Alloy Powder for the Hydrogenation of Benzene. *Appl. Catal. A Gen.* **1995**, *129*, L143–L149.
- (38) Chen, R.; Liu, L.; Zhou, J.; Hou, L.; Gao, F. High-Performance Nickel-Cobalt-Boron Material for an Asymmetric Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *J. Power Sources* **2017**, *341*, 75–82.

- (39) Carenco, S.; Wu, C. H.; Shavorskiy, A.; Alayoglu, S.; Somorjai, G. A.; Bluhm, H.; Salmeron, M. Synthesis and Structural Evolution of Nickel-Cobalt Nanoparticles Under H₂ and CO₂. *Small*, 2015, 3045–3053.
- (40) Hofmann, K.; Kalyon, N.; Kapfenberger, C.; Lamontagne, L.; Zarrini, S.; Berger, R.; Seshadri, R.; Albert, B. Metastable Ni₇B₃: A New Paramagnetic Boride from Solution Chemistry, Its Crystal Structure and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10873–10877.

Chapitre 3 :
**Les nanoparticules de borures de
nickel en tant que catalyseurs**

Une nouvelle voie de synthèse en sels fondus de borures métalliques a été décrite dans le chapitre 2 de ce manuscrit. L'objectif de ce nouveau chapitre est l'étude de ces nanoparticules en tant que catalyseurs. En s'inspirant de la réactivité des phosphures qui possèdent des propriétés électroniques similaires, et des rares travaux déjà existant pour les borures, la réaction test choisie a été la réaction d'hydrodésoxygénation.

Avant d'étudier les propriétés catalytiques des borures synthétisés en sels fondus, des analyses préliminaires sont effectuées afin de déterminer si ces nouveaux nanomatériaux présentent une surface active à l'interface avec un milieu liquide ou gazeux dans le cadre de réactions de catalyse hétérogène. Des mesures *in situ* sont menées grâce à une gamme de techniques de spectroscopie mais aussi d'imagerie. En plus des borures de nickel obtenus en sels fondus à partir de nanoparticules de nickel (0), les performances d'autres borures sont testées : des borures amorphes ou cristallins synthétisés par différentes voies.

I) L'hydrodésoxygénation : une réaction d'intérêt sociétal

1) Importance des énergies renouvelables

La demande mondiale en énergie est de plus en plus croissante. De nos jours, la plus grande partie des besoins énergétiques est comblée par les énergies fossiles : le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Cependant plusieurs problématiques émergent du fait de la forte consommation de ces ressources. Premièrement, l'augmentation rapide des besoins en énergie induit une diminution significative des réserves naturelles en énergies fossiles, ayant pour effet une forte augmentation des prix.¹⁻⁴ De plus, la forte utilisation de ces ressources a des conséquences environnementales importantes. En effet, la combustion des énergies fossiles entraîne une production importante de CO₂ et de gaz à effet de serre. En effet à l'heure actuelle, environ 80 % du CO₂ émis dans l'atmosphère provient de la combustion des énergies fossiles, ce qui correspond à 26 milliards de tonnes de CO₂ émises chaque année.² Les conséquences environnementales entraînées par cette combustion s'avèrent importantes, en particulier pour le réchauffement climatique et la montée des eaux.⁵

Différents accords ont été adoptés (accords de Kyoto en 2005 et de Paris en 2016) afin de diminuer la consommation des énergies fossiles et réduire la production de gaz à effet de serre et ainsi lutter contre le réchauffement climatique et ses conséquences sur la planète.⁶

Pour cela, de nouvelles sources d'énergies, dites durables, ont été développées. Ces ressources renouvelables, émettant peu de CO₂, se basent sur l'utilisation d'énergies vertes telles que l'énergie solaire ou hydroélectrique.

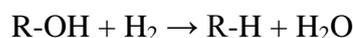
Une autre famille d'énergies renouvelables qui émerge ces dernières années est celle issue de la biomasse. Il s'agit des produits, déchets, résidus biodégradables issus de l'agriculture animale et végétale. Cette biomasse peut être définie en trois familles : la biomasse lignocellulosique (bois, paille) ; la biomasse alcooligène (betterave, blé, maïs) et la biomasse oléagineuse (colza, soja, tournesol).⁷ Ces ressources sont composées de longues chaînes carbonées et sont riches en oxygène. Les biohuiles obtenues sont principalement utilisées par la suite en tant que biocarburants. Cependant les composés issus de la biomasse doivent être transformés. En effet, à cause de leur composition et de leur structure, ils ne peuvent pas être utilisés dans les véhicules automobiles actuels sans un ou plusieurs

traitements préliminaires. Les principaux procédés mis en œuvre pour transformer cette biomasse en biocarburant sont : le cracking, la pyrolyse et l'hydrodésoxygénation.⁷⁻¹⁰

2) La réaction d'hydrodésoxygénation

Le principal procédé utilisé à l'heure actuelle pour transformer la biomasse en biohuile est l'hydrodésoxygénation (HDO). Ce procédé est analogue à l'hydrodésulfuration (HDS) et l'hydrodénitrogénéation (HDN), traitements utilisés pour raffiner le pétrole. Cet hydrotraitement s'avère crucial pour la valorisation de la biomasse puisqu'il entraîne l'élimination totale ou partielle de l'oxygène présent dans les biohuiles. Les biocarburants obtenus après traitement présentent ainsi une plus forte volatilité et une plus grande stabilité d'une part. Et d'autre part leur viscosité est abaissée du fait de la diminution de la teneur en oxygène et de la masse molaire des composés.⁸

Les conditions opératoires nécessaires à l'hydrodésoxygénation sont une pression de dihydrogène élevée (10 à 100 bars), à températures elles aussi élevées (entre 250 et 450 °C) et la présence d'un catalyseur métallique.^{7,11} La formation d'hydrocarbures s'accompagne de l'élimination de l'oxygène sous forme de molécules d'eau, déchet non polluant. La réaction peut être généralisée par l'équation chimique suivante, où R représente un composé carboné :



De nombreuses études ont été réalisées sur une grande variété de molécules organiques afin de déterminer les différents mécanismes réactionnels impliqués dans cette réaction.^{7,9,12,13} Avec l'essor des biocarburants des structures adéquates se sont avérées nécessaires pour leur production. Il se trouve que les procédés de HDO et de HDS utilisent des conditions opératoires proches et nécessitent des structures similaires. Des bioraffineries ont donc été construites en se basant sur le modèle des raffineries de pétrole actuelles.¹⁴

3) Les catalyseurs métalliques utilisés

Différents catalyseurs de la réaction de HDO ont été étudiés dans la littérature. Parmi eux les sulfures métalliques supportés se sont tout d'abord imposés puisqu'ils sont reconnus pour présenter de bonnes performances pour la réaction de HDS. Le catalyseur sulfure le plus reporté est $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en raison de ses performances.^{7-9,11-13,15} Des catalyseurs métalliques, supportés ou non, ont également montré de bonnes propriétés pour l'HDO.

Différents types de métaux sont répertoriés allant des métaux nobles (platine, ruthénium)^{16,17} aux métaux de transition (nickel, cobalt, molybdène...)^{15,18}. Plusieurs oxydes ont été étudiés afin de servir de support aux catalyseurs métalliques. Leurs rôles sont d'augmenter la durée de vie de la phase active et de maximiser la surface de contact avec le milieu réactionnel. Suivant l'oxyde utilisé, des réactions de type acide-base peuvent avoir lieu en parallèle avec le milieu réactionnel et ainsi améliorer les performances du catalyseur. Des phosphures supportés ont également montré des activités catalytiques élevées, le plus étudié étant Ni₂P supporté sur SiO₂.^{19,20} Enfin des borures métalliques amorphes à base de nickel et de molybdène ont également montré de très bonnes activités et des sélectivités élevées. Ces matériaux sont supportés ou non sur de l'alumine γ -Al₂O₃.^{1,21,22} L'efficacité et la sélectivité des borures est augmentée par l'ajout de différents métaux tels que le cobalt, le lanthane ou le tungstène.²³⁻²⁶ L'ajout de ces métaux a pour effet d'augmenter les transferts d'électrons entre le bore et le nickel ainsi que la réduction des espèces Ni²⁺ en Ni (0) et Mo⁶⁺ en Mo⁴⁺. Cet ajout permettrait d'augmenter la densité surfacique en sites actifs. Cette augmentation du nombre de sites actifs est également accompagnée par une acidité de Brønsted de la surface du catalyseur plus élevée.^{25,27,28}

II) Etude *in situ* de l'impact de la température et la pression sur les nanoparticules de Ni₄B₃

Afin de mieux appréhender la réactivité des borures de nickel sous pression d'hydrogène, à haute température. Des expériences de TEM utilisant un porte échantillon environnemental, phase gaz, ont été effectuées par Simona Moldovan et Ovidiu Ersen sur la plateforme de microscopie de l'Institut de Physique et Chimie de la Matière de Strasbourg (IPCMS) dans le cadre du réseau METSA. L'échantillon étudié est introduit dans une cellule dans laquelle un flux de gaz peut être imposé jusqu'à 1 bar environ, avec un débit de 0,01 mL.min⁻¹. La cellule est équipée d'un système de chauffage et elle est adaptée à l'observation par microscopie électronique en transmission, grâce à deux fenêtres en Si₄N₃.

L'échantillon analysé ici est composé de nanoparticules de Ni₄B₃ orthorhombique. Ce matériau a été synthétisé à partir des nanoparticules de nickel (0) et de NaBH₄ avec un ratio initial en précurseur B:Ni de 1:1 à 450 °C pendant 1 h 30 dans LiCl/KCl. Les nanoparticules ainsi isolées ont été décrites dans le Chapitre 2 de ce manuscrit. Des nanoparticules de 28 nm en moyenne sont observées en TEM (Figure 27a). La DRX, Figure 27c, indique l'obtention

d'une phase cristalline de Ni_4B_3 orthorhombique, avec la présence d'une phase amorphe caractérisée par une large bosse centrée à $\sim 45^\circ$ sous les pics de diffraction. Cette phase amorphe est causée par la morphologie des nanoparticules. En effet, les nanoparticules cristallines de Ni_4B_3 , sont entourées d'une couche amorphe d'environ 3 nm d'épaisseur (Figure 27b). Enfin, un fort contraste est observé entre la partie cristalline des particules et la couche amorphe qui, elle, contraste peu sous le faisceau.

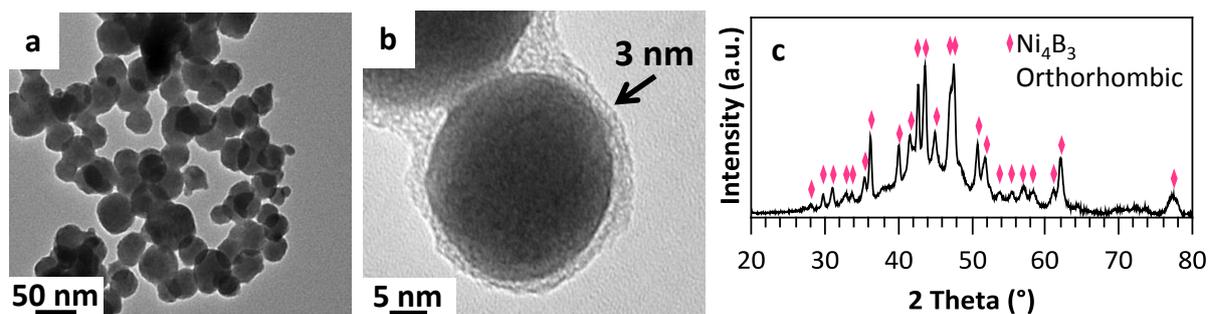


Figure 27 Nanoparticules de Ni_4B_3 : a) b) clichés TEM ; c) diffractogramme RX de la poudre correspondante.

Cet échantillon est exposé successivement à trois conditions :

- à 80°C sous 0,3 bar d'argon,
- à 150°C sous 0,9 bar d'argon,
- à 400°C sous 0,9 bar d'hydrogène,

Les deux premières conditions permettent d'étudier la stabilité du matériau à différentes températures et la dernière imite les conditions réductrices utilisées dans l'hydrodésoxygénation.

La Figure III-28 décrit l'évolution de l'échantillon lorsque celui-ci est soumis à des températures de 80°C (0,3 bar Ar) et 150°C (0,9 bar Ar) sous atmosphère inerte. L'échantillon est stable lors de ces deux premiers traitements. Aucun changement de morphologie ou phénomène d'agrégation n'est observé entre la Figure III-28a et la Figure III-28b. Le cliché TEM réalisé à plus fort grossissement et sous champ sombre annulaire à grand angle (HAADF, contraste sensible au numéro atomique) (Figure III-28c) permet d'observer la couche amorphe. Bien que celle-ci contraste globalement moins sous le faisceau que le centre de la nanoparticule, on remarque la présence de petites inclusions, indiquant qu'elle n'est pas homogène en composition et que des inclusions de nickel sont vraisemblablement présentes

dans cette couche essentiellement constituée de bore amorphe partiellement oxydé (Chapitre 2).

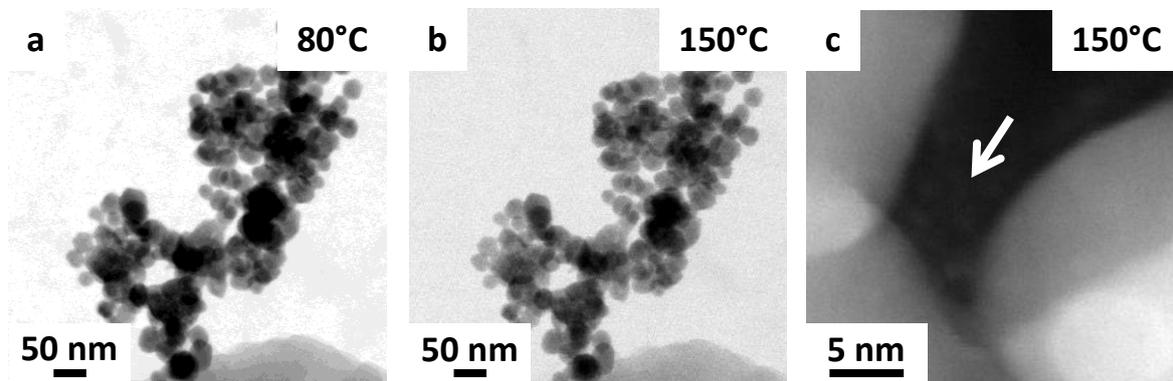


Figure III-28 Clichés TEM des nanoparticules de Ni_4B_3 sous pression d'argon de a) 0,3 bar à 80 °C ; b) et c) 0,9 bar à 150°C

Une pression d'hydrogène de 0,9 bar à 400 °C est ensuite appliquée dans la cellule de microscopie. Le but étant de s'approcher des conditions réactionnelles de l'HDO.

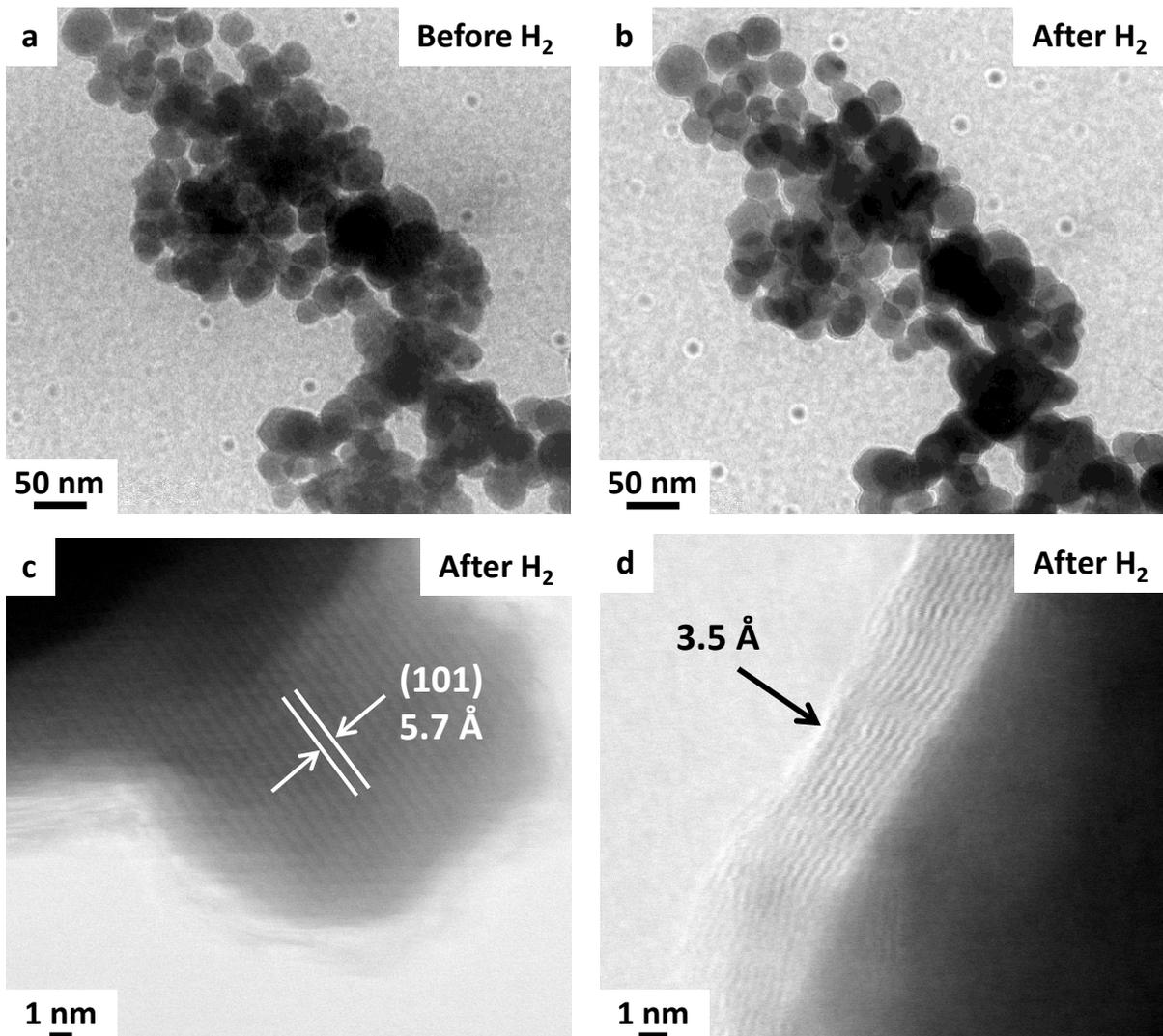


Figure III-29 Clichés TEM de nanoparticules de Ni_4B_3 a) avant traitement sous H_2 ; b) c) et d) après traitement sous pression d' H_2 de 0,9 bar à 400 °C.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-29. Premièrement, aucun changement de morphologie n'est observé après traitement sous H_2 à 400 °C (Figure III-29a et 3b). Le cliché HRTEM Figure III-29c, expose des franges de diffraction dont la distance de 5,7 Å correspond aux plans (101) de la phase Ni_4B_3 orthorhombique. Toujours en HRTEM, la Figure III-29d met en évidence la couche entourant les nanoparticules. Un important changement de morphologie et de structure est observé pour cette couche. Il y a disparition partielle de la couche amorphe en faveur d'une couche composée de feuillets dont la distance interplanaire est de 3,5 Å. La distance de 3,5 Å est similaire à celle répertoriée pour la distance interfoliaire du nitrure de bore hexagonal. La présence d'azote en tant qu'impureté dans les nanoparticules de borure de nickel a été répertoriée précédemment dans ce manuscrit (Chapitre 2). Deux facteurs pourraient expliquer la formation de nitrure de bore à 400 °C en conditions réductrices.²⁹ La première raison peut être liée à la présence d'azote en tant

qu'impureté dans les nanoparticules de borure de nickel manuscrit (Chapitre 2). La seconde, peut être due à la présence de nitrure de silicium Si_3N_4 dans la chambre de microscopie. h-BN étant particulièrement inerte chimiquement, il est possible qu'il soit à l'origine de l'absence de modification de morphologie et de structure lors du traitement sous hydrogène. L'étape de lavage après synthèse est donc primordiale afin d'éliminer le maximum de traces d'azote à la surface des nanoparticules de nickel (0) qui réagiront pour former les borures.

Cependant la microscopie TEM *in situ* ne permet pas de déterminer la composition exacte des nanoparticules (degrés d'oxydation des éléments, liaisons chimiques mises en jeu). Une autre méthode analytique est donc nécessaire pour étudier l'évolution de cette couche. Les borures de nickel sont examinés sous différentes conditions par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), technique de choix pour l'étude des surfaces en conditions de pression proche de l'ambiante (NAP-XPS).

III) Etude de la réactivité des borures de nickel en conditions réductrices

1) But de cette étude

L'étude XPS a été réalisée sur la ligne Tempo-B du synchrotron SOLEIL, conjointement avec Guillaume Gouget du LCMCP, Jean-Jacques Gallet et Fabrice Bournel, du Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, à Paris. Cette ligne de lumière est également équipée d'une chambre d'analyse et d'une chambre de traitement qui tolère jusqu'à 1 bar de gaz. L'utilisation du rayonnement synchrotron a aussi permis de caractériser les échantillons par spectroscopie d'absorption X près du seuil (NEXAFS), qui sonde une profondeur d'échantillon plus importante qu'en XPS (~10 nm au lieu de 1-2 nm, selon le rayonnement incident, la nature de l'échantillon et des éléments étudiés). Les échantillons ainsi examinés sont des films de nanoparticules de borure de nickel Ni_4B_3 déposés sur des plaques de silicium préalablement recouvertes d'or. L'or permet d'éliminer les effets de charge et de calibrer des données XPS par la raie $4f_{7/2}$ de Au, dont l'énergie de liaison est de 84,0 eV.

Des conditions expérimentales proches de celles utilisées lors de la réaction d'HDO sont appliquées au sein de la chambre de traitement. Les changements ayant lieu à la surface des nanoparticules lors du traitement sont ainsi étudiés par XPS et NEXAFS.

2) Résultats

La Figure 30 décrit l'évolution des spectres XPS dans les trois régions Ni2p_{3/2}, O1s et B1s lorsque l'échantillon Ni₄B₃ est exposé à une atmosphère réductrice d'hydrogène de 0,5 bar à 400 °C. Le matériau est tout d'abord étudié à l'état initial, avant tout traitement réducteur. Après déconvolution de la région Ni2p_{3/2}, trois pics sont observés. Le premier situé à 833,2 eV et est attribué au nickel lié au bore, son pic satellite se trouve à 856,4 eV. Un dernier pic satellite à 857,6 eV confirme la présence de liaisons Ni-O au sein des nanoparticules.³⁰⁻³⁵ Trois espèces différentes sont identifiées dans la région du bore B1s. Un premier pic situé à 188,1 eV est attribué au bore lié au nickel, le second à 189 eV correspond à du bore élémentaire et le dernier pic est celui du bore partiellement oxydé noté BO₂. Dans la région O1s, le pic à 532,0 eV est attribué à l'oxygène lié à un nickel par des groupes oxyde ou hydroxyde, noté Ni-O(H) sur la figure. Le pic correspondant à l'espèce BO₂ est identifié à 533,0 eV.^{30-34,36}

Après un traitement sous 500 mbar de H₂ pendant 30 min à 400 °C, le matériau est analysé sous ultra-vide. Seul un pic est observé dans la région B1s. Il correspond à du bore au degré d'oxydation +III et est noté BO₃ sur la figure. Le pic correspondant à ce dernier est situé à 535,0 eV dans la région O1s. Le pic de l'espèce BO₂ est également identifié sur ce spectre.³⁶

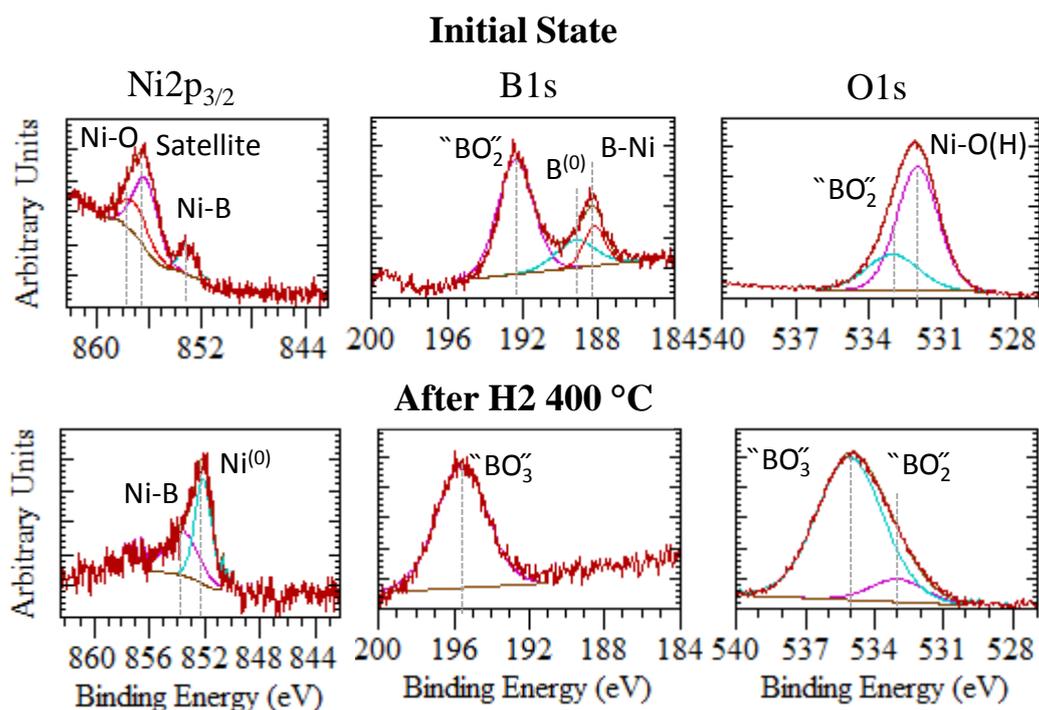


Figure 30 Spectres XPS de l'échantillon Ni_4B_3 dans les régions $\text{Ni}2p_{3/2}$ acquis à 950 eV, $\text{O}1s$ et $\text{B}1s$ acquis à 725 eV. Les états initiaux et après traitement sous H_2 (500 mbar et 400 °C) sont analysés sous ultra-vide (UHV).

La spectroscopie de structure près du seuil d'absorption des rayons X (NEXAFS) en mode détection « total electron yield » est employée comme technique complémentaire de l'XPS. Elle est accessible sur le même dispositif et permet d'analyser les modifications du matériau plus en profondeur. Le mode de détection des électrons par le courant électronique total permet de sonder l'échantillon à une profondeur plus importante. Pour des énergies inférieures à 1 keV, cette profondeur est de l'ordre de 10 nm,³⁶⁻³⁸ soit une épaisseur suffisante pour sonder le cœur des nanoparticules de Ni_4B_3 .

Les différents spectres NEXAFS acquis aux seuils K de l'oxygène et du bore de l'échantillon Ni_4B_3 sont présentés sur la Figure 31. Au seuil K de l'oxygène, les spectres présentent deux pics : un premier épaulement situé à 532,0 eV correspond au nickel oxydé et le second pic à 534,4 eV est attribué au bore oxydé.^{36,39} Après traitement sous hydrogène, il y a une forte diminution de l'épaulement de l'oxyde de nickel. Au seuil K du bore, un léger épaulement à 191,5 eV attribué au bore élémentaire observé avant le traitement réducteur disparaît après traitement, au contraire du pic du bore oxydé qui devient plus intense lorsque le matériau a été exposé à l'hydrogène.^{36,40} Ces résultats sont cohérents entre eux et indiquent

la formation d'espèces oxydées de bore B_2O_3 et/ou $B(OH)_3$ lorsque l'échantillon est traité sous atmosphère de H_2 à 500 mbar et à 400 °C, tandis que le nickel oxydé est réduit.

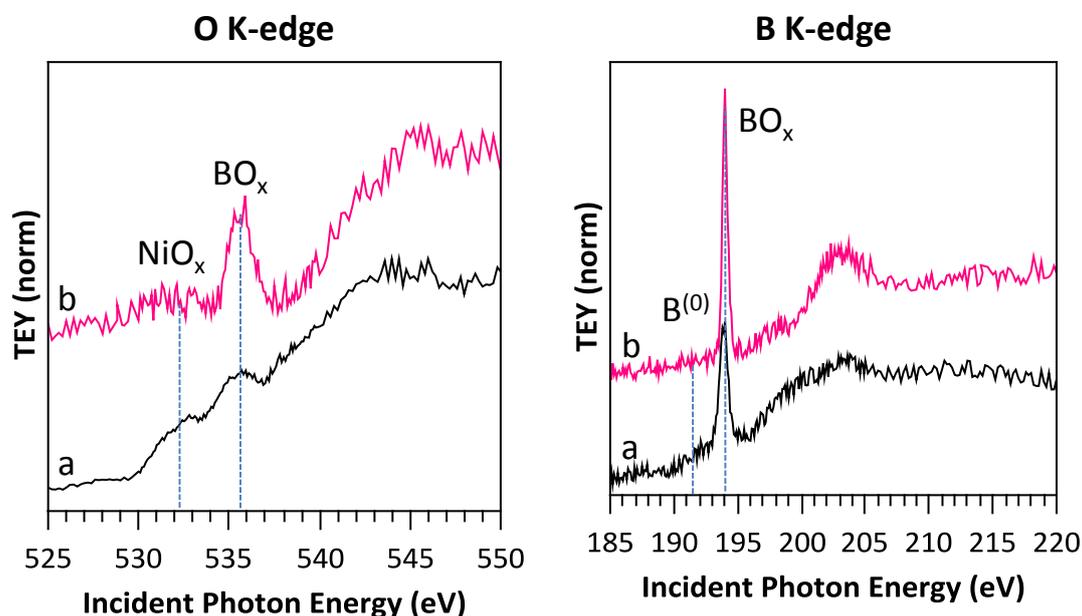


Figure 31 Spectres NEXAFS aux seuils K de l'oxygène et K du bore de l'échantillon Ni_4B_3 : a) avant traitement ; b) après exposition à un traitement réducteur (H_2 400 °C). Les spectres sont réalisés sous ultra-vide et à température ambiante.

Le NEXAFS permet donc de confirmer les observations faites en XPS indiquant que le nickel oxydé initialement présent en surface des nanoparticules de Ni_4B_3 , en raison d'une exposition préalable à l'air, est réduit et que du bore est oxydé lors du traitement sous H_2 , à 400 °C. Ce dernier résultat confirme la réactivité du borure de nickel plus en profondeur. Il subit ainsi une ségrégation élémentaire en faveur du nickel réduit d'une part, et d'une espèce borée de type B_2O_3 ou $B(OH)_3$ d'autre part. Cependant les données XPS dans la région $Ni2p_{3/2}$ laissent supposer qu'une partie du borure de nickel est toujours présent.

IV) Résultats obtenus en hydrodésoxygénation (HDO)

1) Conditions expérimentales

L'ensemble des réactions de catalyse décrites dans cette partie ont été réalisées par Vinicius Oliveira Gonçalves et Frédéric Richard à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers. Le catalyseur est tout d'abord dilué dans du carbure de silicium, le carborundum. Le but de cette manipulation est de maintenir un volume de lit catalytique constant. Le catalyseur est ensuite introduit dans un réacteur à lit fixe en flux continu et est

pré-traité sous argon à 250 °C ou 340 °C pendant 1 h. Le but de cette étape est d'activer le catalyseur pour le rendre plus performant lors de la réaction de HDO. Elle sera nommée « étape d'activation » dans la suite de cette partie. La réaction est ensuite menée à 4 MPa sous un mélange gazeux composé principalement d'hydrogène (3,2 MPa H₂). Plusieurs charges liquides sont ensuite introduites avec le m-crésol (53 kPa), la molécule test étudiée, le n-heptane (31 kPa) et le dodécane (673 kPa). Les gaz sont analysés en sortie par chromatographie en phase gazeuse. Les protocoles expérimentaux sont fournis dans le Chapitre expérimental. La molécule test étudiée est le m-crésol. Lors d'un schéma réactionnel « classique », le m-crésol peut se transformer par deux voies réactionnelles, décrites dans le schéma Figure 32. Une première correspondant à la désoxygénation directe (voie DOD) du m-crésol en toluène. La deuxième voie fait intervenir les propriétés hydrogénantes du catalyseur (voie HYD). Elle implique une première étape d'hydrogénation du m-crésol en 3-méthylcyclohexanol, noté par la suite MCHol. Une seconde étape de désoxygénation est ensuite nécessaire afin de transformer l'alcool intermédiaire en méthylcyclohexène puis en méthylcyclohexane. Cette voie de transformation n'est cependant pas générale et peut varier en fonction des catalyseurs étudiés.

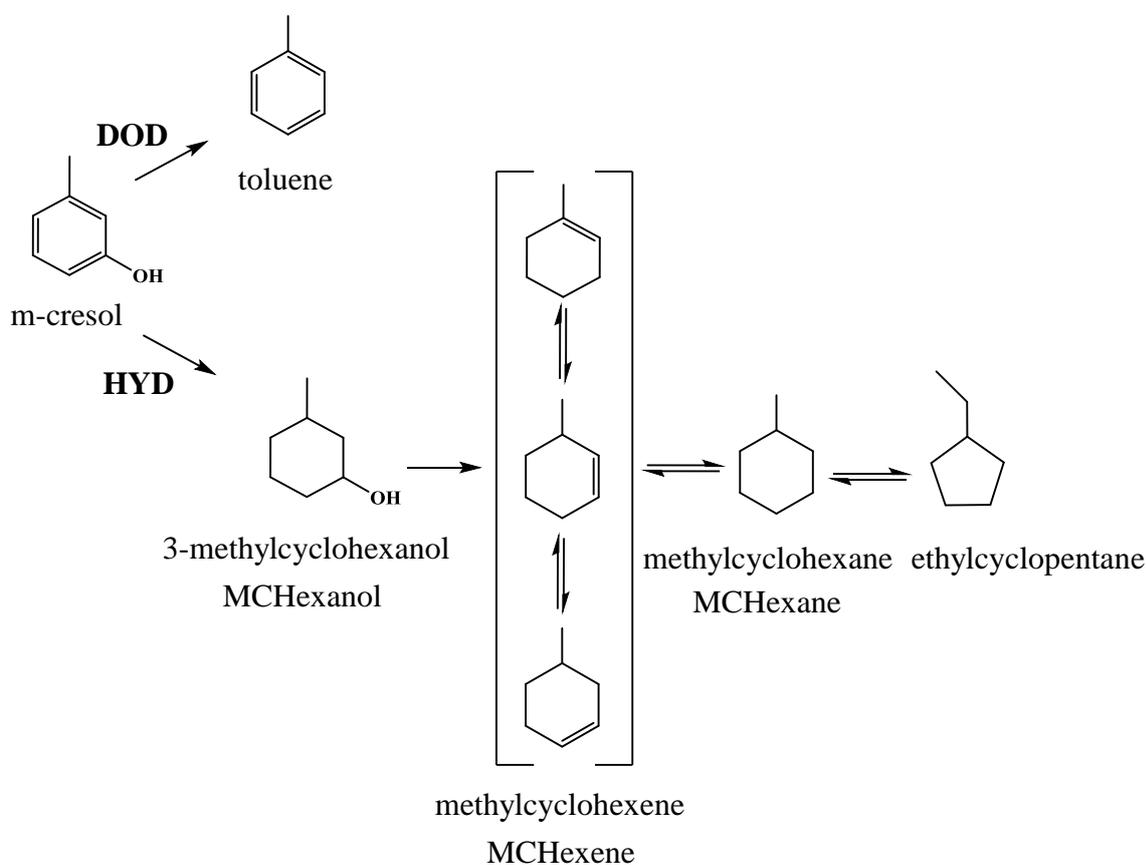


Figure 32 Schéma de transformation du m-crésol.⁴¹

Les borures de nickel cristallins Ni_4B_3 ont tout d'abord été étudiés en tant que catalyseurs de la réaction de HDO. Les performances de ces nanomatériaux se sont montrées décevantes (Figure III-33). Les borures de cobalt amorphes sont également connus comme étant des catalyseurs efficaces de cette réaction.^{1,42} En comparant l'activité des borures cristallins de cobalt et de nickel, on constate sur la Figure III-33 qu'une forte désactivation du borure de nickel se produit lors de la réaction. Pour ces raisons nous nous sommes orientés vers l'étude de catalyseurs de borures de cobalt amorphes et cristallins dans la suite de cette partie. Dans le cadre de la thèse de G. Gouget, une étude *in situ* a été réalisée sur le comportement des borures de cobalt en condition réductrice à 400°C, mettant en lumière les phénomènes impliqués. La réactivité de surface des borures de nickel et de cobalt seront ainsi comparées entre elles et par rapport à la littérature.

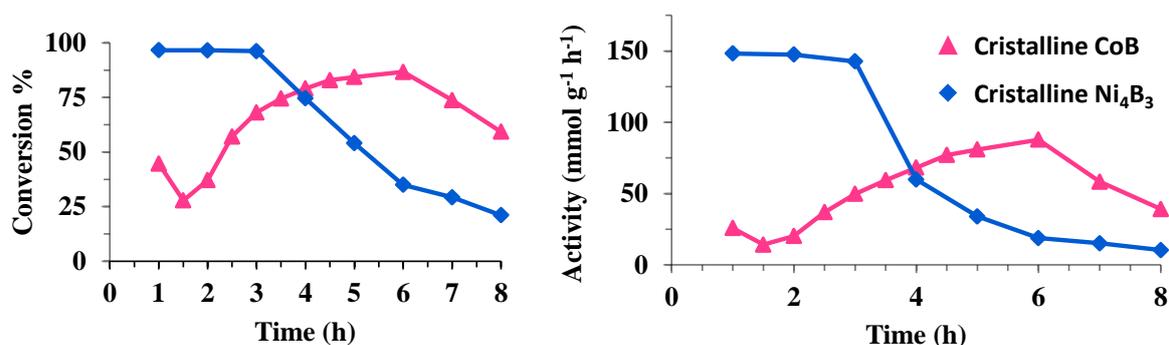


Figure III-33 Comparaison des performances des borures cristallins Ni_4B_3 et CoB , obtenus en solvants sels fondus inorganiques, sur l'influence du temps de travail sur la conversion (à droite) et sur le temps de travail (à gauche).

2) Hydrodésoxygénation sur les borures de cobalt de taille nanométrique

Le but de cette étude est de comparer l'activité et la sélectivité de deux types de catalyseurs de borures de cobalt. Il s'agit d'une part de nanoparticules amorphes de CoB obtenues d'après le protocole décrit par Wang *et al.*¹ Pour obtenir ce matériau, une solution de NaBH_4 est ajoutée goutte-à-goutte à une solution contenant le sel de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sous agitation et à température ambiante. Après lavage à l'eau et séchage, une poudre noire, ne présentant qu'un large pic à 45 ° en DRX ($\text{Cu K}\alpha$), est isolée. Le deuxième catalyseur de cobalt utilisé est un borure cristallin nanostructuré, obtenu par la voie en sels fondus précédemment développée au laboratoire.⁴³ Ce matériau est obtenu par réaction de CoCl_2 et de NaBH_4 à partir d'un ratio $\text{B}:\text{Co} = 2:1$, la synthèse a lieu dans un mélange inorganique de

sels à la composition de l'eutectique LiCl/KCl (55/45 % mass.) à 750 °C pendant 1 h 30. Un lavage à l'eau permet l'élimination du mélange de sel et une poudre noire qui diffracte selon la phase CoB est isolée.⁴³⁻⁴⁵ Elle est formée de nanoparticules cristallines, entourées d'une couche amorphe de ~ 2 nm de composition proche de celle observée pour la voie de synthèse décrite dans le Chapitre 2, dans le cas du nickel, à savoir bore élémentaire, partiellement oxydé, et présence de Co oxydé.

Différentes conditions d'activation du catalyseur et de réaction d'HDO ont été testées lors de cette étude. Lors du traitement usuel les températures d'activation puis de réaction sont de 340 °C. La Figure III-34 montre l'activité du catalyseur en fonction du temps. Le catalyseur amorphe présente une bien meilleure activité (jusqu'à 380 mmol.g⁻¹.h⁻¹) par rapport au borure cristallin dont l'activité ne dépasse pas 100 mmol.g⁻¹.h⁻¹. Cette différence de comportement ne s'arrête pas à ce point. En effet, bien que moins actif, le catalyseur cristallin est beaucoup plus stable dans le temps, comparé à la phase amorphe qui est désactivée au cours du traitement. Au contraire, la sélectivité est similaire pour les deux types de matériaux (Figure III-34). Le méthylcyclohexane (MCHexane) est le produit majoritaire (entre 70 et 80 %), tandis qu'environ 20 % de toluène et 5 % de méthylcyclohexène (MCHexene) sont également récupérés après traitement. Ces résultats indiquent donc que pour les deux catalyseurs, la voie hydrogénante (HYD) est fortement favorisée.

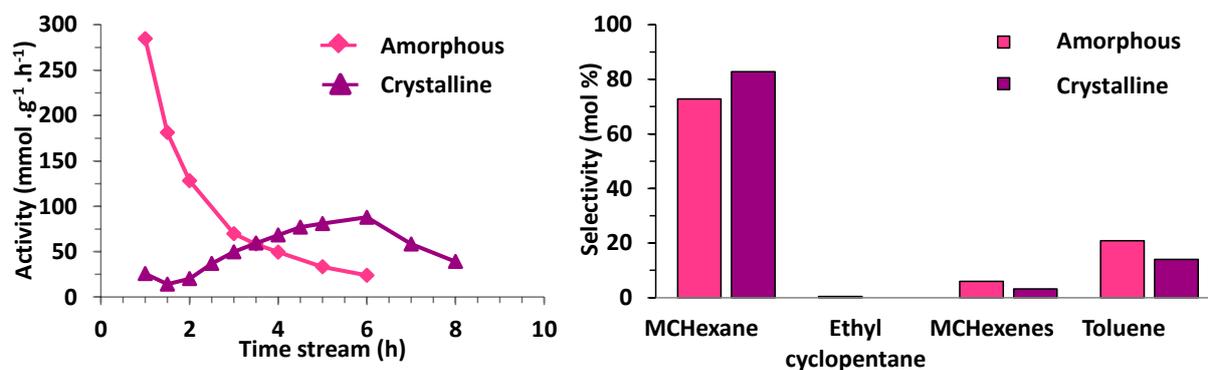


Figure III-34 Activité et sélectivité des catalyseurs de borures de cobalt amorphe et cristallin, activés à 340 °C puis en conditions d'HDO à 340 °C.

Du fait de la forte désactivation du borure de cobalt amorphe lors du traitement HDO à 340 °C, de nouvelles conditions expérimentales ont été étudiées. La température à laquelle a lieu l'HDO est abaissée à 250 °C, alors que la température d'activation varie entre 250 et

340 °C. Le but était de conserver sélectivité et taux de conversion élevés avec ces nouveaux protocoles.

Les taux de conversion et la sélectivité des catalyseurs sont décrits Figure III-35. Lorsque la réaction a lieu à 250 °C, le taux de conversion pour le catalyseur amorphe est proche de 100 %, que la température d'activation soit de 250 °C ou 340 °C. Pour le borure cristallin, une conversion maximale de 30 % est observée pour le matériau activé à 340 °C, alors que la conversion ne dépasse pas 15 % après une activation à 250 °C. De plus, lors de l'activation à 340 °C, la conversion finale n'est pas obtenue dès le début de la réaction, mais après une période de 1 à 3 h. Ce phénomène n'est pas observé lorsque le catalyseur est activé à 250°C. Il peut s'interpréter par une modification du catalyseur à cette gamme de température. Pour le catalyseur amorphe, deux produits sont obtenus quelle que soit la température d'activation : le MCHexanol en majorité (environ 90 %) ainsi que le MCHexane à hauteur de 10 %. Cette tendance est constante tout au long de la réaction de HDO (7h). Le cas du catalyseur cristallin est quant à lui très différent. Lorsque la température d'activation est de 250 °C, le MCHexanol est majoritaire comme pour le borure amorphe, mais en moins grande proportion (60 %), alors que MCHexane et MCHexènes sont eux obtenus à 20 % chacun. Dans le cas de l'activation à 340 °C du borure cristallin, la sélectivité est inversée : le composé majoritairement isolé est le MCHexanol à 80 % suivi du MCHexane (environ 15 %), avec aussi un faible pourcentage de MCHexenes (inférieur à 5 %). Il est important de constater que pour le catalyseur cristallin, contrairement au matériau amorphe, la sélectivité n'est pas stable dans le temps. En effet, celle-ci évolue tout au long du traitement, les espèces majoritaires après une heure de traitement ne sont pas les mêmes qu'après 4 h et 7 h. Cependant, le comportement global du catalyseur cristallin est le même quel que soit la température de réaction puisque des sélectivités très similaires sont observées Figure III-35. En début de réaction, une forte sélectivité en MCHexane est observée. Celle-ci est décroissante tout au long du temps. En parallèle, la sélectivité en MCHexene croit rapidement jusqu'à un temps de réaction de 4 h environ. A partir de ce moment, la sélectivité MCHexanol va devenir majoritaire par rapport aux deux autres composés.

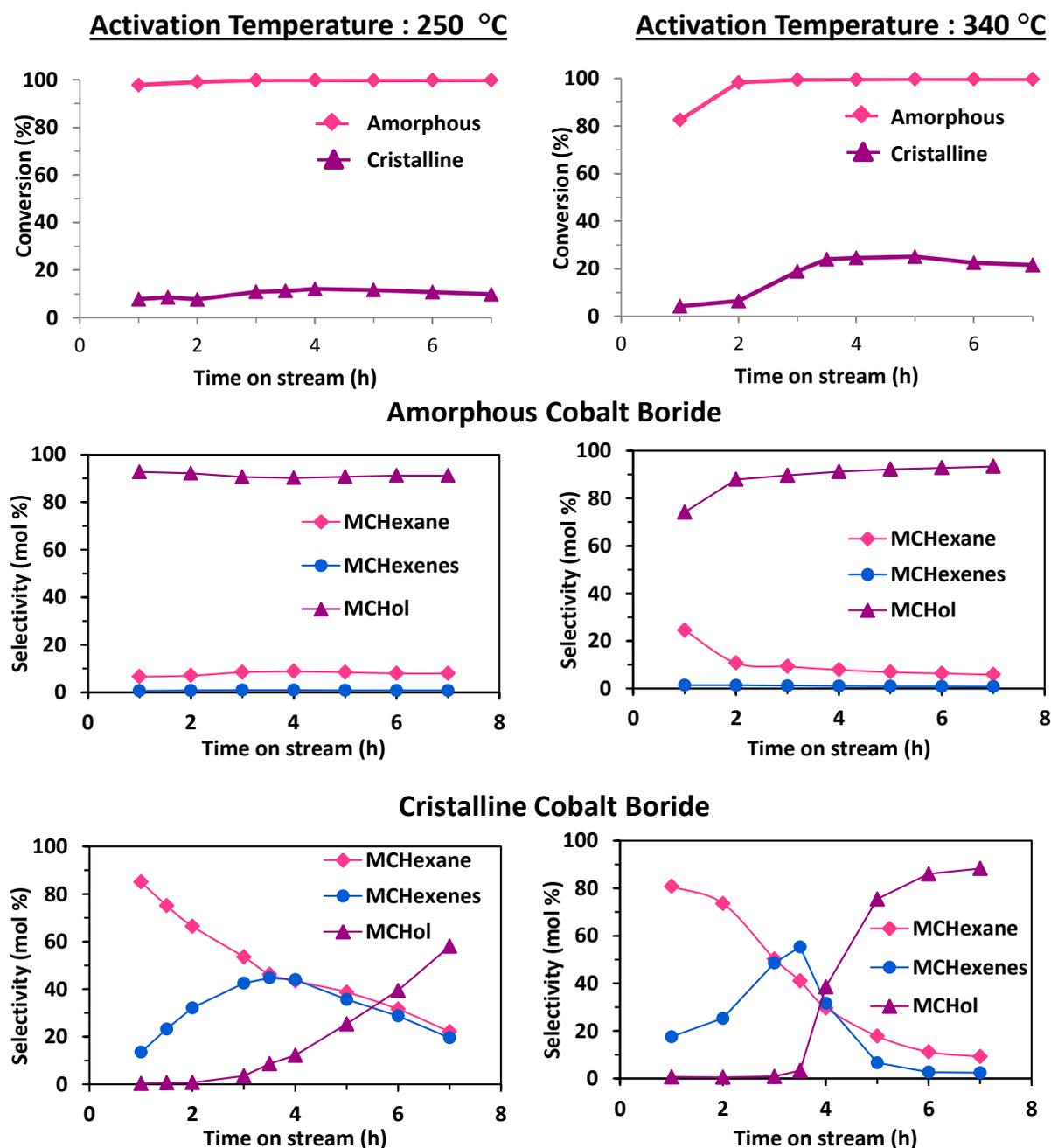


Figure III-35 Taux de conversion et sélectivités obtenus lors de réactions réalisées à 250 °C à partir de catalyseurs de borures de cobalt amorphe ou cristallin activés à différentes températures (gauche : 250 °C, droite : 340 °C)

3) Etude *post mortem* des catalyseurs

Afin de déterminer les espèces actives lors de la réaction d'HDO, des analyses chimiques ont été réalisées sur les catalyseurs avant et après réaction, par DRX et MEB-EDX, pour apporter des informations sur l'évolution de la structure et de la composition des matériaux.

La Figure III-36 regroupe l'ensemble des diffractogrammes RX de poudres et des ratios atomiques Co/B, évalués par EDX, correspondants aux catalyseurs amorphes (à gauche) et cristallins (à droite).

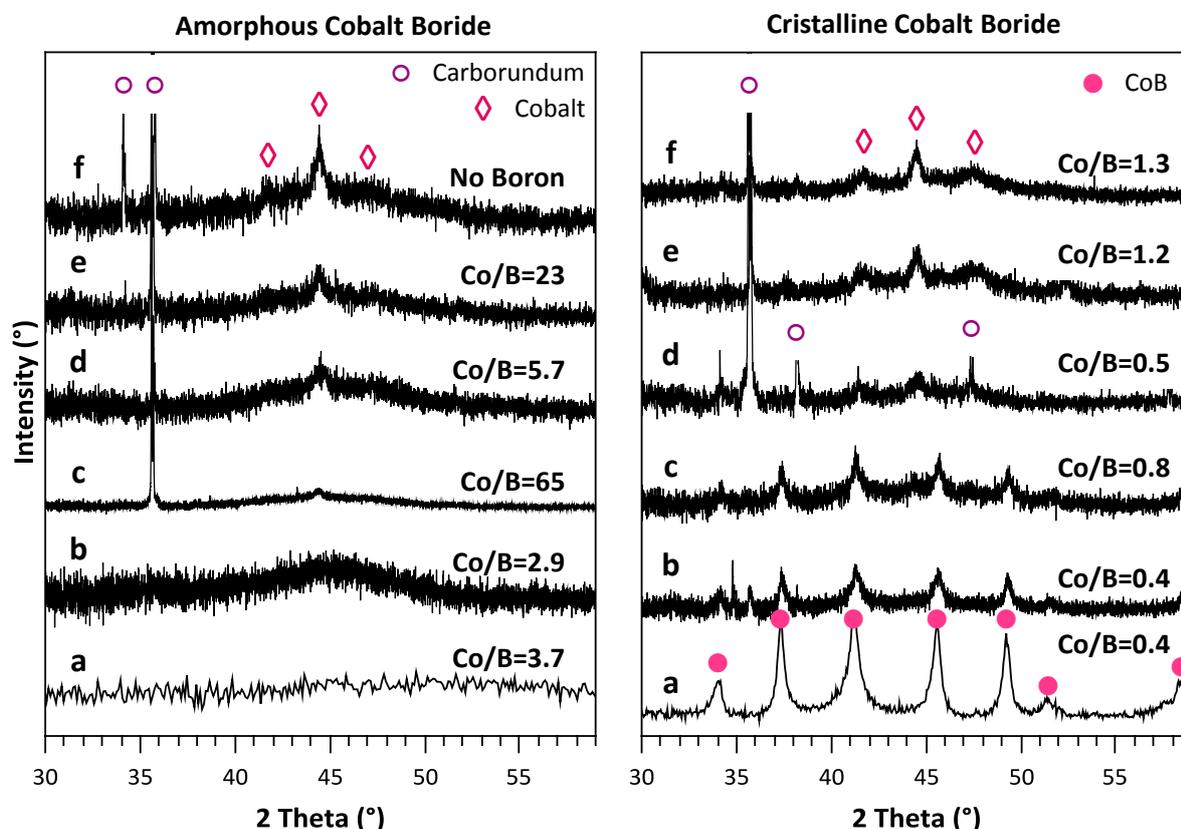


Figure III-36 Diaffractogrammes RX des catalyseurs de borures de cobalt amorphe et cristallins : a) à l'état initial ; b) après activation à 250 °C ; c) après activation à 250 °C et réaction à 250 °C ; d) après 250 °C activation et réaction à 340 °C ; e) après activation à 340 °C ; f) après 340 °C activation et réaction à 250 °C ; g) après 340 °C activation et réaction à 340 °C

La poudre obtenue d'après la synthèse décrite par Wang *et al*¹ présente un diffractogramme RX avec une large bosse centrée à 47 ° (Cu K α). Cette bosse est typique des borures de cobalt amorphes recensés dans la littérature.^{42,46} Le rapport atomique Co/B de cette poudre est de 3,7. Après activation du catalyseur à 250 °C, aucun changement n'est observé en DRX et le rapport Co/B diminue légèrement indiquant une présence de bore plus importante que dans l'état initial. Cette faible variation peut être expliquée par l'incertitude des mesures de quantification du bore par EDX. Après activation et réaction HDO à 250 °C pendant 6 h, il y a une forte modification du catalyseur. En effet en DRX, il y a cristallisation du matériau vers une phase correspondant à du cobalt métallique. Ce changement de phase est corrélé à une augmentation forte du rapport Co/B : la quasi-totalité du catalyseur est

composée de cobalt à ce moment de la réaction. Ces observations sont confirmées lors de l'activation du catalyseur à 340 °C, où une phase cristalline de cobalt (0) est observée en DRX avec un rapport Co/B de 5,7. Après réaction HDO à 250 °C et 340 °C, les diffractogrammes RX pour les échantillons issus du borure amorphe exposent tous deux les réflexions communes au cobalt métallique. Une forte diminution de la teneur en bore est également observée allant même jusqu'à la disparition totale du bore dans le cas de la réaction à 340 °C. Dans certains cas, la présence d'une phase de carborundum est observée en DRX. Ceci s'explique par le fait que le catalyseur est dilué dans ce carbure de silicium. La présence de carborundum est également confirmée en MEB. L'analyse chimique de ces particules par EDX indique la présence majoritaire de silicium provenant du carborundum utilisé dans le lit catalytique. Du bore est également présent au niveau de ces particules, lorsqu'il y a une augmentation du rapport Co/B durant la réaction. La quantité de bore détectée au niveau des particules de carborundum va de 26 % à 29 % atomique, indiquant que du bore s'est déposé à leur surface. L'ensemble de ces valeurs est reporté dans le Tableau III-2. Ces résultats indiquent qu'au-dessus d'une température d'activation du catalyseur de 250 °C, une dissociation du borure de cobalt a lieu. Le cobalt cristallise alors en cobalt (0), quant au bore, il se redépose sur le carborundum entourant le catalyseur. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'oxyde de bore, mis en évidence par XPS/NEXAFS dans le cas du borure de nickel Ni₄B₃ dans la partie précédente. En effet, B₂O₃ est volatile dans la gamme de températures étudiée.

	Borure amorphe	Borure cristallin
Activation à 250 °C	29 %	0 %
Réaction à 250 °C		
Activation à 340 °C	-	28 %
Réaction à 250 °C		
Activation à 340 °C	26 %	43 %
Réaction à 340 °C		

Tableau III-2 Pourcentages atomiques en bore mesurés sur les particules de carborundum.

La partie droite de la Figure III-36 regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour le catalyseur borure de cobalt cristallin. Le matériau après synthèse présente les réflexions de la phase CoB avec un rapport Co/B de 0,4. L'excès de bore est dû à la présence de la couche amorphe en surface des particules, qui est riche en bore. Lors de l'activation du catalyseur à

250 °C aucune modification n'est observée en DRX et en EDX. Après réaction à 250 °C, le catalyseur est toujours composé d'une phase cristalline de CoB mais une augmentation du rapport Co/B à 0,5 indique une faible diminution de la quantité de bore présente dans le matériau. L'activation du catalyseur à 340 °C induit une modification de la structure du catalyseur puisque la phase cristalline de cobalt (0) est identifiée en DRX. Cependant l'EDX indique que le rapport Co/B est proche de celui avant activation. Celui-ci augmente après réaction à 250 °C pour atteindre une valeur de 1,2. Une dissociation du cobalt et du bore a donc lieu à ces conditions. Le Tableau III-2 confirme qu'une partie du bore s'est déposé sur le carborundum du lit catalytique. L'espèce formée par le bore ne peut être déterminée par ces méthodes d'analyse. Cependant, les travaux effectués par Gouget *et al.* ont mis en évidence la formation d'une phase oxydée de bore lors d'un traitement réducteur de borures de cobalt cristallins.⁴⁷ Suite aux résultats précédents, on peut en déduire qu'un phénomène similaire a lieu pour les borures amorphes.

L'analyse *post mortem* des échantillons permet d'identifier les transformations subies par les catalyseurs de borures de cobalt lors de l'activation et de la réaction d'HDO. Des différences sont également mises en évidence entre catalyseurs amorphes et cristallins. Les matériaux cristallins sont plus riches en bore que les amorphes. Cette différence perdure tout au long du traitement catalytique. De plus les catalyseurs cristallins sont plus longs à évoluer, la formation d'une phase de cobalt métallique n'apparaissant qu'après activation à 340 °C et réaction à 250 °C. Au contraire, le composé amorphe se décompose en cobalt et oxyde de bore dès activation et réaction à 250 °C. Ces différences de structures et de compositions sont à l'origine des différences de sélectivité observées lors du traitement. Ainsi, la phase active du catalyseur amorphe est en réalité du cobalt métallique. Cette phase étant obtenue à la fin de toutes les réactions, il est logique que la sélectivité soit la même dans l'ensemble des traitements HDO effectués. Toutefois, le cas des borures cristallins est plus complexe puisque différentes phases actives interviennent. Au début de la réaction, le CoB cristallin est bien la phase active mais au cours du temps celui-ci se dissocie de manière identique au borure amorphe. C'est pour cette raison qu'à la fin de cette réaction une sélectivité similaire à celle des borures amorphes est observée.

Suite à l'ensemble de ces résultats, deux schémas réactionnels ont pu être définis pour les catalyseurs de borures de cobalt amorphe (Figure III-37) et cristallin (Figure III-38).

Le catalyseur amorphe (qui se transforme en cobalt (0) au cours de la réaction) est très sélectif en alcool mais n'est pas suffisamment acide pour permettre la déshydratation quantitative de l'alcool en alcène. La rupture de la liaison C-O est très limitée puisque peu d'alcènes sont obtenus. Le comportement identifié s'éloigne en partie du schéma « classique » décrit dans la Figure 32. Un nouveau schéma réactionnel peut donc être déterminé, celui-ci est décrit dans la Figure III-37. On peut finalement en conclure que $k_1 \gg k_3 > k_2$.

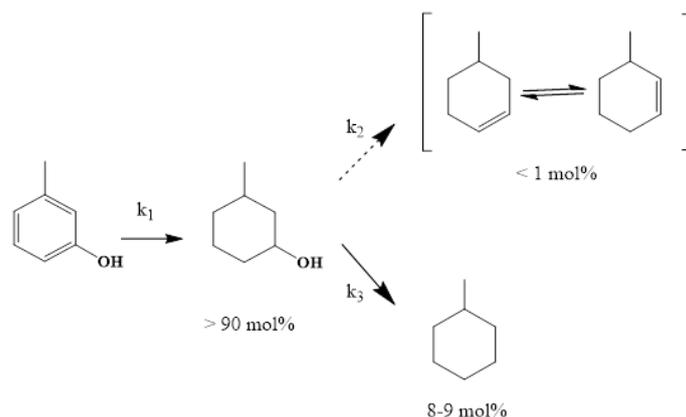


Figure III-37 Schéma de transformation du m-crésol à 250 °C sur borure de cobalt amorphe.

Dans le cas du borure de cobalt cristallin, après sa décomposition en cobalt métallique, le schéma réactionnel est similaire à celui observé sur le borure amorphe (Figure III-37). Par contre, à temps court et température relativement basse, le schéma est fortement modifié puisqu'il y a une forte sélectivité en alcane. Ce schéma est décrit Figure III-38, bien qu'il soit plus difficile de déterminer avec exactitude les chemins privilégiés dans ce cas, on peut noter deux tendances. En début de réaction les chemins privilégiés sont $k_1, k_3 \gg k_2, k_4$, tandis qu'en fin de réaction $k_1 \gg k_2, k_3, k_4$.

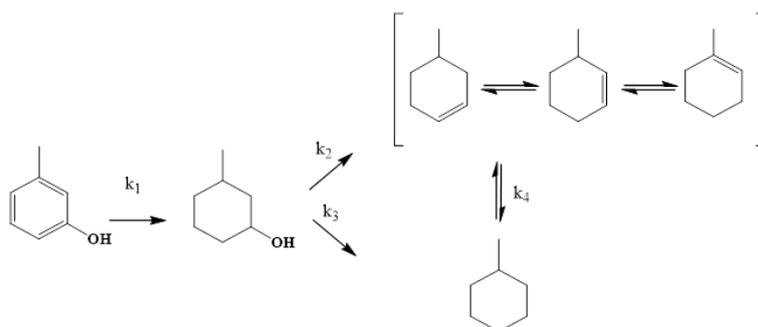


Figure III-38 Schéma de transformation du m-crésol à 250 °C sur phase cristalline CoB.

4) Discussion

Des études préliminaires sur la réactivité des borures de nickel ont été réalisées en vue de l'utilisation de borures comme catalyseurs pour la réaction de HDO. Le XPS et le NEXAFS ont permis de mettre en évidence la décomposition partielle du borure de nickel en nickel métallique d'une part et bore oxydé d'autre part. Ces observations ont déjà été faites sur les borures de cobalt par Gouget *et al.*^{36,47} Cette étude sur les borures de nickel complète les données déjà acquises sur le comportement des borures métalliques en conditions réductrices.⁴⁷

Cette étude montre aussi que les catalyseurs amorphes de CoB utilisés dans la littérature ne sont pas les espèces actives de la réaction de HDO, il s'agit en réalité d'une phase de cobalt métallique. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Gouget *et al.* lors de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone par du CoB issu d'une synthèse en sels fondus à partir d'un sel métallique.⁴⁷ Il y a, lors de la réaction, décomposition du borure de cobalt en cobalt métallique et oxyde de bore. L'espèce active lors de la réaction de méthanation est en réalité le cobalt(0) et non le borure lui-même. Cependant dans notre cas, le changement de conditions expérimentales vers des conditions plus douces, avec l'abaissement des températures d'activation et de réaction, ont permis d'étudier la sélectivité du borure cristallin, qui est très différente de celle du cobalt. Des études sont maintenant nécessaires afin de chercher à stabiliser cette phase borure, notamment en modifiant le support, de façon à augmenter la durée de vie du catalyseur.

Conclusion

Le chapitre 3 a été consacré à l'étude de la réactivité de surface des borures de nickel synthétisés par la nouvelle voie en sels fondus par « conversion de particules », ainsi qu'à l'étude d'un borure de cobalt en tant que matériau pour la catalyse hétérogène de la réaction d'hydrodésoxygénation. De fortes similarités ont été observées quant à la réactivité de surface *in situ* des borures de nickel et celle des borures de cobalt mise en évidence dans les travaux de thèse de G. Gouget.⁴⁷ Dans les deux cas, il y a décomposition partielle ou totale du borure métallique en métal (0) d'un côté et en bore fortement oxydé de l'autre. Cette transformation du borure s'avère moins importante dans le cas du nickel que dans celui du cobalt, puisqu'une part des borures de nickel persiste lors des différentes expériences menées par TEM *in situ* ou XPS. Cette étude permet ainsi de compléter et généraliser l'étude du phénomène de décomposition à plusieurs borures métalliques.^{44,47} De plus, les expériences menées en XPS ont montré que la couche composée principalement de bore mais aussi de nickel n'empêche pas la réactivité et la réorganisation du matériau dans des conditions proches de celles appliquée pour l'hydrodésoxygénation.

Une étude comparative entre les catalyseurs de borure de cobalt amorphe et cristallin a également été réalisée. Les phases cristallines de borures de nickel et de borures de cobalt sont plus stables que le borure amorphe. Il a ainsi été possible d'étudier pour la première fois la réactivité de CoB cristallin en HDO. Nous avons pu mettre en évidence un mécanisme d'HDO très différent de celui ayant lieu avec le borure amorphe, qui se transforme rapidement en cobalt métallique. Un travail permettant d'améliorer encore la stabilité du borure cristallin au cours de l'activation et de la réaction catalytique, notamment en étudiant le rôle du support ou en pratiquant des substitutions au sein du borure, permettrait de rendre ce matériau particulièrement prometteur pour la catalyse d'HDO.

Bibliographie

- (1) Wang, W.; Yang, Y.; Luo, H.; Hu, T.; Liu, W. Amorphous Co–Mo–B Catalyst with High Activity for the Hydrodeoxygenation of Bio-Oil. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 436–440.
- (2) Romero Perez, Y. Hydrodesoxygenation de Composés Phenoliques Modèles Representatifs D'une Biohuile Issue de Matières Lignocellulosiques Sur Catalyseurs Sulfures Promus NiMo/AlO₃ et CoMo/Al₂O₃) et Non-Promus (Mo/Al₂O₃)., 2010.
- (3) Kriegler, E.; Bauer, N.; Popp, A.; Humpenöder, F.; Leimbach, M.; Strefler, J.; Baumstark, L.; Bodirsky, B. L.; Hilaire, J.; Klein, D.; *et al.* Fossil-Fueled Development (SSP5): An Energy and Resource Intensive Scenario for the 21st Century. *Glob. Environ. Chang.* **2017**, *42*, 297–315.
- (4) Isenberg, G. Assessment of Automotive Fuels. *J. Power Sources* **1999**, *84*, 214–217.
- (5) Walther, G.; Post, E.; Convey, P.; Menzel, A.; Parmesan, C.; Beebee, T. J. C.; Fromentin, J.; I, O. H.; Bairlein, F. Ecological Responses to Recent Climate Change. *Nature* **2002**, *416*, 389–395.
- (6) United Nations Framework Convention on Climate Change.
- (7) Choudhary, T. V.; Phillips, C. B. Renewable Fuels via Catalytic Hydrodeoxygenation. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *397*, 1–12.
- (8) Elliott, D. C. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-Oils. *Energy and Fuels* **2007**, *21*, 1792–1815.
- (9) Gates, M. . G. B. C. Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2021–2058.
- (10) Knothe, G. Biodiesel and Renewable Diesel: A Comparison. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36*, 364–373.
- (11) Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J. D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. A Review of Catalytic Upgrading of Bio-Oil to Engine Fuels. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *407*, 1–19.
- (12) Huber, G. W.; O'Connor, P.; Corma, A. Processing Biomass in Conventional Oil Refineries: Production of High Quality Diesel by Hydrotreating Vegetable Oils in Heavy Vacuum Oil Mixtures. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *329*, 120–129.
- (13) Furimsky, E. Catalytic Hydrodeoxygenation. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *199*, 147–190.
- (14) Fernando, S.; Adhikari, S.; Chandrapal, C.; Murali, N. Biorefineries : Current Status , Challenges , and Future Direction. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1727–1737.
- (15) Arun, N.; Sharma, R. V.; Dalai, A. K. Green Diesel Synthesis by Hydrodeoxygenation of Bio-Based Feedstocks: Strategies for Catalyst Design and Development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, *48*, 240–255.
- (16) Newman, C.; Zhou, X.; Goundie, B.; Ghampson, I. T.; Pollock, R. A.; Ross, Z.; Wheeler, M. C.; Meulenberg, R. W.; Austin, R. N.; Frederick, B. G. Effects of Support Identity and Metal Dispersion in Supported Ruthenium Hydrodeoxygenation Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *477*, 64–74.

- (17) Li, N.; Huber, G. W. Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation of Sorbitol with Pt/SiO₂-Al₂O₃: Identification of Reaction Intermediates. *J. Catal.* **2010**, *270*, 48–59.
- (18) Sitthisa, S.; Resasco, D. E. Cu,Pd,Ni/SiO₂ Hydrodeoxygenation of Furfural over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni. *Catal. Letters* **2011**, *141*, 784–791.
- (19) Prins, R.; Bussell, M. E. Metal Phosphides: Preparation, Characterization and Catalytic Reactivity. *Catalysis Letters*, 2012, *142*, 1413–1436.
- (20) Koike, N.; Hosokai, S.; Takagaki, A.; Nishimura, S.; Kikuchi, R.; Ebitani, K. Upgrading of Pyrolysis Bio-Oil Using Nickel Phosphide Catalysts. *J. Catal.* **2016**, *333*, 115–126.
- (21) Wang, W.; Yang, Y.; Bao, J.; Luo, H. Characterization and Catalytic Properties of Ni – Mo – B Amorphous Catalysts for Phenol Hydrodeoxygenation. *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 100–105.
- (22) Zhang, M. J.; Li, W. Z.; Zu, S.; Huo, W.; Zhu, X. F.; Wang, Z. Y. Catalytic Hydrogenation for Bio-Oil Upgrading by a Supported NiMoB Amorphous Alloy. *Chem. Eng. Technol.* **2013**, *36*, 2108–2116.
- (23) Liu, H.; Qin, L.; Wang, X.; Du, C.; Sun, D.; Meng, X. Hydrolytic Hydro-Conversion of Cellulose to Ethylene Glycol over Bimetallic CNTs-Supported NiWB Amorphous Alloy Catalyst. *Catal. Commun.* **2016**, *77*, 47–51.
- (24) Wang, W.; Yang, S.; Qiao, Z.; Liu, P.; Wu, K.; Yang, Y. Preparation of Ni-W-P-B Amorphous Catalyst for the Hydrodeoxygenation of P-Cresol. *Catal. Commun.* **2015**, *60*, 50–54.
- (25) Wang, W. Y.; Yang, Y. Q.; Luo, H. A.; Liu, W. Y. Effect of Additive (Co, La) for Ni-Mo-B Amorphous Catalyst and Its Hydrodeoxygenation Properties. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 803–807.
- (26) Bai, G.; Niu, L.; Zhao, Z.; Li, N.; Li, F.; Qiu, M.; He, F.; Chen, G.; Ma, Z. Ni–La–B Amorphous Alloys Supported on SiO₂ and γ -Al₂O₃ for Selective Hydrogenation of Benzophenone. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *363–364*, 411–416.
- (27) Wang, W.; Yang, Y.; Luo, H.; Peng, H.; Wang, F. Effect of La on Ni-W-B Amorphous Catalysts in Hydrodeoxygenation of Phenol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, **2011**, *50*, 10936–10942.
- (28) Liu, H.; Wang, W.; Zhang, X.; Yang, Y.; Zhang, K.; Peng, H.; Luo, H. Hydrodeoxygenation of Cyclopentanone over Ni-W-B Amorphous Catalyst: Effect of Cr and Ce. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2013**, *109*, 537–549.
- (29) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 10451–10453.
- (30) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A.; Smart, R. S. C. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Chemical State Quantification of Mixed Nickel Metal, Oxide and Hydroxide Systems. *Surf. Interface Anal.* **2009**, *41*, 324–332.
- (31) Legrand, J.; Taleb, A.; Gota, S.; Guittet, M. J.; Petit, C. Synthesis and XPS Characterization of Nickel Boride Nanoparticles. *Langmuir* **2002**, *18*, 4131–4137.
- (32) Lewandowski, M. Hydrotreating Activity of Bulk NiB Alloy in Model Reaction of Hydrodenitrogenation of Carbazole. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *168–169*, 322–332.

- (33) Lewandowski, M. Environmental Hydrotreating Activity of Bulk NiB Alloy in Model Reaction of Hydrodesulfurization 4,6-Dimethyldibenzothiophene. *Appl. Catal. B, Environ.* **2014**, *160–161*, 10–21.
- (34) Li, H.; Li, H.; Dai, W. L.; Wang, W.; Fang, Z.; Deng, J. F. XPS Studies on Surface Electronic Characteristics of Ni-B and Ni-P Amorphous Alloy and Its Correlation to Their Catalytic Properties. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *152*, 25–34.
- (35) Zhijie Wu Wei Li, Shicheng Mu, KeyiTao, M. Z.; Wu, Z.; Zhang, M.; Li, W.; Mu, S.; Tao, K. Study on the Deactivation of Supported amorphous Ni-B Catalyst in Hydrogenation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *273*, 277–283.
- (36) Gouget, G. Approche Moléculaire Vers Des Nanomatériaux Inorganiques Composés de Bore : Nouvelles Nanostructures Fonctionnelles, 2016.
- (37) B. H. Frazer, B. Gilbert, B. R. Sonderegger, G. D. S. The Probing Depth of Total Electron Yield in the Sub-keV Range: TEY-XAS and X-PEEM. *Surf. Sci.* **2003**, *537*, 161–167.
- (38) D. Li, G. M. Bancroft, M. E. F. B K-Edge XANES of Crystalline and Amorphous Inorganic Materials. *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **1996**, *79*, 71–73.
- (39) Tuxen, A.; Carencio, S.; Chintapalli, M.; Chuang, C. H.; Escudero, C.; Pach, E.; Jiang, P.; Borondics, F.; Beberwyck, B.; Alivisatos, A. P.; *et al.* Size-Dependent Dissociation of Carbon Monoxide on Cobalt Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2273–2278.
- (40) Li, D.; Bancroft, G. M.; Fleet, M. E. B K-Edge XANES of Crystalline and Amorphous Inorganic Materials. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1996**, *79*, 71–73.
- (41) Gonçalves, V. O. O.; Brunet, S.; Richard, F. Hydrodeoxygenation of Cresols Over Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ Sulfided Catalysts. *Catal. Letters* **2016**, *146*, 1562–1573.
- (42) Mo, M.; Zheng, M.; Tang, J.; Lu, Q.; Xun, Y. Highly Active Co-B, Co-Mo(W)-B Amorphous Nanotube Catalysts for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 877–885.
- (43) Portehault, D.; Devi, S.; Beaunier, P.; Gervais, C.; Giordano, C.; Sanchez, C.; Antonietti, M. A General Solution Route toward Metal Boride Nanocrystals. *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 3320–3323.
- (44) Portehault, D.; Gouget, G.; Gervais-Stary, C.; Sanchez, C. Matériau Nanostructuré de Bore Amorphe, 2016.
- (45) Carencio, S.; Portehault, D.; Boissière, C.; Mézailles, N.; Sanchez, C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7981.
- (46) Ma, X.; Sun, D.; Zhao, F.; Du, C. Liquid Phase Hydrogenation of Biomass-Derived Ethyl Lactate to Propane-1,2-Diol over a Highly Active CoB Amorphous Catalyst. *Catal. Commun.* **2015**, *60*, 124–128.
- (47) G. Gouget, D. P. Debecker, A. Kim, G. Olivieri, J.-J. Gallet, F. Bourne, C. Thomas, O. Ersen, S. Moldovan, C. Sanchez, S. Carencio, Portehault, D. In Situ Solid–Gas Reactivity of Nanoscaled Metal Borides from Molten Salt Synthesis. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9225–9234.

Chapitre 4 :

**Les nanoparticules de borures de
nickel en tant qu'électrocatalyseurs**

Dans ce chapitre les performances électrocatalytiques des borures de nickel obtenus par la voie de synthèse développée dans le Chapitre 2 sont étudiées. Les activités électrocatalytiques pour la réaction de génération de l'hydrogène (HER) en milieu acide et la réaction de génération de l'oxygène (OER) en milieu basique sont évaluées. La stabilité des matériaux dans différentes conditions est également étudiée. Ces résultats sont ensuite mis en relation avec la littérature actuelle portant sur le domaine très compétitif de la découverte d'électrocatalyseurs toujours plus efficaces pour la production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes impliqués lors de ces deux réactions, des études de spectroscopie d'absorption des rayons X, XANES et EXAFS, ont été menées à l'aide du rayonnement synchrotron. Le but a été de déterminer quels changements ont lieu lors des différentes étapes cruciales de l'OER et l'HER, à savoir la préparation de l'électrode de travail, l'immersion dans l'électrolyte, qu'il soit acide ou basique, et enfin l'application d'un potentiel électrochimique. L'ensemble de ces informations nous renseigne quant à la nature de l'espèce active lors de la réaction d'électrocatalyse. Des différences significatives entre l'OER et l'HER ont ainsi été mises en évidence.

I) Contexte

Dans la volonté de remplacer les énergies fossiles, des recherches se sont focalisées sur le développement de sources d'énergie plus vertes, durables et abondantes, parmi lesquelles la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

L'hydrogène est devenu l'une des sources renouvelables prometteuses en raison de sa forte densité énergétique. Afin de produire H_2 , une source d'hydrogène ainsi qu'une source d'énergie est nécessaire. Différentes sources d'hydrogène existent à l'heure actuelle : les gaz naturels, les hydrocarbures, le charbon et l'eau. L'électrolyse de l'eau est la méthode de production d'hydrogène la plus verte, la source d'hydrogène utilisée étant de l'eau et la source d'énergie l'électricité. Ce système peut aussi être combiné à un dispositif convertissant le rayonnement solaire en électricité. A la cathode de la cellule électrochimique, la réduction des protons conduit à la formation de dihydrogène, cette réaction est nommée réaction de génération de l'hydrogène (Hydrogen Evolution Reaction HER). A l'anode de cette même cellule à lieu l'oxydation de l'eau en oxygène, cette réaction est nommée réaction de génération de l'oxygène (Oxygen Evolution Reaction OER). Cependant en 2006 seul 4 % de l'hydrogène produit l'était à partir de l'eau.¹ Cette voie n'est en effet pas encore viable économiquement en raison de la forte quantité d'électricité à fournir pour produire l'hydrogène. Ceci s'explique par la lenteur des réactions d'HER et OER, conduisant à de fortes surtensions, donc une différence de potentiel élevée entre anode et cathode et une énergie perdue considérable.

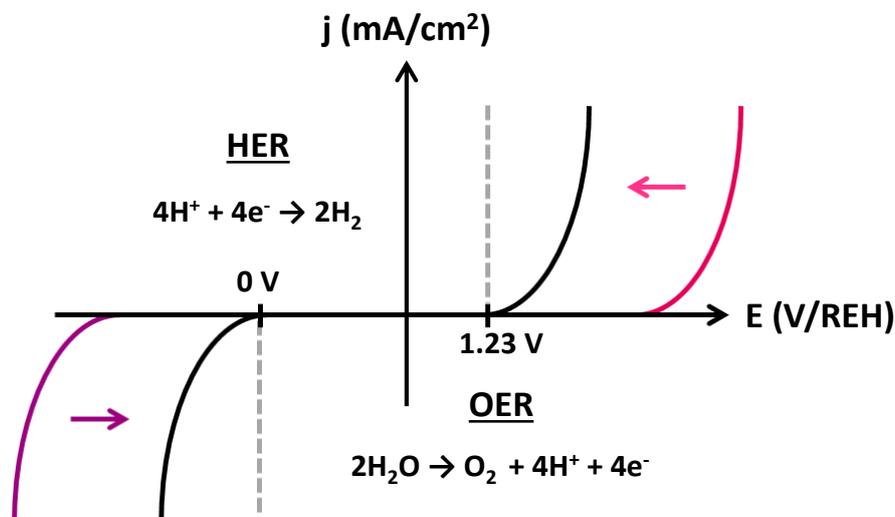


Figure IV-39 Schéma de la réaction d'électrolyse de l'eau pH à 25 °C. Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode réversible à hydrogène (ERH).

Des catalyseurs sont donc été étudiés afin de diminuer cette différence en se rapprochant le plus possible des potentiels théoriques d'oxydoréduction de l'hydrogène et de l'eau, à savoir 0 V à la cathode et 1,23 V à l'anode de la cellule (à pH 7 et à 25°C) par rapport à l'électrode réversible à hydrogène (ERH). Les premiers électrocatalyseurs utilisés montrant de bonnes performances pour l'HER et l'OER sont le platine d'une part, et des oxydes d'iridium (IrO_2) et de ruthénium (RuO_2) d'autre part. Bien que l'efficacité et la stabilité de ces matériaux soient prouvées, l'utilisation de métaux nobles, coûteux et peu abondants sur terre représente une limite pour l'expansion de cette voie de production de l'hydrogène. Ainsi la recherche de nouveaux électrocatalyseurs est nécessaire pour l'essor de cette approche. Le but est de trouver de nouveaux matériaux moins coûteux, abondants et présentant de bonnes propriétés électrochimiques et de stabilité en conditions acides ou basiques. Différents composés sont efficaces tels que les chalcogénures de métaux de transition,²⁻⁴ les phosphures,⁵⁻⁷ les nitrures,^{8,9} les carbures,¹⁰ les oxydes/oxy-hydroxydes de métaux de transitions.^{11,12} Bien que les performances soient remarquables, elles restent inférieures à celles que peuvent atteindre les métaux nobles. Les borures métalliques sont également étudiés en tant qu'électrocatalyseurs de la réaction d'HER mais aussi d'OER depuis 2012, avec un essor de ces matériaux depuis 2016. En effet, des borures de plusieurs métaux de transition ont présenté des activités électrocatalytiques élevées, tels que des borures de nickel (HER et OER),¹³⁻¹⁸ cobalt (HER et OER),^{14,19-22} nickel-cobalt (HER),²³ nickel-molybdène (HER et OER),²⁴ fer (HER et OER),²⁵ molybdène (HER),²⁶ ou encore de zirconium-hafnium (HER).²⁷ Notons cependant que les rares travaux étudiant l'évolution des borures lors de la réaction d'OER indiquent que l'espèce active est un hydroxyde, (oxy-hydr)oxyde ou borate métallique issu de l'oxydation du borure initial.^{24,25} Une grande partie des phases les plus actives sont composées de nickel. Pour cette raison les propriétés électrocatalytiques des nanoparticules de borures de nickel synthétisées en sels fondus (Chapitre 2) sont étudiées dans ce chapitre.

II) Electrocatalyseurs pour l'HER

1) Electrode tournante

a) Dispositif expérimental

Les expériences d'électrochimie ont été réalisées à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers IC2MP par Aurélien Habrioux. Le montage expérimental utilisé pour la réaction d'HER est schématisé dans la Partie V des Annexes. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de H_2SO_4 de 0,5 M. L'encre électrochimique est préparée à partir des nanoparticules de nickel de borures mises en suspension dans de l'eau MilliQ, de l'isopropanol et du Nafion[®] (5 % dans de l'éthanol), en présence de noir de carbone. La solution est ensuite placée au bain à ultrasons. 4 μL de la suspension homogène obtenue est finalement déposée sur le disque de carbone vitreux de l'électrode de travail, dont la surface géométrique est de $0,071 \text{ cm}^2$, puis séchés sous une atmosphère d'azote. Le protocole de la préparation des encres est détaillé dans le chapitre expérimental.

b) Résultats

Les propriétés catalytiques de différents borures formés en sels fondus ont été étudiées. Il s'agit de nanoparticules de Ni_4B_3 , Ni_3B et NiB amorphe de 28 nm de diamètre synthétisées dans un mélange LiI/KI préalablement imprégné par des nanoparticules de nickel (0) de 28 nm de diamètre. Les conditions opératoires utilisées pour la synthèse de ces trois échantillons sont décrites dans le tableau suivant (Tableau IV-3).

Phase	Ratio B:Ni	Température (°C)	Temps de réaction
Ni_3B	2,3:1	450	1h30
Ni_4B_3	1:1	450	1h30
NiB Amorphe	1:1	350	1h30

Tableau IV-3 Conditions de synthèses des nanoparticules de borures de nickel synthétisées en sels fondus.

Les performances électrocatalytiques de ces matériaux lors de l'HER sont reportées sur la Figure IV-40. La gamme balayée est de - 0,4 à 1,3 V/ERH, avec une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} et une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 1600 rpm.

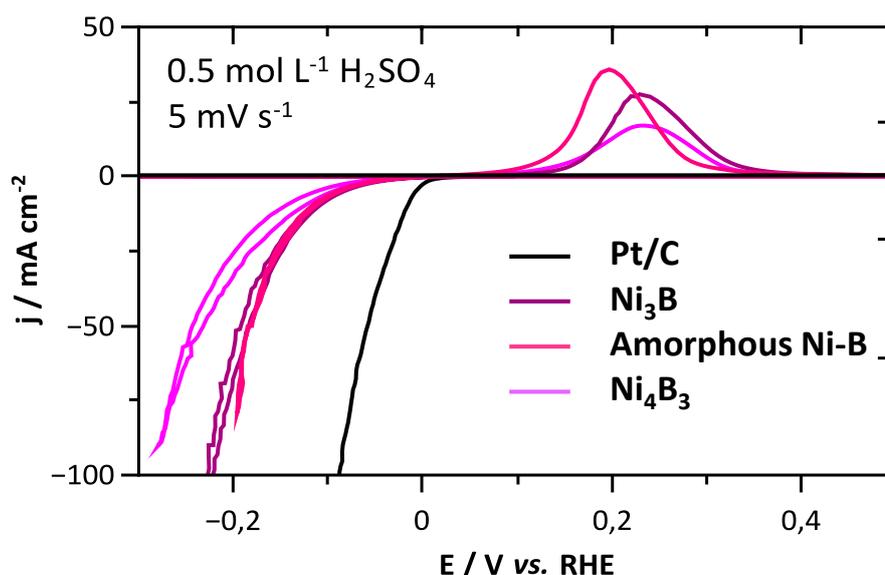


Figure IV-40 Voltammogrammes ($5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) d'électrode de nanoparticules de borures de nickel synthétisées en sels fondus dans une solution de H_2SO_4 (0,5M). La courbe référence du platine est également représentée.

On constate tout d'abord que pour les trois borures, les surtensions à une densité de courant de -10 et $-80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (différence entre le potentiel mesuré et le potentiel d'équilibre du couple H^+/H_2) sont respectivement inférieures à $0,2$ et $0,3 \text{ V}$, montrant donc une activité catalytique importante. Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces courbes, les potentiels « onset », c'est-à-dire à $0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (début de la réaction, lorsque la valeur absolue du courant commence à augmenter), $-20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (η_{20}), $-80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (η_{80}) et $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (η_{100}) sont reportés dans le Tableau IV-2 afin de comparer les activités de ces différents matériaux entre eux et avec la littérature.

Matériau	Potentiel « onset » (mV)	η_{20} (mV)	η_{80} (mV)	η_{100} (mV)
Ni_3B	- 40	- 145	- 220	- 225
Ni-B Amorphe	- 50	- 160	- 195	-
Ni_4B_3	- 70	- 177	- 242	- 250

Tableau IV-4 Tableau récapitulatif des potentiels en mV/ERH à différents densités de courant.

La phase amorphe de borure de nickel est celle dont la performance est la meilleure directement suivie de la phase cristalline Ni_3B . La phase Ni_4B_3 présente quant à elle la performance la plus faible dans le cas de l'HER. De plus, pour l'ensemble des borures, une vague d'oxydoréduction centrée entre 0,2 et 0,25 V/ERH est observée. En dépassant cette vague, c'est-à-dire à des potentiels plus élevés que 0,3 V/ERH, il y a une perte irréversible de l'activité du matériau. Ceci n'impacte pas la réaction d'HER lorsque celle-ci est déclenchée dès immersion de l'électrode, puisque le potentiel de circuit ouvert est inférieur à celui de cette vague.

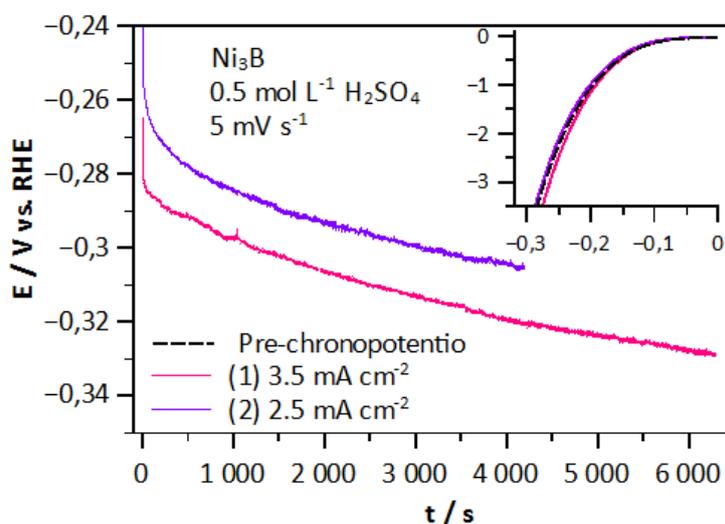


Figure IV-41 Chronopotentiométries à différentes densités de courant réalisées sur une électrode de Ni_3B . Insert : Voltammogrammes enregistrés avant et après chronopotentiométrie, à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et 1600 rpm en vitesse de rotation.

Les courbes de chronopotentiométrie Figure IV-41 sont réalisées sur des électrodes Ni_3B soumises à différentes densités de courant : $3,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 2 h et $2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 1 h 30. Ces courbes nous renseignent sur la stabilité du matériau au cours du temps. Une très faible diminution du potentiel est obtenue après réaction, la surtension passant de -0,27 à -0,30 V/ERH pour une densité de courant de $2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de -0,29 à -0,33 V/ERH pour une densité de courant de $3,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. On constate également dans l'insert de la Figure IV-41 que les deux voltammogrammes avant et après chronopotentiométrie sont quasiment superposables, indiquant que le matériau de l'électrode est stable durant la réaction électrochimique.

Des matériaux actifs en tant qu'électrocatalyseurs ont ainsi été synthétisés en sels fondus. Des différences d'activité électrocatalytique pour l'HER ont été observées. Pour l'HER, la cristallinité joue un rôle primordiale dans la réactivité des nanomatériaux puisqu'à composition initial B:Ni égale (Tableau IV-3) les nanoparticules amorphes sont beaucoup plus actives que les cristallines. Cependant, la phase cristalline Ni₃B et l'échantillon Ni-B amorphe ont des performances très proches. La vague d'oxydation irréversible observée pour tous les matériaux peut être attribuée à la dégradation irréversible des matériaux. Le potentiel de cette vague d'oxydation d'environ 0,2 V/ESH ne correspond pas aux couples redox usuels du nickel, ni à ceux du bore (H₂BO₃⁻/BH₄⁻, H₂BO₃⁻/B, H₃BO₃/B et B(OH)₃/BH₄⁻ ; respectivement de -1,79 ; -1,24 ; -0,87 et -0,48 V/ESH). L'origine de cette oxydation reste donc à élucider. Elle pourrait être liée à la dégradation de la couche de bore amorphe partiellement oxydée en surface.

3) Mise en perspective par rapport à l'état de l'art

Afin de comparer les résultats obtenus en électrocatalyse et de situer l'efficacité des matériaux, les potentiels de début de réaction (« onset potential ») ainsi que les surtensions à une densité de courant de - 20 et - 80 mA.cm⁻² notés η_{20} et η_{80} et les équations des courbes de Tafel sont comparés avec des travaux récents présentant des borures métalliques avec de bonnes propriétés électrocatalytiques. Il est important de noter que chaque réaction électrochimique n'a pas été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales (préparation de l'électrode, conditions de séchage, concentration de l'électrolyte, vitesse de balayage...). Toute comparaison stricte est donc impossible, même si des tendances peuvent être mises en évidence.

Matériau d'électrode	Electrolyte	Potentiel « onset » (mV/ERH)	η_{20} (mV)	η_{100} (mV)	Ref
Ni ₃ B	0,5 M H ₂ SO ₄	- 40	- 145	-225	Ce manuscript
NiB Amorphe	0,5 M H ₂ SO ₄	- 50	- 160	$\eta_{80} = -167$	Ce manuscript
Ni ₄ B ₃	0,5 M H ₂ SO ₄	- 70	- 177	-249	Ce manuscript
FeB ₂	1 M KOH	- 20	-82	-172	²⁵
MoB ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	-50	-180 (mesuré à $\eta_{2,5}$)	-	²⁶
Ni-B Amorphe	0,1 M HClO ₄	-15	-132	-	¹⁵
Pt/C	0,1 M HClO ₄	0	-75	-	¹⁵

Tableau IV-5 Tableau comparatif des potentiels en mV/ERH à différents densités de courant.

Le Tableau IV-5 réunit l'ensemble des avancées les plus importantes faites à notre connaissance sur la détermination des performances électrocatalytiques des borures métalliques. A l'heure actuelle aucun électrocatalyseur n'égale l'activité du platine, dont le potentiel « onset » est quasiment égal à 0 mV et la surtension η_{20} vaut 75 mV dans une solution de HClO₄ de 0,5 M. Li *et al* ont répertoriés un catalyseur de FeB₂ présentant des performances élevées pour un électrocatalyseur à base de métaux non nobles, bien que les conditions acido-basiques soient très différentes des autres travaux et qu'aucune étude ne permette de vérifier la nature de l'espèce active.²⁵ Concernant les borures de nickel synthétisés en sels fondus et étudiés dans ce chapitre, la phase amorphe expose de très bonnes propriétés électrocatalytiques avec un η_{20} de 145 mV comparable à celui répertoriés par Zeng *et al.* ($\eta_{20}=132$ mV).¹⁵

III) Electrocatalyseurs pour l'OER

1) Electrode tournante

a) Dispositif expérimental

Le même dispositif que celui décrit dans la partie II-1-a est utilisé. Quelques changements sont cependant apportés. L'électrolyte acide est remplacé par une solution aqueuse de KOH (0,5 M) et un bullage d'oxygène est mis en place dans la cellule afin de saturer la solution et de fixer le potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O .

b) Résultats

Les performances électrocatalytiques en OER de mêmes nanoparticules de borures de nickel (NiB amorphe, Ni_3B et Ni_4B_3) étudiées plus haut sont reportées sur la Figure VI-42. La gamme balayée est de -0,4 à 1,3 V/ERH, avec une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 1600 rpm.

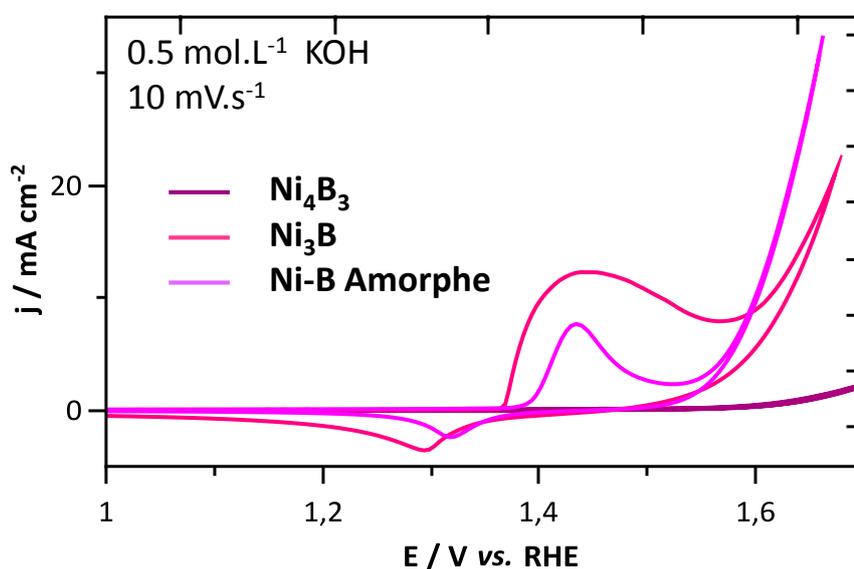


Figure VI-42 Voltammogrammes ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) d'électrodes de nanoparticules de borures de nickel synthétisées en sels fondus dans une solution de KOH (0,5M).

La même démarche que pour les résultats obtenus en HER est suivie afin d'évaluer les performances des matériaux. Pour une densité de courant de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, les surtensions η_{10} (différence entre le potentiel mesuré et le potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O) sont de

300 mV et 330 mV pour Ni₃B et le borure de nickel amorphe, respectivement. Au contraire, la phase Ni₄B₃ ne montre aucune activité en OER. Une vague d'oxydoréduction centrée entre 1,4 et 1,5 eV est observée pour les électrodes de Ni₃B et NiB amorphe. Cette vague est connue pour les électrocatalyseurs composés de nickel et correspond à l'oxydation de Ni²⁺ en Ni³⁺.²⁸

3) Mise en perspective par rapport à l'état de l'art

Les valeurs obtenues pour Ni₃B et NiB amorphe sont comparées avec la littérature récente sur les électrocatalyseurs à base de borures métalliques (Tableau IV-6).

Matériau d'électrode	Conditions Opératoires	η_{10} (mV)	Ref
Ni ₃ B	0,5 M KOH	300	Ce manuscrit
NiB Amorphe	0,5 M KOH	330	Ce manuscrit
Ni ₄ B ₃	0,5 M KOH	Aucune	Ce manuscrit
Ni ₃ B	1 M KOH	302	18
FeB ₂	1 M KOH	296	25
NiB _{0.45}	1M KOH	296	17
Co-Mo-B	1 M NaOH	460	23
Co ₂ B Amorphe	0,1 M KOH	340	22
IrO ₂	1 M KOH	325	18

Tableau IV-6 Tableau comparatif des surtensions en mV/ERH à différentes densités de courant.

Une grande variété de borures métalliques a montré de bonnes performances. Ni₃B, FeB₂ et Ni_{0,45}B se démarquent à l'heure actuelle avec une surtension η_{10} comprise entre 295 et 305 mV. On constate que Ni₃B synthétisé en sels fondus expose aussi un potentiel compris dans cette gamme, de 300 mV. L'ensemble de ces catalyseurs présentent ainsi une meilleure activité que IrO₂, un électrocatalyseur composé d'un métal noble, qui avait jusqu'alors une des surtensions les plus faibles avec une valeur de 325 eV.

Contrairement à ce qui a été reporté par Li *et al.*,²⁵ dans notre cas une quantité plus importante de bore n'induit pas une meilleure activité électrocatalytique du matériau. En effet, celle de Ni₃B est bien meilleure que celle de Ni₄B₃ qui n'a aucune activité notable en OER.

De plus, tout comme dans le cas de l'HER, une corrélation entre la cristallinité et l'activité des borures a pu être mise en évidence lors de ces réactions. Le borure amorphe est plus actif que le cristallin lorsque le ratio initial B:Ni est identique et de 1:1. Cependant la phase Ni₃B reste la plus active des trois borures étudiés. Des observations similaires sur l'activité de cette phase cristalline ont été réalisées par Jiang *et al.*.¹⁸

IV) Etudes *in situ* de l'évolution des borures de nickel en conditions d'électrocatalyse

1) Dispositif expérimental

Les parties précédentes de ce chapitre ont mis en évidence les bonnes performances des borures de nickel synthétisés en sels fondus par la voie décrite dans le Chapitre 2. Afin de comprendre la véritable nature de la phase électrocatalytiquement active, deux études ont été menées au synchrotron SOLEIL pour comprendre les changements de structure locale que subit l'électrocatalyseur lors de la réaction d'HER et d'OER.

Deux lignes de lumières de rayons X durs ont été utilisées dans le cadre de ce travail afin d'étudier par Spectroscopie d'Absorption de rayons X (XAS) les échantillons en conditions *in situ*. La gamme d'énergie de ces lignes est supérieure à 2 keV, idéale pour l'étude des propriétés électroniques (valence et structure locale) de matériaux métalliques. La ligne GALAXIES dont la gamme d'énergie est comprise entre 2,3 et 12 keV donne des informations précises sur l'ordre local grâce à la spectroscopie de structure près du seuil d'absorption de rayons X (X-ray Absorption Near Edge Structure XANES) à haute résolution. Un spectre d'absorption est composé de deux régions : la région du XANES qui se situe à 100 eV de part et d'autre du seuil et celle de l'EXAFS qui commence 100 eV après le seuil. Le seuil est caractérisé par la forte augmentation de l'absorption. La position du seuil renseigne sur l'état d'oxydation du composé. La région avant le seuil, le pré-seuil, est obtenue lorsque l'énergie des photons est inférieure à l'énergie d'ionisation (E_0) : les premiers niveaux vides ou partiellement remplis sont sondés et cette région donne des informations sur la symétrie de l'environnement et le peuplement électronique des orbitales. Après le seuil les photons incidents ont une énergie supérieure à E_0 et des oscillations sont observées. Cette région a été étudiée sur la ligne SAMBA grâce à sa gamme d'énergie plus élevée, de 4,5 à 43 keV. Les oscillations contiennent des informations sur la distance entre l'atome excité et

ses premiers voisins ainsi que sur la nature de ces premiers voisins. L'EXAFS permet donc de déterminer la structure locale du matériau et ainsi de compléter les résultats obtenus par XANES. Deux types de mesures sont enregistrés lors de ces expériences. Pour commencer les spectres des matériaux sont directement enregistrés sur les poudres mises sous forme de pastilles, afin de fournir des références. Ensuite, les nanoparticules déposées sur l'électrode de travail, avant et pendant l'application d'un potentiel, sont étudiées. Un montage plus complexe est utilisé à cette fin, puisqu'il s'agit de monter une cellule électrochimique sur la ligne de lumière. Lors des deux expériences sur rayonnement synchrotron, le même dispositif est utilisé. Il est décrit ci-dessous.

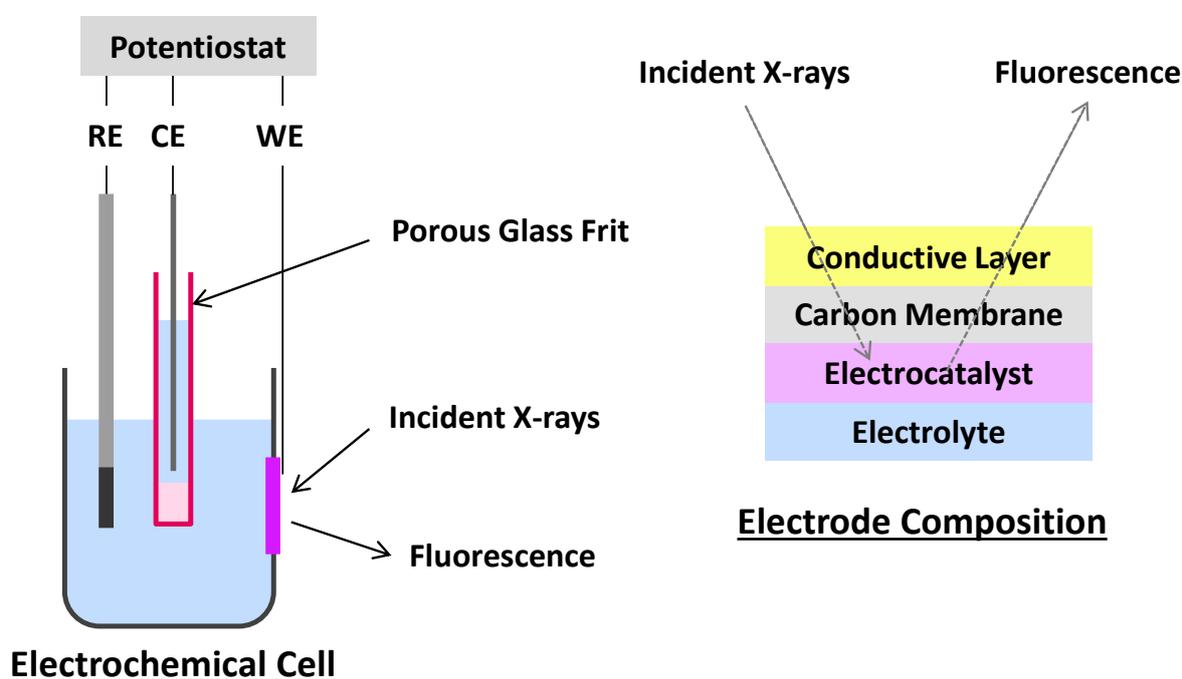


Figure IV-43 Cellule électrochimique utilisée lors des mesures de spectroscopie d'absorption de rayons X. Une coupe de l'électrode de travail est présentée à droite.

Un dispositif à trois électrodes est monté comme indiqué Figure IV-43. On retrouve tout d'abord une électrode de référence Ag/AgCl (RE) et un fil de platine placé dans un fritté en tant que contre-électrode (CE). Les principaux changements par rapport au montage décrit dans la Partie II de ce chapitre ont lieu au niveau de l'électrode de travail (WE). L'électrode tournante est remplacée par une plaque de carbone vitreux de 60 μm d'épaisseur, suffisamment fine pour que le faisceau de rayons X puisse traverser l'électrode. L'encre est déposée à l'aide d'une micropipette sur une surface d'environ 1 cm^2 , un dépôt homogène est obtenu avec une quantité d'encre de 60 μL . L'électrode est ensuite collée contre la cellule à

l'aide de colle type Superglue. Une fois placée, une jonction électrique est faite à l'aide de scotch de cuivre. L'ensemble du montage est enfin plongé dans l'électrolyte acide, H_2SO_4 0,5 M, ou basique, KOH 0,5 M.

2) Evolution des nanoparticules de borures de nickel

Des nanoparticules de plusieurs phases de borures de nickel sont étudiées par spectroscopie d'absorption de rayons X. Il s'agit de nanomatériaux synthétisés à partir de nanoparticules de nickel(0) de 28 nm préalablement imprégnées au mélange de sels LiI/KI avant ajout de la quantité souhaitée de NaBH_4 . Afin d'obtenir des matériaux de cristallinité différentes, plusieurs températures de réaction ont été utilisées, typiquement 450 °C pour les composés cristallins et 400 °C pour des matériaux peu cristallisés. Le temps de chauffage de 1 h 30 est resté inchangé. Dans cette partie les phases Ni_4B_3 , Ni_3B et un borure de nickel amorphe sont analysés.

a) Etude de l'état initial

Les états initiaux de nanoparticules de borures de nickel sont tout d'abord étudiés sous forme de pastilles. Plusieurs composés à base de nickel sont également étudiés pour fournir des références à différents degrés d'oxydation et environnements du nickel : NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, et la feuille de nickel sont commerciaux. Les spectres XANES et les pseudo-distributions de paires associées, obtenue après une transformée de Fourier, sont représentés Figure IV-44.

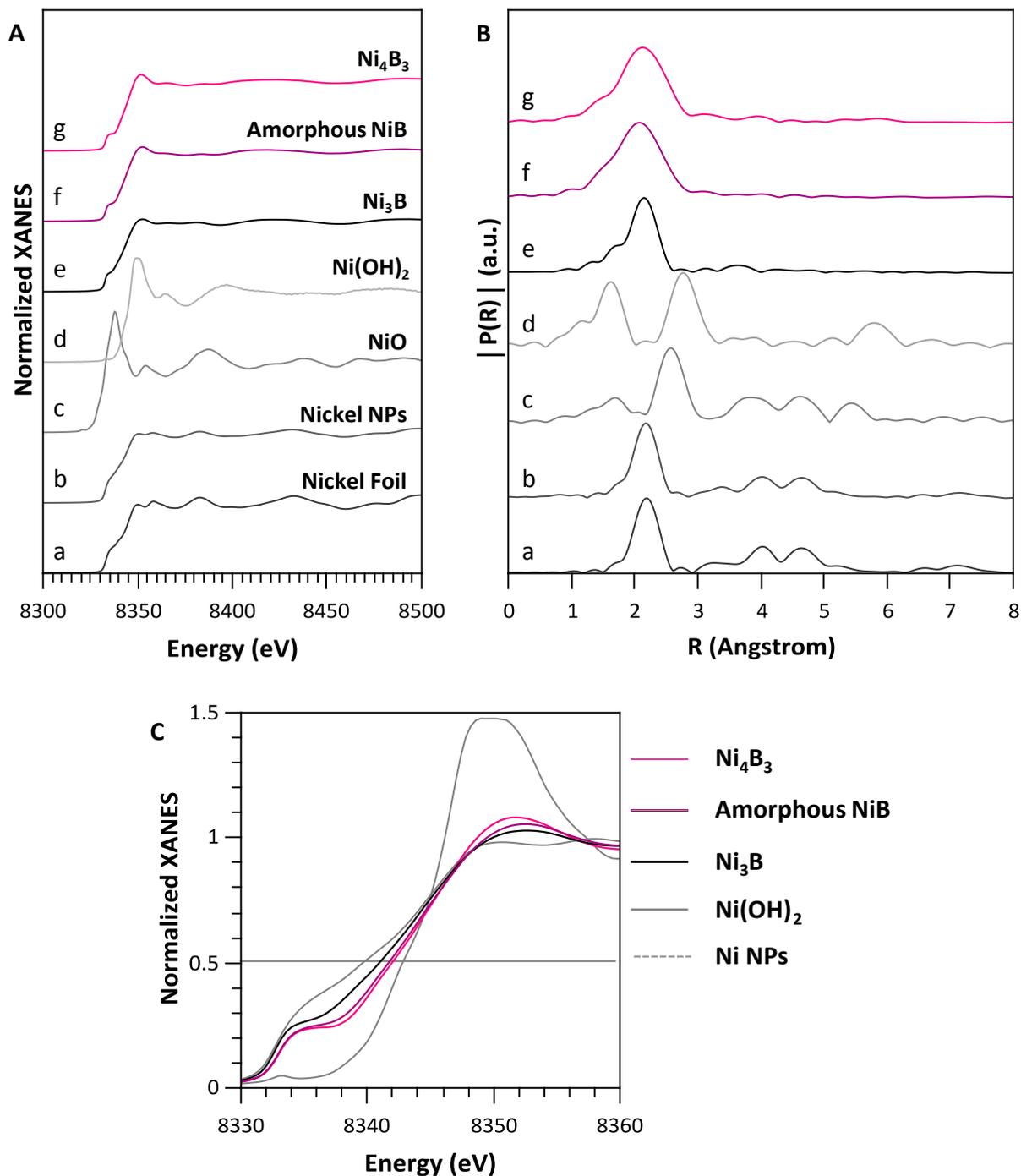


Figure IV-44 Spectres XAS au seuil K du nickel pour diverses références et des nanoparticules de borures de nickel : A) spectres XAS ; B) pseudo-distributions de paires associées (R-space) ; C) Agrandissement de la région du seuil.

Les spectres XANES des nanoparticules de Ni_4B_3 , Ni_3B et du borure de nickel amorphe sont similaires avec la présence d'un premier pic à 8335 eV et un second à 8352 eV de part et d'autre du seuil. L'énergie du seuil des borures (mesurée à une intensité normalisée de 0,5) se situe entre celles des nanoparticules de nickel de degré d'oxydation 0 et de l'hydroxyde de nickel de degré d'oxydation +II. Ainsi, la position du seuil pour ces composés semble ne pas dépendre que du degré d'oxydation, mais aussi de l'environnement du nickel.

Une fois les spectres EXAFS transposés dans l'espace inter-atomique, noté par la suite R-space, les similitudes entre les borures de nickel et les borates ainsi que le nickel métallique sont également identifiées. Un pic principal situé aux alentours de 2,2-2,5 Å est observé dans l'ensemble des cas cités. Pour l'oxyde de nickel ce pic est centré à 2,6 Å. L'hydroxyde est le seul à présenter deux pics intenses à 1,5 et 2,8 Å.

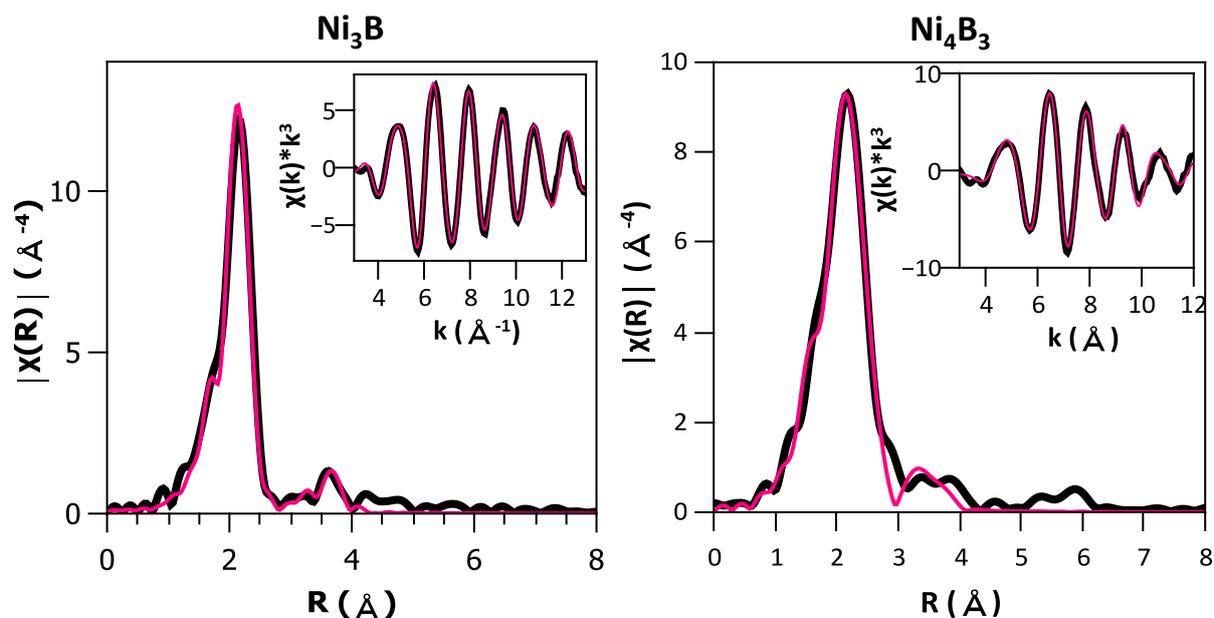


Figure VI-45 Spectres EXAFS au seuil K du nickel (en noir) et fits (en rose) de nanoparticules de Ni_4B_3 et Ni_3B dans le R-space et dans le k-space en insert.

Afin d'aller plus loin, des fits des spectres des phases Ni_4B_3 et Ni_3B sont réalisés à l'aide du logiciel Artemis (Figure VI-45a et 4b). Dans les deux cas de bons fits peuvent être proposés à partir des structures répertoriées pour les phases de o- Ni_4B_3 et Ni_3B . Modèles et expériences sont en bon accord.

Comme remarqué précédemment, les trois spectres XAS des borures de nickel étudiés sont très similaires.

b) Réactivité des nanoparticules dans l'encre

Après la caractérisation de l'état initial des nanoparticules, l'étape suivante est la préparation de l'électrode de travail. Le borure est ainsi mélangé aux nanoparticules de noir de carbone, au Nafion et à l'éthanol. La suspension obtenue, elle est déposée sur l'électrode et séchée à l'air pendant 1 h minimum. Une fois préparée, l'électrode est collée à la cellule et analysée pour étudier l'impact de cette étape sur les nanoparticules.

La Figure IV-46 regroupe les spectres XANES des électrodes de Ni_4B_3 , Ni_3B et de nickel (0) avant et après préparation.

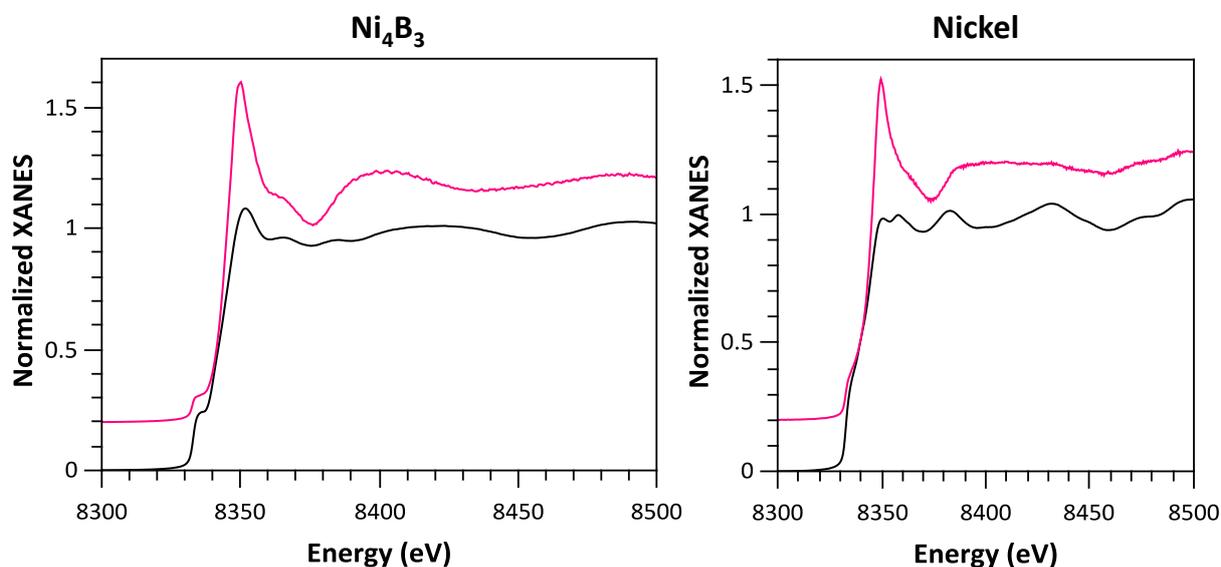


Figure IV-46 Spectres XAS de nanoparticules de Ni_4B_3 , Ni_3B et nickel (0) avant (en noir) et après préparation de l'électrode (en rose).

Pour les nanoparticules de Ni_4B_3 , après préparation de l'électrode le spectre présente un seuil plus intense par rapport aux nanoparticules initiales. Ce spectre se rapproche significativement de ceux des espèces de nickel oxydés sur la Figure IV-44c et 6d, indiquant une oxydation de la phase Ni_4B_3 . Concernant l'électrode de Ni_3B , on constate que seule une augmentation peu intense du pic à 8352 eV se produit. Ces particules sont ainsi moins sensibles à l'étape de préparation de l'électrode et leur oxydation est moins importante. Les nanoparticules de nickel (0) servent dans cette étude de modèle et permettent d'étudier uniquement le comportement du métal n'ayant aucune interaction avec du bore. Une forte augmentation du seuil a lieu, indiquant l'oxydation du nickel (0). Ce métal étant connu pour s'oxyder facilement, ce résultat est donc cohérent.²⁸ Les nanoparticules de Ni_4B_3 ont donc un comportement similaire à celles de nickel (0)

c) Réactivité des nanoparticules exposées à l'électrolyte

L'électrolyte est ensuite inséré dans la cellule pour déterminer les transformations qu'il peut entraîner à la surface des nanoparticules une fois mis en contact (Figure IV-47). Deux électrolytes standards ont été étudiés, une solution de H_2SO_4 0,5 M utilisée lors de la réaction de HER et une solution de KOH 0,5 M qui est généralement utilisée comme électrolyte pour l'OER.

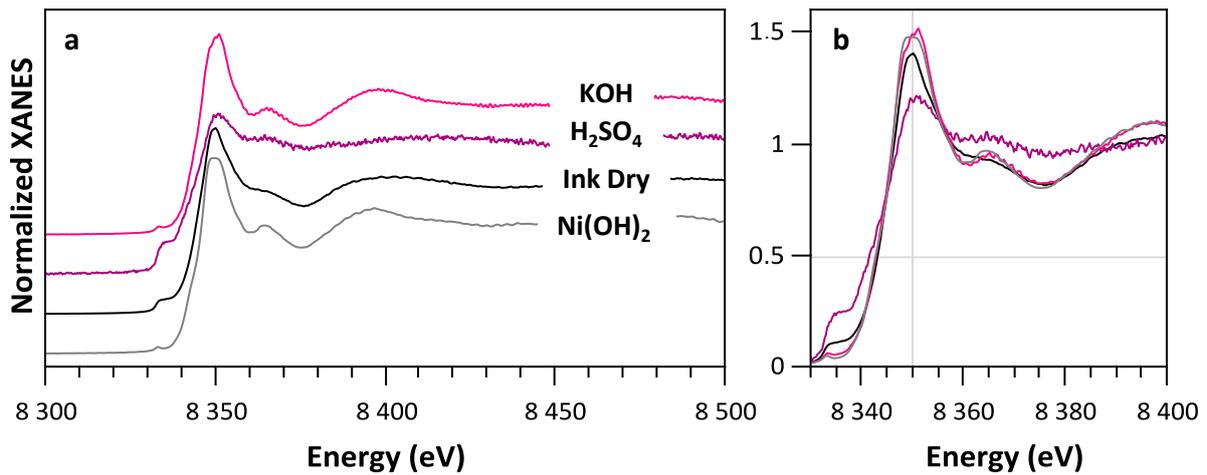


Figure IV-47 a) Spectres XAS de l'électrode de Ni_4B_3 une fois immergée dans un électrolyte acide (H_2SO_4 0,5 M) et basique (KOH 0,5 M) ; b) Agrandissement de la région du seuil.

Deux comportements bien distincts de l'électrode sont observés en fonction de l'électrolyte. Le spectre violet représente l'électrode une fois plongée dans une solution acide. Une nette augmentation du pic à 8335 eV ainsi qu'une diminution de l'intensité du pic à 8352 eV est constatée. En agrandissant la région du seuil, on remarque également un décalage de 2 eV vers les énergies plus faibles lorsqu'on se place à 0,5 en intensité normalisée. L'ensemble de ces données indique une réduction globale du nickel dans le matériau, conduisant à un matériau d'électrode identique d'après le XAS à un borure de nickel pas ou peu oxydé. Le comportement de l'électrode en conditions basiques est différent. Une fois mise au contact de la solution de KOH (spectre rose), il y a une diminution du pic à 8335 eV et une augmentation de celui à 8352 eV. Aucun changement concernant l'énergie du seuil n'est observé. Le spectre obtenu devient alors encore plus proche de celui de l'espèce oxydée $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Selon l'électrolyte utilisé, acide ou basique, la nature de l'électrode évolue.. Un électrolyte acide conduit à une réduction globale du nickel qui était au préalable oxydé lors de la préparation de l'électrode. L'explication la plus probable est qu'en milieu acide, la couche oxydée de surface formée lors de la préparation de l'électrode et son exposition à l'air est dissoute, ramenant le matériau à son état initial : des nanoparticules de borure de nickel. Le très bon accord entre le spectre *in situ* et celui de la pastille de référence de Ni_4B_3 (Figure IV-48) indique que la phase o- Ni_4B_3 est conservée. Au contraire, en présence d'un électrolyte basique, l'oxydation de l'électrode est exacerbée. Ces observations sont faites avant qu'un potentiel soit appliqué. Des changements du catalyseur sont donc encore possibles en conditions de réaction électrochimique. C'est ce comportement qui est étudié par la suite.

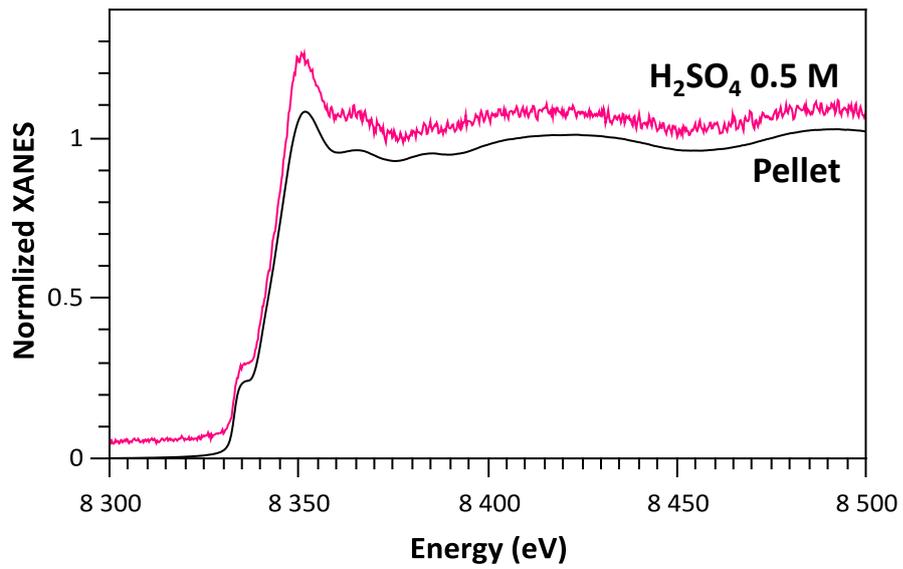


Figure IV-48 Spectres XAS des nanoparticules de Ni₄B₃ à l'état initial sous forme de poudre et de l'électrode de Ni₄B₃ une fois plongée dans l'électrolyte acide de H₂SO₄ 0,5 M.

d) Réactivité des nanoparticules sous potentiel

L'évolution des matériaux a ensuite été étudiée en appliquant des potentiels négatifs (HER) et positifs (OER).

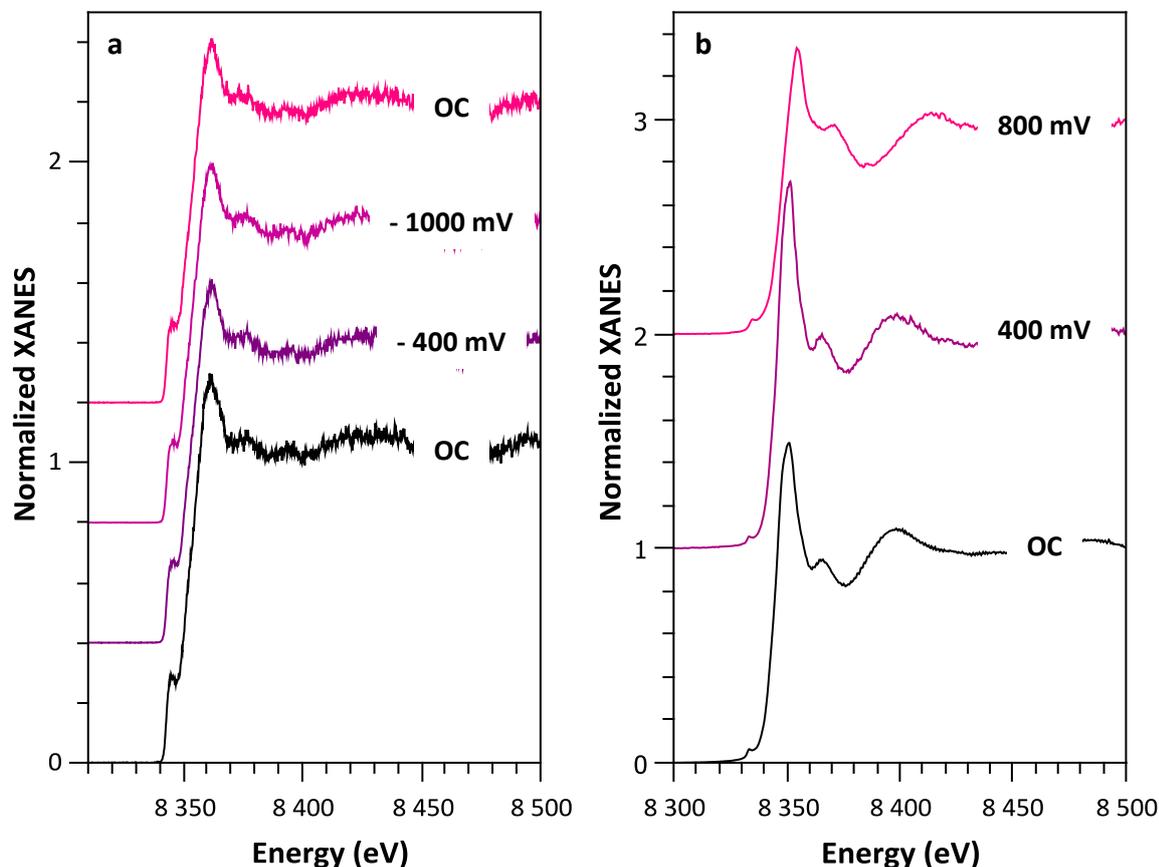


Figure IV-49 Spectres XANES de l'électrode de Ni_4B_3 soumise à différents potentiels (en mV/ERH) : a) en condition acide lors de la réaction d'HER; b) en condition basique

Les spectres obtenus lors de la réaction d'HER sont représentés Figure IV-49a. En faisant varier les potentiels de -400, -800 et -1000 mV/ERH, aucun changement de structure n'est observé. Il en est de même lorsque le circuit est de nouveau ouvert à la fin de la réaction. Ainsi, la dissolution de la couche d'oxyde de surface lorsque l'électrode a été plongée dans la solution de H_2SO_4 est irréversible. La phase Ni_4B_3 est stable et est bien l'espèce active en électrocatalyse de l'HER.

La Figure IV-49b montre les spectres réalisés en appliquant des potentiels positifs, donc en conditions d'oxydation, proches de l'OER. Aucun changement n'est observé lorsqu'un potentiel de 400 mV/ERH est appliqué. Sous un potentiel de 800mV, une modification du spectre a lieu. Il y a un décalage du spectre de 3 eV vers les énergies les plus

élevées et une nette diminution de l'intensité du pic à 3850 eV, indiquant une oxydation du matériau.²⁹

Ainsi l'ensemble de ces mesures ont apporté des résultats sur la structure locale des borures de nickel mais aussi sur leur réactivité lors de réactions électrochimiques.

Concernant la réactivité des borures de nickel lors de leur utilisation en tant qu'électrocatalyseurs, il a tout d'abord été mis en évidence que l'étape de préparation de l'électrode de travail avait une influence importante sur le matériau puisqu'une oxydation des borures a lieu. Celle-ci se produit vraisemblablement lors du séchage de l'électrode à l'air pendant au moins 1 à 2 h. Contrairement à ce qui a été constaté lors de la réactivité des borures avec l'eau (chapitre 2), la phase la plus sensible à l'oxydation n'est pas la phase la plus riche en nickel Ni_3B mais bien Ni_4B_3 . Ce résultat est inattendu puisque le nickel et notamment les nanoparticules sont très réactives avec l'oxygène. Une fois l'électrode préparée, la seconde étape cruciale pour les nanoparticules de borures de nickel est leur mise en solution dans l'électrolyte acide ou basique. Dans le cas de la réaction d'HER, réalisée en milieu acide, l'espèce oxydée apparue lors du dépôt de l'électrode est dissoute, laissant le borure qui est l'espèce catalytiquement active. Au contraire lors de la réaction d'OER en milieu basique, une nouvelle oxydation a lieu une fois que l'électrode est immergée dans l'électrolyte. Une troisième oxydation de l'électrocatalyseur se produit lorsque le potentiel appliqué est supérieur à 800 mV/ERH. Il n'a pas été possible d'enregistrer un spectre à 1,6 V/ERH après la vague d'oxydation du nickel observée en voltammétrie cyclique (Figure IV-5), pour cause d'instabilité mécanique de l'électrode en raison de la grande quantité de bulles d'oxygène produites, mais il est probable que l'oxydation observée par XANES à 800 mV/ERH conduise à une espèce intermédiaire avant la formation de la véritable phase active en OER, un (oxyhydr)oxyde de nickel.¹⁸

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre les bonnes performances des nanoparticules de nickel synthétisées en sels fondus en tant qu'électrocatalyseurs des réactions de génération de l'hydrogène HER et de l'oxygène OER ont été mises en évidence. Cependant les analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) ont montré que les phénomènes impliqués dans ces deux réactions sont très différents. Ceci s'explique par les modes opératoires utilisés et notamment la variation de l'électrolyte utilisé, acide ou basique, chacun étant plus favorable pour l'HER et l'OER, respectivement. Les espèces actives pour ces deux réactions semblent donc différents bien que le matériau initial soit le même. Un lien entre la cristallinité du matériau et son activité a pu être mis en évidence.

Un phénomène de destruction du matériau en conditions acides a été montré lorsque les potentiels appliqués sont trop élevés. A la suite de cela les propriétés électrocatalytiques des borures de nickel en HER sont perdues de manière irréversible. L'origine exacte de ce phénomène reste cependant à déterminer.

De plus cette étude a permis de déterminer les caractéristiques et différences structurales de borures de nickel synthétisées en sels fondus à partir de nanoparticules de nickel(0) avant et après électrocatalyse. Des phénomènes bien différents ont lieu au niveau de l'électrode de travail lors de l'OER et l'HER. En effet dans le cas de l'HER la phase active correspond à un borure de nickel. Au contraire pour l'OER une forte oxydation du borure a lieu pour produire des espèces oxydées de nickel.

Cependant les résultats obtenus jusqu'à présent n'apportent pas d'informations quant aux modifications subies par l'élément bore. De plus, bien que les espèces majoritaires présentes lors des réactions d'électrocatalyse aient été mises en lumière, la spectroscopie d'absorption des rayons X ne permet pas de détecter d'éventuelles phases minoritaires qui pourraient jouer un rôle catalytique lors de la réaction. Pour répondre à la première question, une expérience de diffusion inélastique des rayons X, sur une ligne de rayons X durs à l'ESR,F est planifiée de façon à étudier *in situ* l'évolution de l'environnement du bore. Concernant la deuxième question, des études de TEM *in situ* en cellule environnementale électrochimique sont envisagées. La microscopie permettra aussi de confirmer que les phénomènes d'oxydation et de dissolution sont des effets de surface, et pas de cœur.

Bibliographie

- (1) <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Les-sources-d-energie/L-hydrogene>.
- (2) Tran, P. D.; Tran, T. V; Orio, M.; Torelli, S.; Truong, Q. D.; Nayuki, K.; Sasaki, Y.; Chiam, S. Y.; Yi, R.; Honma, I.; *et al.* Coordination Polymer Structure and Revisited Hydrogen Evolution Catalytic Mechanism for Amorphous Molybdenum Sulfid. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 640-.
- (3) Voiry, D.; Fullon, R.; Yang, J.; Carvalho, C. De; Kappera, R.; Bozkurt, I.; Kaplan, D.; Lagos, M. J.; Batson, P. E.; Gupta, G.; *et al.* The Role of Electronic Coupling between Substrate and 2D MoS₂ Nanosheets in Electrocatalytic Production of Hydrogen. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 1003–1010.
- (4) Yin, Y.; Han, J.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Xu, P.; Yuan, Q.; Samad, L.; Wang, X.; Wang, Y.; Zhang, Z.; *et al.* Contributions of Phase, Sulfur Vacancies, and Edges to the Hydrogen Evolution Reaction Catalytic Activity of Porous Molybdenum Disulfide Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7965–7972.
- (5) Popczun, E. J.; McKone, J. R.; Read, C. G.; Biacchi, A. J.; Wiltrout, A. M.; Lewis, N. S.; Schaak, R. E. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9267–9270.
- (6) Yao, Z.; Wang, G.; Shi, Y.; Zhao, Y.; Jiang, J.; Zhang, Y.; Wang, H. One-Step Synthesis of Nickel and Cobalt Phosphide Nanomaterials via Decomposition of Hexamethylenetetramine-Containing Precursors. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 14122–14129.
- (7) Menezes, P. W.; Indra, A.; Das, C.; Walter, C.; Göbel, C.; Gutkin, V.; Schmeißer, D.; Driess, M. Uncovering the Nature of Active Species of Nickel Phosphide Catalysts in High-Performance Electrochemical Overall Water Splitting. *ACS Catal.* **2016**, 103–109.
- (8) Chen, W.; Sasaki, K.; Ma, C.; Frenkel, A. I.; Marinkovic, N.; Muckerman, J. T.; Zhu, Y.; Adzic, R. R. Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel – Molybdenum Nitride Nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6131–6135.
- (9) Yu, H.; Shang, L.; Bian, T.; Shi, R.; Waterhouse, G. I. N.; Zhao, Y. Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheets Templated from G-C₃N₄ as Metal-Free Electrocatalysts for Efficient Oxygen Reduction Reaction. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5080–5086.
- (10) Ma, F.; Wu, H. Bin; Xia, B. Y.; Xu, C.; Wen, X.; Lou, D. Hierarchical B₂-Mo₂C Nanotubes Organized by Ultrathin Nanosheets as a Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Production. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15395–15399.
- (11) Jia, J.; Seitz, L. C.; Benck, J. D.; Huo, Y.; Chen, Y.; Wei, J.; Ng, D.; Bilir, T.; Harris, J. S.; Jaramillo, T. F. Solar Water Splitting by Photovoltaic-Electrolysis with a Solar-to-Hydrogen Efficiency over 30%. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–6.
- (12) Burke, M. S.; Enman, L. J.; Batchellor, A. S.; Zou, S.; Boettcher, S. W. Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy) Hydroxides: Activity Trends and Design Principles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7549–7558.
- (13) Adán, C.; Pérez-Alonso, F. J.; Rojas, S.; Peña, M. a.; Fierro, J. L. G. Enhancement of Electrocatalytic Activity towards Hydrogen Evolution Reaction by Boron-Modified Nickel Nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 14984–14991.

- (14) Yang, Y.; Wang, M.; Zhang, P.; Wang, W.; Han, H.; Sun, L. Evident Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Production by Electroless Deposition of M-B (M = Ni, Co) Catalysts on Silicon Nanowire Arrays. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 30143–30151.
- (15) Zeng, M.; Wang, H.; Zhao, C.; Wei, J.; Qi, K.; Wang, W.; Bai, X. Nanostructured Amorphous Nickel Boride for High-Efficiency Electrocatalytic Hydrogen Evolution over a Broad pH Range. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 708–712.
- (16) Zhang, P.; Wang, M.; Yang, Y.; Yao, T.; Han, H.; Sun, L. Electroless Plated Ni-B_x Films as Highly Active Electrocatalysts for Hydrogen Production from Water over a Wide pH Range. *Nano Energy* **2016**, *19*, 98–107.
- (17) Jiang, J.; Wang, M.; Yan, W.; Liu, X.; Liu, J.; Yang, J.; Sun, L. Highly Active and Durable Electrocatalytic Water Oxidation by a NiB_{0.45}/NiO_x Core-Shell Heterostructured Nanoparticulate Film. *Nano Energy* **2017**, *38*, 175–184.
- (18) Jiang, W. J.; Niu, S.; Tang, T.; Zhang, Q. H.; Liu, X. Z.; Zhang, Y.; Chen, Y. Y.; Li, J. H.; Gu, L.; Wan, L. J.; *et al.* Crystallinity-Modulated Electrocatalytic Activity of a Nickel(II) Borate Thin Layer on Ni₃B for Efficient Water Oxidation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 6572–6577.
- (19) Gupta, S.; Patel, N.; Miotello, A.; Kothari, D. C. Cobalt-Boride: An Efficient and Robust Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Power Sources* **2015**, *279*, 620–625.
- (20) Masa, J.; Weide, P.; Peeters, D.; Sinev, I.; Xia, W.; Sun, Z.; Somsen, C.; Muhler, M.; Schuhmann, W. Amorphous Cobalt Boride (Co₂B) as a Highly Efficient Nonprecious Catalyst for Electrochemical Water Splitting: Oxygen and Hydrogen Evolution. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1–10.
- (21) Chen, P.; Xu, K.; Zhou, T.; Tong, Y.; Wu, J.; Cheng, H.; Lu, X.; Ding, H. Strong-Coupled Cobalt Borate Nanosheets / Graphene Hybrid as Electrocatalyst for Water Oxidation Under Both Alkaline and Neutral Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2488–2492.
- (22) EBmann, V.; Barwe, S.; Masa, J.; Schuhmann, W. Bipolar Electrochemistry for Concurrently Evaluating the Stability of Anode and Cathode Electrocatalysts and the Overall Cell Performance during Long-Term Water Electrolysis. *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 8835–8840.
- (23) Gupta, S.; Patel, N.; Fernandes, R.; Kadrekar, R.; Dashora, A.; Yadav, A. K.; Bhattacharyya, D.; Jha, S. N.; Miotello, A.; Kothari, D. C. Co–Ni–B Nanocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution Reaction in Wide pH Range. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *192*, 126–133.
- (24) Gupta, S.; Patel, N.; Fernandes, R.; Hanchate, S.; Miotello, A.; Kothari, D. C. Co-Mo-B Nanoparticles as a Non-Precious and Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution. *Electrochim. Acta* **2017**, *232*, 64–71.
- (25) Li, H.; Wen, P.; Li, Q.; Dun, C.; Xing, J.; Lu, C.; Adhikari, S.; Jiang, L.; Carroll, D. L.; Geyer, S. M. Earth-Abundant Iron Diboride (FeB₂) Nanoparticles as Highly Active Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *1700513*, 1–12.
- (26) Park, H.; Encinas, A.; Scheifers, J. P.; Zhang, Y.; Fokwa, B. P. T. Boron-Dependency of Molybdenum Boride Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 5575–5578.
- (27) Sitler, S. J.; Raja, K. S.; Charit, I. ZrB₂-HfB₂ Solid Solutions as Electrode Materials for Hydrogen Reaction in Acidic and Basic Solutions. *Mater. Lett.* **2017**, *188*, 239–243.

- (28) Trotochaud, L.; Ranney, J. K.; Williams, K. N.; Boettcher, S. W. Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **2012**, *134*, 17253–17261.
- (29) Bediako, D. K.; Lassalle-Kaiser, B.; Surendranath, Y.; Yano, J.; Yachandra, V. K.; Nocera, D. G. Structure-Activity Correlations in a Nickel-Borate Oxygen Evolution Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6801–6809.

Chapitre 5 :

**Les phosphures de nickel : Pistes
pour la synthèse en sels fondus et
étude de surface**

Le chapitre 5 de ce manuscrit de thèse décrit les avancées réalisées sur la synthèse de phosphures de nickel à partir de phosphore rouge en sels fondus. Ces avancées sont encore des résultats préliminaires. Cependant elles ouvrent la voie à de nombreuses possibilités de synthèse et à l'obtention de nouveaux nanomatériaux. Pour cette raison, une partie de ces résultats sont présentés dans la suite de ce manuscrit. La voie réactionnelle développée pour les borures métalliques (Chapitre 2) est étendue aux phosphures. Pour cela, un travail préliminaire sur la réactivité du phosphore rouge en sels fondus, en tant que source de phosphore, est tout d'abord effectué. A l'heure actuelle, les phosphures de nickel, notamment Ni_2P et Ni_{12}P_5 , présentent un fort potentiel en tant qu'électrocatalyseurs de la réaction de dégagement d'hydrogène par réduction de l'eau (Hydrogen Evolution Reaction, HER).¹ Dans ce chapitre, des études *in situ* ont été menées afin de mieux comprendre la réactivité de surface des phosphures lors de cette réaction. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est dédiée à l'extension de cette voie de synthèse à des composés ternaires plus complexes : les borophosphures de nickel.

I) Réactivité du phosphore rouge en sels fondus

1) Evolution en température

La réactivité du phosphore rouge en sels fondus est tout d'abord étudiée à l'aide du même dispositif expérimental que celui utilisé pour la synthèse de borures métalliques. Ce montage permet de contrôler la rampe de montée en température avec précision et permet également de travailler à des températures élevées (jusqu'à 1100 °C). Le phosphore rouge commercial est broyé avec le mélange de sels LiCl/KCl (45/55 mass., voir partie expérimentale), puis placé dans un creuset en carbone vitreux, lui-même inséré dans un tube en quartz, lequel est connecté à une rampe sous flux d'argon. Dans le four, le mélange est soumis à une agitation mécanique lors du traitement thermique.

Plusieurs températures sont étudiées afin d'observer le comportement du phosphore rouge. A partir de 300 °C, un dépôt blanc apparaît et se condense sur les parois du tube en quartz situées hors du four, et qui sont donc plus froides. Au-delà de 450 °C, une fumée blanche se forme, la réaction est alors immédiatement arrêtée et la fumée se condense sur les parois du tube. Dans les deux cas, le dépôt, initialement blanc, jaunit une fois exposé à la lumière. Ceci suggère que le produit déposé sur les parois est du phosphore blanc (P_4), espèce moléculaire particulièrement sensible à l'oxydation. L'introduction d'air dans le tube produit une étincelle blanche-phosphorescente. L'ensemble de ces observations laissent penser qu'une décomposition partielle du phosphore rouge se produit lors du traitement thermique. Cependant en raison du montage expérimental utilisé, il demeure difficile d'observer les divers phénomènes ayant lieu lors de la réaction puisque qu'une grande partie du tube est immergée dans le four tubulaire. De plus l'étape de lavage à l'eau du mélange de sels LiCl/KCl se montre complexe du fait des nombreuses pièces utilisées lors de la synthèse et de la grande réactivité du sous-produit obtenu.

Afin de mieux observer les phénomènes ayant lieu lors de la synthèse, le montage est modifié pour avoir un meilleur contrôle la réaction. Le phosphore, contrairement au bore, ne réagit pas à haute température avec la verrerie en verre borosilicaté. Le montage a donc été simplifié en remplaçant les tubes de carbone vitreux et de quartz par un ballon en verre borosilicaté. Afin de contrôler les dépôts de phosphore, un réfrigérant avec un circuit d'eau froide est monté sur le ballon. Le chauffage est désormais assuré par des chauffe-ballons de puissance élevée pouvant aller jusqu'à 450 °C. Cette gamme de température est suffisante

pour les synthèses de phosphures métalliques.^{1,2} Néanmoins, les agitateurs magnétiques en téflon se démagnétisent à ces températures, aucune agitation mécanique n'est donc appliquée lors de la synthèse en ballon. Le même traitement thermique que celui effectué dans les fours tubulaires a été testé en ballon, en contrôlant manuellement la rampe de montée en température. Ceci permet d'observer avec plus de précision la formation du dépôt blanc, qui a lieu dès 200 °C. Ce dégagement se produit donc à plus basse température que ce qui avait pu être observé dans le premier dispositif expérimental.

Ainsi deux dispositifs expérimentaux ont été développés pour étudier le comportement du phosphore rouge en sels fondus. On constate que lors du traitement thermique, un solide blanc, *a priori* du phosphore blanc, se sublime et se dépose sur les parois de la verrerie dès 200 °C. L'allotrope le plus complexe du phosphore est le phosphore rouge, en raison des différentes structures existantes qui vont du phosphore rouge (I) au phosphore rouge (V). Chacune de ces structures présente des comportements et des réactivités sensiblement différentes. De manière générale, le phosphore rouge se sublime en phosphore blanc lorsqu'il est chauffé à haute température. A partir des différentes données répertoriées par Schlesinger,³ on constate que les enthalpies de transformation à 298 K du phosphore rouge en phosphore blanc à l'état solide ou gazeux sont proches (environ 12 et 18 kJ/mol, respectivement). Aux températures étudiées lors de nos travaux (entre 500 et 600 K), on constate un fort abaissement des valeurs des enthalpies des réactions conduisant au phosphore blanc, indiquant que sa formation à l'état solide et gazeux est favorisée à haute température.³ La formation de phosphore blanc au sein du milieu réactionnel et sa condensation sur les parois de la verrerie est confirmée par ces données. Le traitement en sels fondus engendre donc un fort réarrangement de la structure locale du phosphore rouge, jusqu'à « dépolymérisation » et dégagement de phosphore blanc. Ainsi, la possibilité d'utiliser le phosphore rouge comme source de phosphore blanc, plus réactif, pour synthétiser des phosphures métalliques en sels fondus est envisagée. Enfin, le dégagement du phosphore blanc ayant lieu à relativement basse température (aux alentours de 200-250 °C), le mélange de sels LiCl/KCl, dont la température de fusion est de 355 °C, est remplacé par le mélange LiI/KI (70/30 mass.) qui fond à 295 °C. Lors des synthèses en sels fondus, la réaction débute à partir du moment où le mélange de sels fond. La diffusion des espèces est alors fortement augmentée dans le milieu liquide (viscosité proche de l'eau), la réaction est ainsi favorisée par rapport à une réaction à l'état solide. Dans le cadre de la synthèse de phosphures métalliques, le phosphore blanc

formé *in situ* devrait réagir rapidement avec le précurseur métallique, ce qui aurait pour effet de limiter le dégagement de phosphore blanc.

2) Vers le phosphore noir ?

Les traitements thermiques du phosphore rouge réalisés en sels fondus sont résumés dans le tableau suivant (Tableau 7).

Masse de phosphore introduite (mg)	Température (°C)	Temps de réaction	Couleur du produit final	Mélange de sels	Solvant de lavage	Dispositif expérimental
30	300	3h	Rouge	LiI/KI (10 g)	Méthanol	Ballon
30	380	2h	Rouge foncé	LiCl/KCl (7,5 g)	Eau	Ballon
30	380	4h	Rouge foncé	LiCl/KCl (7,5 g)	Eau	Ballon
50	500	15 min	noir	LiCl/KCl (5 g)	Eau	Creuset en carbone vitreux

Tableau 7 Tableau récapitulatif des traitements du phosphore rouge effectués en sels fondus.

Les produits sont ensuite lavés à l'eau pour les synthèses réalisées dans LiCl/KCl ou au méthanol pour LiI/KI. Le composé ainsi récupéré est enfin séché à l'aide d'une cloche sous vide et stocké en boîte à gants sous atmosphère inerte.

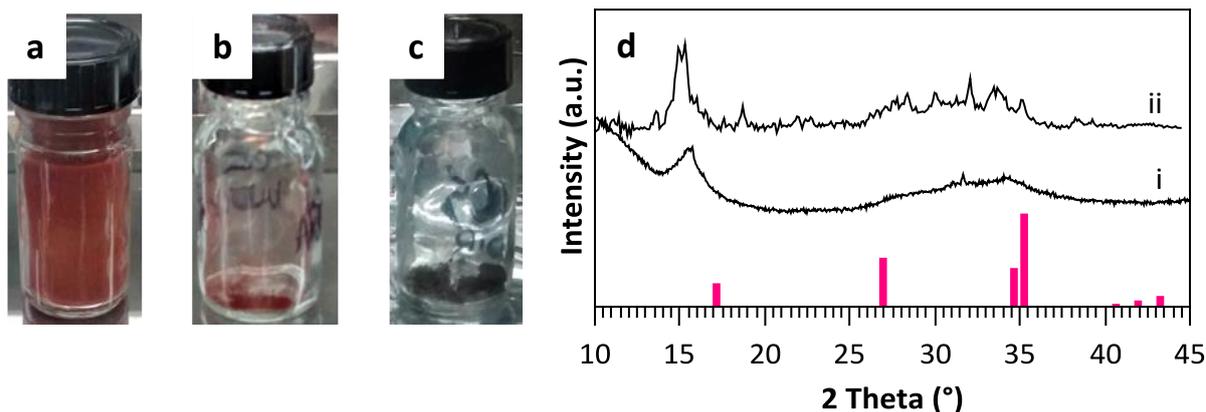


Figure V-50 a) phosphore rouge commercial avant traitement thermique; b) à 380 °C pendant 3 h en sels fondus (LiI/KI) ; c) à 500 °C pendant 15 min en sels fondus (LiCl/KCl) ; d) Diffractogrammes RX de (i) phosphore rouge commercial (ii) à 500 °C pendant 15 min en sels fondus (LiCl/KCl). Les réflexions du phosphore noir sont représentées par les bâtons et correspondent à la fiche ICDD 01-073-1358.

La Figure V-50 montre l'évolution de couleur du phosphore rouge après traitement thermique. Le phosphore rouge commercial est initialement rouge-rouille (Figure V-50a). Après un traitement à 380 °C pendant 3 h (Figure V-50b), on constate qu'il devient rouge très foncé. Enfin, après chauffage à 500 °C pendant 15 min, le composé récupéré a changé de couleur et est devenu noir. Le diffractogramme RX caractéristique du phosphore rouge est représenté sur la Figure V-50d, seul le diffractogramme du phosphore rouge n'est pas enregistré à l'aide d'un porte-échantillon sous cloche d'argon. Après un traitement thermique à 500 °C pendant 15 min en sels fondus, des modifications du diagramme DRX sont observées. Il apparaît plus cristallin, bien qu'il soit encore très similaire à celui du phosphore rouge. De plus, les pics de réflexion ne sont pas attribuables au phosphore noir.⁴

Ces échantillons ont été étudiés par XAS au seuil K du phosphore (Figure V-51 sur une ligne de rayon X tendres, LUCIA au synchrotron SOLEIL, en collaboration avec Dr. Benedikt Lassalle (scientifique de ligne). Lors de la préparation des pastilles, les échantillons, initialement stockés sous atmosphère d'argon, sont exposés à l'air. Au contact de l'air, l'échantillon traité à 500 °C change progressivement de couleur pour devenir blanc et hygroscopique. L'analyse par XAS a malheureusement été réalisée après la transformation de cet échantillon.

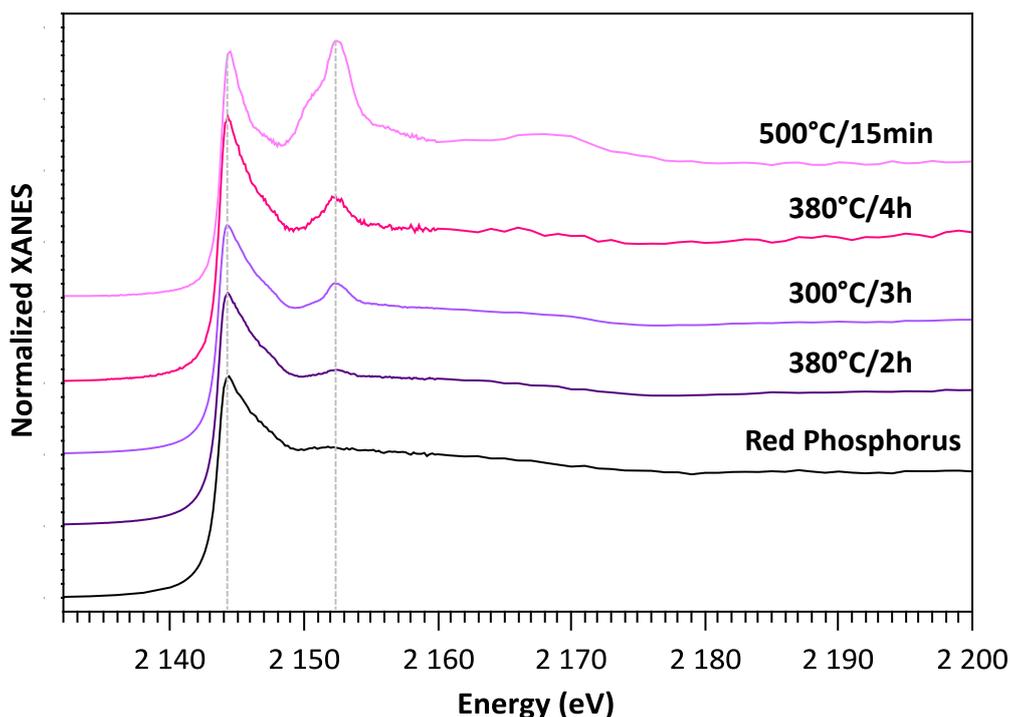


Figure V-51 Spectres XANES au seuil K du phosphore de phosphore rouge commercial : a) sans traitement thermique ; b) à 380 °C pendant 2 h ; c) à 380 °C pendant 3 h ; d) à 380 °C pendant 4 h ; e) à 500 °C pendant 15 min

Le spectre du phosphore rouge commercial (Figure V-51a) présente un seul pic à 2144,3 eV. Les échantillons traités thermiquement de 300 à 380 °C (Figure V-51b-d) présentent deux pics à 2144,3 eV et 2152,5 eV. Enfin, trois pics sont observés pour l'échantillon de phosphore rouge traité à 500 °C pendant 15min (Figure V-51e). Un premier pic apparaît à 2144,5 eV ainsi qu'un second pic intense à 2152,5 eV et une large bosse centrée à 2168 eV.

D'après la littérature, le pic à 2144,3 eV est attribué au phosphore rouge⁵⁻⁷ et celui à 2144,5 eV indique l'évolution du phosphore rouge en phosphore noir, allotrope lamellaire du phosphore. Dans les deux cas, le pic correspond à la transition d'un électron de cœur P 1s vers une orbitale P 3p inoccupée. Le pic à 2152 eV est caractéristique des groupements phosphates.^{5,8} Le large pic supplémentaire, centré à 2168 eV, est également associé aux phosphates.⁸ En comparant l'ensemble de ces spectres, on constate que plus le phosphore rouge a subi un traitement thermique élevé et/ou long, plus le pic à 2152 eV est intense donc plus les phosphates sont présents. Au contraire le pic à 2144 eV reste lui inchangé jusqu'au traitement de 500 °C pendant 15min.

Ces expériences mettent en évidence des changements structuraux lors du traitement thermique du phosphore rouge en sels fondus. La formation de groupements phosphates est observée lorsque les poudres traitées sont exposées à l'air, indiquant une plus grande réactivité des produits avec l'oxygène et/ou l'humidité. Ce résultat est cohérent avec l'obtention de phosphures de lithium ou de phosphore noir qui sont hautement réactifs à l'oxygène et à l'humidité de l'air.^{9,10} En milieu ambiant, une oxydation du phosphore noir se produit dans un premier temps, conduisant à l'oxyde de phosphore fortement hygroscopique qui s'hydrate jusqu'à former de l'acide phosphorique H_3PO_4 .^{10,11} Les phosphures de lithium se décomposent en formant des hydroxydes de lithium et de la phosphine d'après les données sur le composé macroscopique.⁹ Le changement de couleur du phosphore, passant de rouge à noir, suggère qu'une transformation a lieu vers une espèce plus réactive du phosphore. Les travaux de Küper *et al*⁵ avaient eux aussi mis en évidence la formation de phosphates lors du traitement thermique de phosphore rouge. Néanmoins les récentes avancées faites sur la synthèse de phosphore noir en sels fondus¹²⁻¹⁴, et notamment l'étude réalisée par Nicotra *et al*⁶, ont permis de confirmer l'hypothèse qu'une espèce se rapprochant du phosphore noir est obtenue.

A la suite de ces expériences visant à étudier le comportement du phosphore rouge en sels fondus inorganiques, une réactivité accrue du phosphore a été mise en évidence. L'acquisition de spectres XANES de ces composés en conditions inertes permettrait de confirmer que la formation de phosphates est bien liée à l'exposition à l'air des échantillons. De plus, ces résultats ouvrent la voie à l'obtention de phosphore noir ou de phosphures alcalins par cette synthèse. Pour cela, des traitements thermiques sur de plus longues durées sont à réaliser, ainsi qu'une analyse fine de la composition chimique de produits. Néanmoins, cette réactivité s'avère d'ores et déjà encourageante quant à l'utilisation du phosphore rouge en tant que source de phosphore en solvants sels fondus inorganiques.

II) Synthèse de phosphures de nickel en sels fondus

1) Etat de l'art et proposition d'une nouvelle voie de synthèse

De nombreuses voies ont été reportées dans la littérature et se distinguent principalement par le précurseur de phosphore employé. Les sources de phosphore les plus utilisées actuellement sont la trioctylphosphine (TOP) et deux allotropes du phosphore : le phosphore blanc et le phosphore rouge. La TOP, qui est souvent utilisée comme tensioactif

lors des réactions en milieu organique, peut également servir de source de phosphore.^{1,15-19} Les principales synthèses décrites sont celles de Park *et al*¹⁷ en 2005 et Popczun *et al*¹ en 2013. Leurs milieux réactionnels sont assez similaires : dans les deux cas du nickel(II) acetylacetonate ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) est chauffé en présence de TOP aux alentours de 300 °C pendant 1 à 2 h en milieu organique. Des nanobâtonnets et des nanoparticules sphériques sont obtenus, avec une morphologie bien contrôlée et différentes phases cristallines qui peuvent être isolées.¹⁶ L'accent sera donc mis sur les différentes synthèses de phosphures de nickel à partir de phosphores blanc et rouge. Du fait de leur grande différence de réactivité, les phosphores blanc et rouge nécessitent des conditions de synthèses différentes. Dans le cas du phosphore blanc, deux types de réactions sont identifiés : des synthèses en autoclaves ou des synthèses à pression ambiante en milieu organique. Les synthèses solvothermales en autoclaves ont lieu en milieu aqueux ou organique, de 80 à 180 °C pour 8 à 20 h de réaction. Différents précurseurs de nickel ont été répertoriés tels que $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ²⁰, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ²¹ et des particules de nickel (0) déjà formées²². Dans la voie organique décrite par Carencio *et al*²³⁻²⁵, les phosphures de nickel sont synthétisés à partir de nanoparticules de nickel (0) déjà formées et pour des températures de réaction allant de 100 à 320 °C pendant moins de 4 h. Enfin, pour les synthèses à partir du phosphore rouge, deux familles de réactions se distinguent : celles réalisées par voie solide ou par voie solvothermale. Cette dernière est la principale voie de synthèse utilisée. Des phosphures de nickel sont obtenus à partir de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en milieu aqueux²⁶ ou organique^{27,28} avec des températures de réaction comprises entre 130 et 180 °C pendant 12 à 20 h. Des réactions par voie solide ont également été répertoriées. Zhang *et al.* décrit en 2014 une synthèse à partir d'une feuille de nickel chauffée en présence de phosphore rouge sous azote à 750 °C pendant 1 h.²⁹

Après réaction, peu de ces synthèses permettent l'obtention de différentes phases de phosphures de nickel ainsi que le contrôle de la taille et de la forme des particules de phosphures de nickel. Il est en effet difficile de produire par une seule voie de synthèse une large variété de phases de phosphures de nickel. Il est intéressant de noter que les phases pauvres en phosphore, comme la phase Ni_3P , sont difficilement synthétisables. Ceci s'explique principalement par le fait qu'il y a un large excès en précurseurs de phosphore dans le milieu réactionnel rendant ainsi les phases pauvres en phosphore plus difficilement accessibles. Plusieurs voies de synthèses montrent un bon contrôle de la taille et de la forme des particules, que ce soit pour les phosphures synthétisés en autoclaves à partir de phosphore rouge,²⁸ de phosphore blanc²⁰⁻²² ou en milieu organique. De plus, les voies développées par

Carenco *et al.*,²⁵ Liu *et al.*²⁸ et Barry *et al.*^{30,31} permettent l'obtention d'objets de taille nanométrique à partir de sources allotropiques de phosphore.

Une nouvelle voie de synthèse de phosphures de nickel est proposée dans la suite de cette partie. Le but est d'utiliser des chlorures de nickel ou des nanoparticules de nickel (0) déjà formées en tant que précurseurs métalliques et du phosphore rouge comme source de phosphore. Cet allotrope est un moins bon précurseur que le phosphore blanc en raison de sa faible réactivité. L'utilisation d'un solvant non conventionnel, les sels fondus inorganiques, pour la synthèse des phosphures de nickel, et d'une gamme de température relativement élevée, permet d'augmenter la réactivité de cette source de phosphore.

Plusieurs questions sont alors posées : quelles phases peuvent être isolées par cette voie de synthèse ? Est-il possible de contrôler la cristallinité des nanomatériaux et enfin la réaction peut-elle être stœchiométrique ?

2) Synthèse de phosphures de nickel

a) A partir de chlorure de nickel en creuset

Les synthèses de phosphures de nickel à partir de chlorure de nickel anhydre, NiCl₂, sont effectuées avec un même ratio de précurseurs nickel:phosphore de 1:1 (molaire) dans le mélange eutectique LiCl/KCl, le temps de réaction variant entre 15 et 45 min et la température étant fixée à 410 °C, en utilisant le dispositif expérimental employé pour les borures (creuset en carbone vitreux inséré dans un tube en quartz sous flux d'argon).

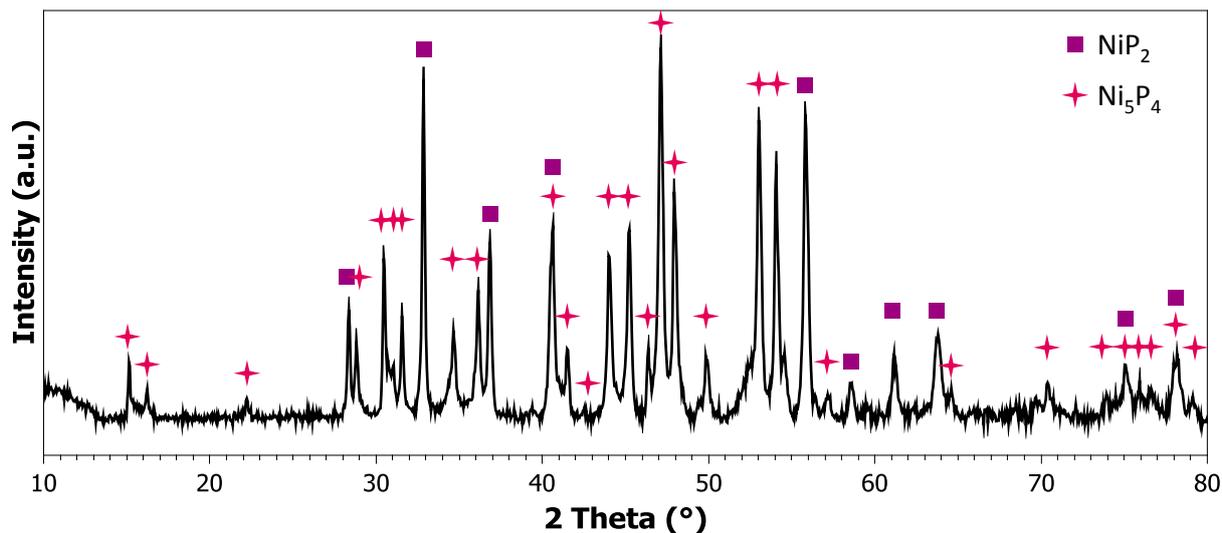


Figure V-52 Diffractogramme RX d'un mélange de phases de phosphures de nickel obtenu après synthèse à 420 °C, en creuset carbone, pendant 45 min dans LiCl/KCl et lavé à l'eau. Les réflexions sont indexées selon les fiches ICDD 01-089-2588 pour Ni_5P_4 et 01-073-0436 pour NiP_2 .

Le diffractogramme RX (Figure V-52) de la poudre obtenue après chauffage à 410 °C pendant 45 min indique la présence d'un mélange de phosphures de nickel. Les réflexions caractéristiques des phases Ni_5P_4 et NiP_2 sont identifiées. La taille moyenne des cristallites est estimée à 31 nm pour les particules de Ni_5P_4 d'après la relation de Scherrer appliquée sur les pics (103), (201), (212), (301), (123) et (303) et à 52 nm pour celles de NiP_2 (mesures réalisées sur les réflexions (-202) et (021)). Enfin, d'après les intensités relatives, on peut supposer que le mélange est composé de NiP_2 et Ni_5P_4 dans des proportions similaires.

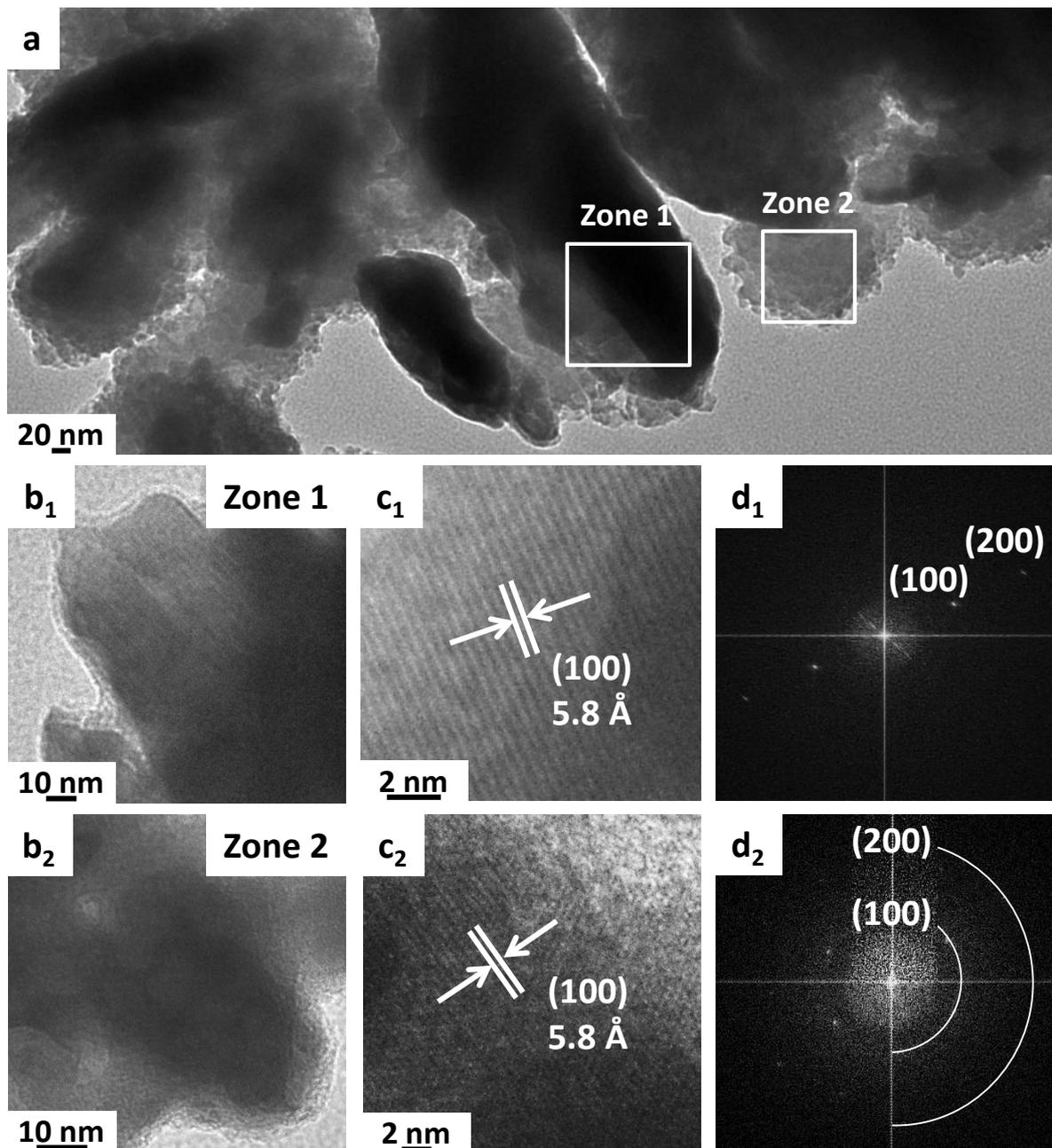


Figure V-53 a), b) clichés TEM d'un mélange de phases de phosphures de nickel Ni_5P_4 et NiP_2 ; c) clichés HRTEM présentant des franges de diffraction de Ni_5P_4 ; d) transformées de Fourier correspondantes.

La microscopie électronique à transmission Figure V-53a montre que la poudre est composée de particules hétérogènes en taille. Une large distribution en taille est observée, allant de particules d'une centaine de nanomètres (Figure V-53b) à des nanoparticules d'une dizaine de nanomètres, regroupées en amas (Figure V-53e). La microscopie à haute résolution indique que les particules sont cristallines. La haute résolution et la transformée de Fourier associée aux clichés Figure V-53c₁ et 4c₂ correspondent aux plans (100) de la phase Ni_5P_4 , ce qui est en accord avec la DRX.

L'obtention d'un mélange de phases suggère que le temps de réaction et la température seraient des paramètres pertinents pour tenter d'isoler des phases pures de phosphures de nickel. Enfin, pour améliorer le contrôle de la morphologie des particules, la même stratégie de synthèse « par conversion » appliquée pour les borures métalliques (Chapitre 2) a été utilisée. Il s'agit de changer le précurseur de nickel en passant des chlorures de nickel à des nanoparticules de nickel (0) préformées et homogènes en taille. Les résultats sont présentés ci-dessous.

b) A partir de nanoparticules de nickel (0)

Des phosphures de nickel ont également été synthétisés à partir de nanoparticules de nickel (0). Un ratio de précurseurs phosphore:nickel (P:Ni = 1:2) a été introduit dans le milieu réactionnel avec pour but d'obtenir une phase Ni_2P , d'un grand intérêt en électrocatalyse.^{1,32,33} Le montage expérimental utilisé est celui qui avait été optimisé pour le traitement du phosphore rouge. Il s'agit donc d'un ballon équipé d'un réfrigérant à eau et dont le chauffage est assuré par un chauffe-ballon. L'ensemble des synthèses a eu lieu dans LiI/KI ; différents temps et températures de réaction sont étudiés dans cette partie.

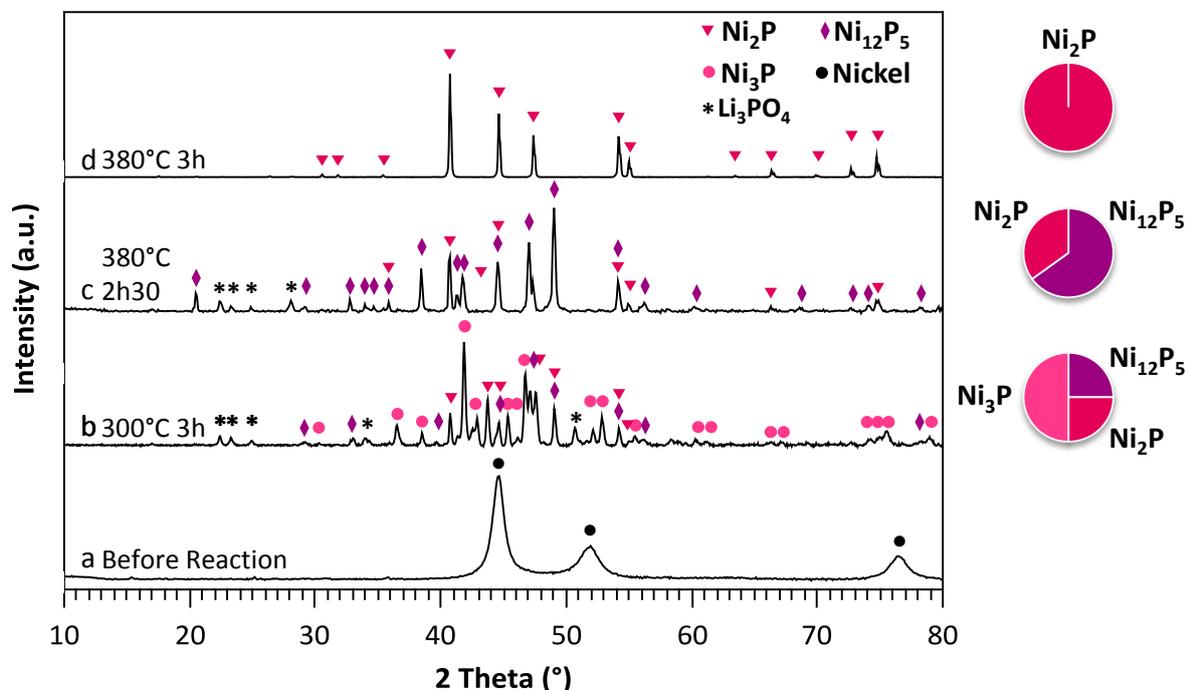


Figure V-54 Diffractogrammes RX de particules de phosphures de nickel synthétisées en sels fondus : b) à 300 °C pendant 3 h ; c) à 380 °C pendant 2 h 30; d) à 380 °C pendant 3h. Les réflexions sont indexées selon les fiches ICDD 03-065-2865 pour le nickel (0), 01-074-1385 pour Ni_2P , 01-074-1381 pour Ni_{12}P_5 et 01-089-2743 pour Ni_3P .

La Figure V-54 regroupe les diagrammes de DRX enregistrés sous air des poudres obtenues par « conversion » de nanoparticules métalliques. Le diffractogramme Figure V-54a correspond aux nanoparticules de nickel (0) initiales ayant servi lors des synthèses. Les réflexions des phosphures de nickel sont plus intenses que celles des nanoparticules de nickel (0) initiales. Le diffractogramme RX d'un échantillon synthétisé à 300 °C pendant 3 h (Figure V-54b) présente les réflexions de trois phosphures de nickel : Ni₃P, Ni₁₂P₅ et la phase attendue Ni₂P. Une phase minoritaire de Li₃PO₄ est également détectée dans le cas des synthèses réalisées à 300 °C pendant 3 h et 380 °C pendant 2 h 30. D'après les variations d'intensité relative la phase Ni₃P semble majoritaire par rapport aux phases Ni₁₂P₅ et Ni₂P. Lorsque la synthèse est réalisée à 380 °C pendant 2 h 30 (Figure V-54c), la poudre n'est plus que constituée de Ni₁₂P₅ majoritairement et de Ni₂P.

Le calcul des tailles de cristallites par la relation de Scherrer confirme cette observation. En effet, le diamètre moyen de cristallites passe de 7 nm pour les nanoparticules de nickel à 37-80 nm pour les particules de phosphures de nickel après réaction. L'ensemble des tailles moyennes de cristallites est regroupé dans le Tableau V-8. La moyenne de l'ensemble des écarts-types observés lors du calcul des tailles de cristallites obtenues d'après la relation de Scherrer indique que la variation de la taille des nanoparticules peut atteindre 13 nm.

Conditions de synthèse	Phase cristalline	Tailles des cristallites (nm)	Pics de diffractions utilisés
Avant réaction	Nickel (fcc)	7	(111) (200) (220)
300 °C / 3h	Ni ₃ P	37	(112) (111) (222) (132)
	Ni ₁₂ P ₅	46	(112)
	Ni ₂ P	64	(111)
	Li ₃ PO ₄	31	(100) (120)
380 °C / 2h30	Ni ₁₂ P ₅	80	(112) (301) (312)
	Ni ₂ P	42	(111)
	Li ₃ PO ₄	29	(120) (100)
380 °C / 3h	Ni ₂ P	80	(111) (201) (120) (303)

Tableau V-8 Tailles moyennes des cristallites calculées d'après la relation de Scherrer. Les pics de diffraction utilisés dans la relation de Scherrer sont précisés.

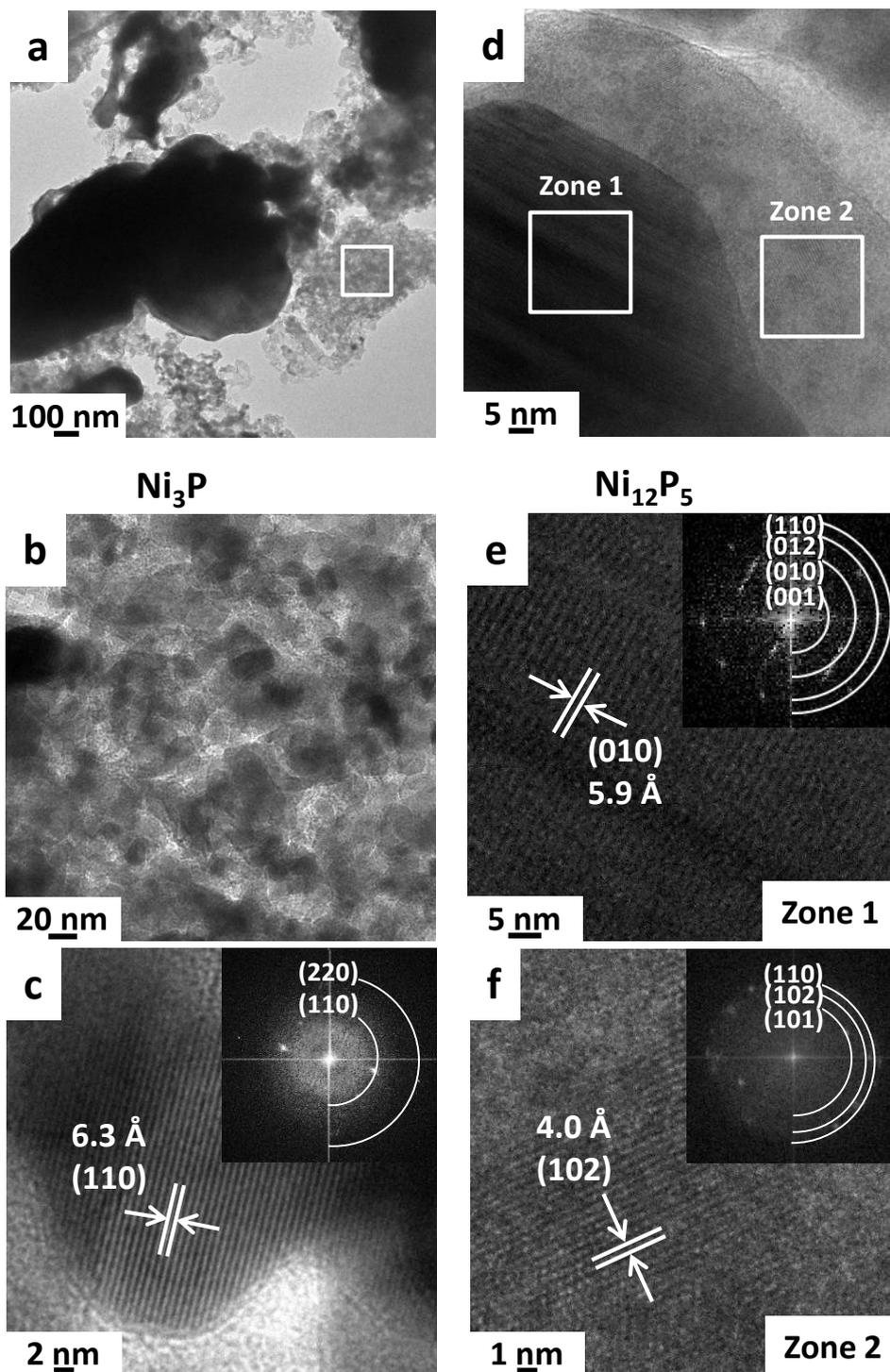


Figure V-55 a) b) Clichés TEM à différents grossissements des particules de phosphures de nickel obtenues à 300 °C pendant 3 h dans LiCl/KCl ; b) Clichés TEM, c) HRTEM et transformée de Fourier correspondante de particules de Ni₃P ; d) Clichés de particules de Ni₃P ; e) f) Clichés HRTEM et transformées de Fourier correspondantes de particules de Ni₁₂P₅

Le cliché TEM Figure V-55a d'un mélange de Ni_3P , Ni_{12}P_5 et Ni_2P montre que les particules obtenues sont très hétérogènes en taille. En comparaison des tailles moyennes de cristallites, la taille moyenne des grosses particules évaluée par TEM est plus grande (plusieurs centaines de nanomètres). Ces grosses particules sont donc polycristallines. La Figure V-55b représente des nanoparticules agrégées de moins de 50 nm de diamètre et exposant des franges de réseau (101) de la phase Ni_3P (Figure V-55c). Les particules de grandes tailles présentent deux domaines (Figure V-6d) : un cœur cristallin (Zone 1) et une couche de 20 à 30 nm d'épaisseur, qui contraste moins que le cœur de la particule, et qui est composée de plusieurs domaines cristallins d'environ 5 nm (Zone 2). En HRTEM, les franges de diffraction du cœur de la particule sont indexées selon la phase Ni_{12}P_5 (Figure V-55e), tandis que la couche enrobant le cœur de particule (Figure V-55f) est en partie amorphe, contenant des inclusions dont les franges de réseaux sont indexées aussi selon Ni_{12}P_5 . Ainsi, bien qu'il y ait deux domaines au sein d'une même particule, ceux-ci ont la même nature chimique et cristallographique. Ces inclusions autour des particules peuvent laisser supposer qu'un phénomène de nucléation a lieu à la périphérie. Ces nucléi pourraient fusionner avec le reste de la particule dans un second temps. Les particules de Ni_2P indiquées par la DRX n'ont pas pu être identifiées par TEM dans cet échantillon.

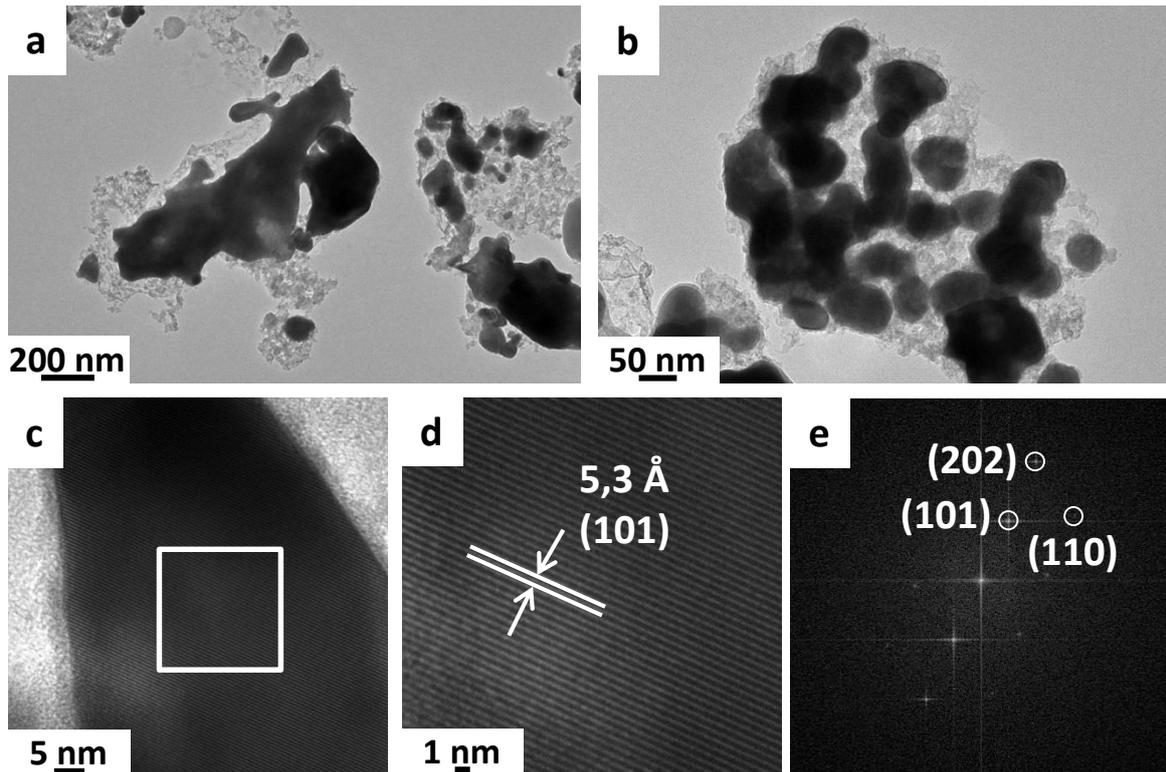


Figure V-56 a) b) et c) Clichés TEM de particules de Ni_2P ; d) cliché HRTEM présentant des franges de diffraction de Ni_2P ; e) transformée de Fourier correspondante.

L'étude par microscopie électronique (Figure V-7) de la phase Ni_2P pure, synthétisée à 380°C pendant 3 h, apporte des informations similaires à celles de la Figure V-55. Des particules hétérogènes en taille sont obtenues. La même morphologie que celle décrite dans la Figure V-55 est observée avec la présence de grosses particules cristallines entourées de plus petites particules (quelques nanomètres) de plus faible contraste. La HRTEM permet d'indexer ces particules à la phase Ni_2P , en accord avec la DRX. La taille des domaines cristallins est estimée à 80 nm d'après la relation de Scherrer, ce qui indique que les particules de grandes tailles sont vraisemblablement polycristallines.

Afin de déterminer le voisinage des atomes de phosphore ainsi que leur état d'oxydation, des spectres XANES des échantillons de phosphures de nickel ont été acquis. Ces résultats sont présentés sur la Figure V-57.

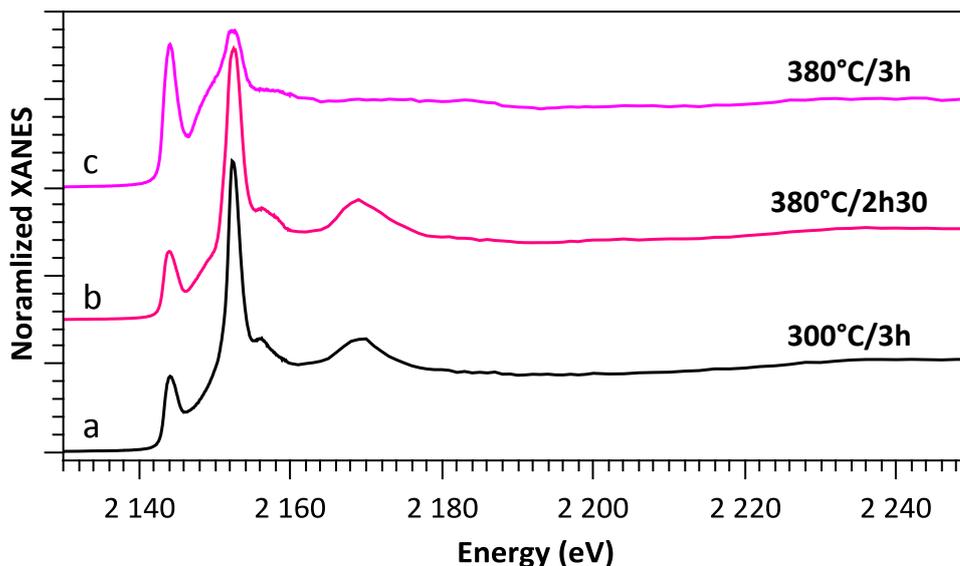


Figure V-57 Spectres XANES au seuil K du phosphore de particules de phosphures de nickel obtenues en sels fondus sous différentes conditions de synthèse.

. L'ensemble des spectres obtenus a une allure générale similaire. Pour tous les échantillons, trois pics d'intensités variables sont observés à 2144 eV, 2152 eV et 2158 eV. On constate qu'un autre pic centré à 2168 eV est présent pour les synthèses ayant eu lieu à 300 °C pendant 3 h et 380 °C pendant 2 h 30 (Figure V-57a et 8b). Les absorptions à 2144 eV, 2152 eV et 2168 eV avaient déjà été étudiées pour le phosphore rouge. Elles correspondent aux phosphures (transition P1s vers P3p et Ni3d pleins),⁷ phosphures et phosphates,⁷ et enfin phosphates,⁸ respectivement. Ainsi, dans l'ensemble des cas étudiés, le spectre XANES des poudres synthétisées indique bien la présence des phosphures mais également des phosphates issus de l'exposition à l'air ou à l'eau lors du lavage et de la préparation des échantillons. Il est intéressant de noter que les mélanges de phases comportant des phases pauvres en phosphore, Ni₃P et Ni₁₂P₅, présentent plus de phosphates que la phase Ni₂P pure d'après le XANES, en accord avec la DRX (Figure V-5).

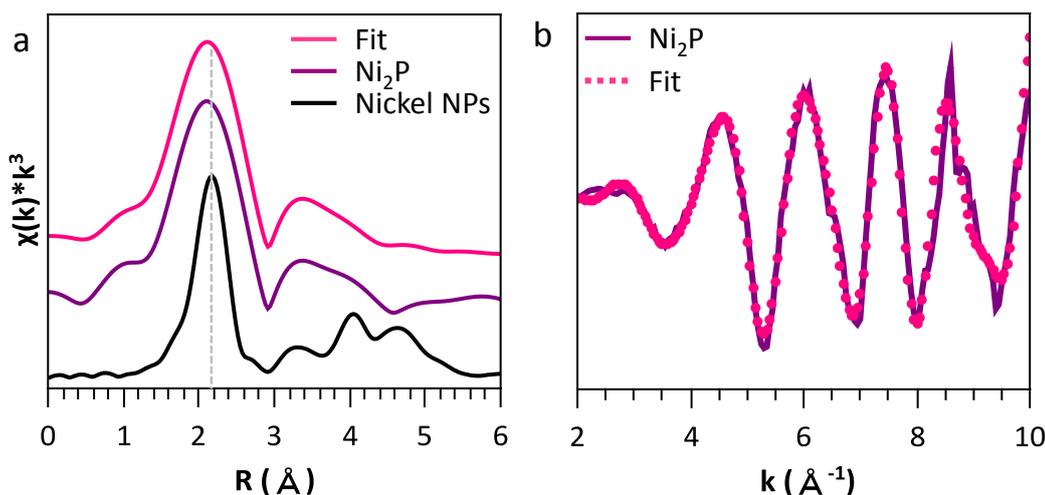


Figure V-58 Spectres EXAFS au seuil K du nickel de particules de nickel (0) et Ni₂P : a) Pseudo-distribution de paires obtenue après une transformée de Fourier ; b) k-space ($k^3*\chi(k)$). Un fit a été réalisé pour Ni₂P.

La Figure V-58 montre les transformées de Fourier des spectres EXAFS au seuil K du nickel des nanoparticules de nickel initiales et des particules de Ni₂P synthétisées en sels fondus. La pseudo-distribution de paires des nanoparticules initiales correspond à ce qui est référencé dans la littérature pour Ni.^{34,35} La transformée de Fourier des particules de Ni₂P isolées présente un pic plus large que celle des nanoparticules de nickel (0) avec aussi un décalage de 0,5 Å vers les courtes distances. Ce phénomène est lié à la présence d'une contribution Ni-P supplémentaire de plus courte distance (1,9 Å) que la contribution Ni-Ni (2,1 Å) dans Ni₂P. De plus l'insertion du phosphore a pour effet de raccourcir la distance Ni-Ni par rapport à ce qui est observé pour la structure fcc du nickel. La différence d'amplitude entre les deux phases indique que les particules de Ni₂P, bien que cristallines en DRX, exposent des domaines désordonnés,^{35,36} en accord avec un ordre moins étendu (jusqu'à 4Å).

Afin de déterminer l'environnement atomique du nickel, des simulations de fits du spectre Ni₂P sont réalisés à partir de la structure théorique Ni₂P correspondant à la fiche ICDD 01-074-1385. La composition des première et deuxième couches atomiques est présentée dans le tableau fournis en Annexes (Tableau A13). Les paramètres inclus dans le tableau sont R les rayons atomiques de chaque atome (théoriques et expérimentaux), N le nombre de voisins et σ^2 le paramètre de Debye, indiquant la valeur moyenne du désordre et comprenant le désordre structurale et thermique.

3) Mécanismes proposés

Les observations précédentes permettent de proposer différents mécanismes réactionnels pour la synthèse de phosphures de nickel à partir de nanoparticules de nickel (0) et de phosphore rouge. Dans un premier temps, le chauffage du milieu réactionnel a lieu avec une rampe de montée en température lente. Expérimentalement, on constate qu'à partir de 200-250 °C, une partie du phosphore rouge est décomposée en phosphore blanc, espèce hautement réactive. La première étape correspond à l'incorporation progressive du phosphore dans les nanoparticules de nickel (0). L'espèce de phosphore réactive pourrait être le phosphore rouge ou le phosphore blanc, plus réactif, issu de sa décomposition. Il est aussi possible qu'une autre espèce intermédiaire et réactive se forme, comme un phosphure alcalin. Aucun phosphure de nickel amorphe n'est détecté en DRX quelle que soit la température de réaction. La gamme de température utilisée est donc suffisante pour déclencher la cristallisation des phosphures de nickel, notamment Ni₃P. Ensuite, le phosphore restant dans le milieu est incorporé progressivement. Des phases plus riches en phosphore sont alors cristallisées, jusqu'à la synthèse de la phase stœchiométrique désirée (Ni₂P).

4) Discussion et mise en perspective

Une nouvelle voie de synthèse de phosphures de nickel en solvants sels fondus inorganiques a été développée. Le principal avantage de cette voie est la diversité des phases pouvant être isolées. Bien que différentes phases de phosphures de nickel soient synthétisées, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour permettre le contrôle de composition, structure et nanostructure de l'ensemble de ces composés. Les résultats obtenus pour la phase Ni₂P sont encourageants puisqu'ils prouvent la possibilité de rendre cette réaction stœchiométrique. Le but d'une étude prochaine sera donc d'étendre ce résultat aux autres phases en variant le ratio initial de précurseur nickel:phosphore et en jouant sur la température de réaction. De plus, l'utilisation d'un solvant inorganique, et non organique comme dans la plupart des réactions, permet de limiter les traces de carbone dans le matériau final, et d'obtenir des particules sans espèce organique, isolante, en surface, un point très important pour la catalyse et l'électrocatalyse. Cependant le contrôle de la taille et de la forme des particules est à améliorer. Pour cela des pistes sont d'ores et déjà envisagées, s'inspirant de ce qui a été fait pour les borures de nickel dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Une étape préliminaire d'imprégnation du sel par les nanoparticules de nickel (0) permettrait une meilleure répartition des éléments lors de la synthèse. Appliquer une agitation mécanique lors

de la réaction à 380 °C serait également un bon moyen de contrôler la distribution en taille des particules finales.

III) Electrocatalyseurs pour la réduction de l'eau

1) Réactivité *ex situ*

Les nanoparticules cristallines de phosphures de nickel, Ni_{12}P_5 et surtout Ni_2P , montrent d'excellentes performances en tant qu'électrocatalyseurs pour la réaction d'HER.^{33,37-39} De nombreuses études ont été menées récemment pour obtenir les matériaux Ni_2P présentant la meilleure efficacité pour cette réaction électrochimique, en ajustant notamment la nanostructure.^{33,37-39} Certains travaux se sont également penchés sur l'identification des sites actifs de Ni_2P lors de la réaction.⁴⁰⁻⁴² Pour cette raison nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'utilisation des particules de phosphures de nickel obtenues en sels fondus en tant qu'électrocatalyseurs. L'accent est mis sur l'observation et la détermination *in situ* des évolutions structurales ayant lieu pendant la réaction d'HER. Les particules de Ni_2P décrites dans la suite de cette partie sont synthétisées à partir de nanoparticules de nickel (0) de 28 nm et de phosphore (Ni:P = 2:1) pendant 3 h à 380 °C dans LiI/KI (54/48 mass.).

La procédure utilisée pour préparer des électrodes est la suivante : 10 mg de particules de Ni_2P et de noir de carbone sont mélangés dans 10 mL d'éthanol absolu. Le noir de carbone assure la percolation électronique. La suspension est placée dans un bain à ultrason pendant au moins 1 h. Une fois les particules dispersées, 734 μL de Nafion sont ajoutés. Il s'agit d'un polymère assurant la conductivité ionique et la stabilité mécanique du film déposé. La solution est de nouveau traitée sous ultrasons. Puis une goutte de 1 μL est déposée sur le support d'électrode de travail tournante composée de carbone vitreux. Le dépôt est enfin séché à température ambiante pendant 2 h. Le même dispositif expérimental que celui décrit dans le Partie II-1 du Chapitre 4 est ensuite utilisé.

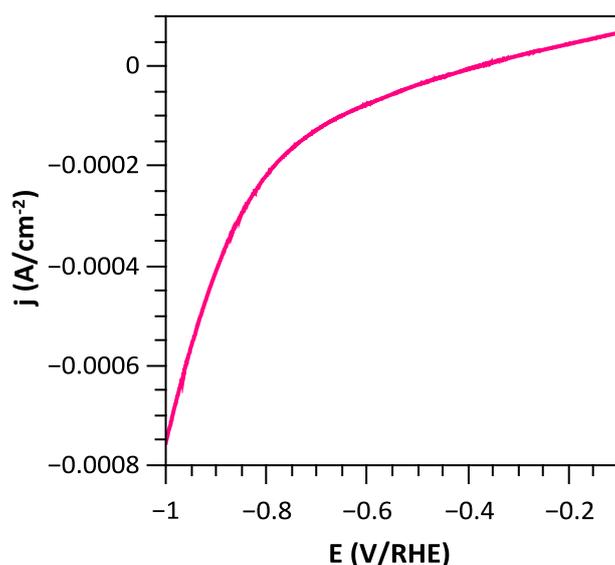


Figure V-59 Voltammogrammes ($5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) d'une électrode de particules de Ni_2P synthétisées en sels fondus dans une solution de H_2SO_4 (0,5M). Les 10 premiers cycles sont superposés.

Un des articles de référence pour l'électrocatalyse de la réaction d'HER sur phosphures est celui de Popczun *et al.*¹⁴ Le matériau utilisé est une phase de Ni_2P à l'échelle nanométrique, synthétisée à partir d'acétylacétonate de nickel $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ et de trioctylphosphine TOP en milieu organique à $320 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h. Un traitement thermique, de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min sous atmosphère de H_2/N_2 , est nécessaire pour obtenir l'électrode de travail finale. Encore plus récemment Wang *et al.* ont reporté la synthèse de nano-feuillets de phosphures de nickel de Ni_5P_4 et Ni_2P directement sur l'électrode et dont les propriétés électrocatalytiques et la stabilité se distinguent également.³⁹ Les potentiels obtenus à partir de densités de courants de 20 et $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ sont faibles : respectivement de 130 et 140 mV ¹⁴ et 180 et 200 mV .³⁹ Néanmoins, la stabilité apparente de l'électrode sur 50 cycles en fait un bon système modèle pour une étude *in situ* visant à identifier la ou les espèces actives. Ces résultats préliminaires indiquent que les particules synthétisées en sels fondus (Figure V-10) sont à l'heure actuelle beaucoup moins performantes que ce qui est rapporté dans la littérature.^{1,39} Ceci peut s'expliquer par la taille des particules obtenues et donc une faible surface active. La couche entourant les particules peut également jouer un rôle isolant en raison de son importante épaisseur. Ces deux points sont autant d'axes d'amélioration des performances qu'il s'agira d'explorer par la suite. Dans la suite de ce chapitre, l'accent est porté sur la compréhension des mécanismes en jeu lors de l'HER sur des phosphures issus de sels fondus.

2) Evolution des phosphures de nickel étudiée *in situ* sous rayonnement synchrotron

a) Comportement des phosphures de nickel en solution aqueuse à différents pH

Les modifications de l'environnement chimique du phosphore au sein des phosphures de nickel obtenus précédemment sont étudiées dans cette partie. Le but est d'observer les changements induits par l'électrolyte au niveau des particules de phosphure de nickel Ni₂P composant l'électrode de travail. Des spectres XANES au seuil K du phosphore sont enregistrés sur la ligne LUCIA au synchrotron SOLEIL, dédiée aux rayons X tendres. Des spectres d'absorption sont obtenus *in situ* grâce à un dispositif expérimental différent de celui décrit dans la Partie IV-1 du Chapitre 4 (lignes RX durs SAMBA et GALAXIES), encore à l'étude et non présenté ici. Dans le cadre de ce travail, le but premier a été d'obtenir des mesures *in situ* des changements ayant lieu au niveau de l'électrode, lorsque celle-ci est mise en contact avec l'électrolyte. Pour cela un flux d'électrolyte circule en permanence au niveau de la cellule mise en place. Dans un premier temps, les mesures ont été faites sur des pastilles solides par pressage des poudres, pour obtenir des spectres de référence des matériaux. Puis les mesures sur la cellule ont été réalisées. L'électrolyte et l'électrode sont préparés selon le même protocole que dans la partie précédente. Aucun potentiel n'a pu être appliqué du fait de difficultés expérimentales. Néanmoins, nous avons pu mesurer les spectres de l'électrode une fois exposée à des pH variables.

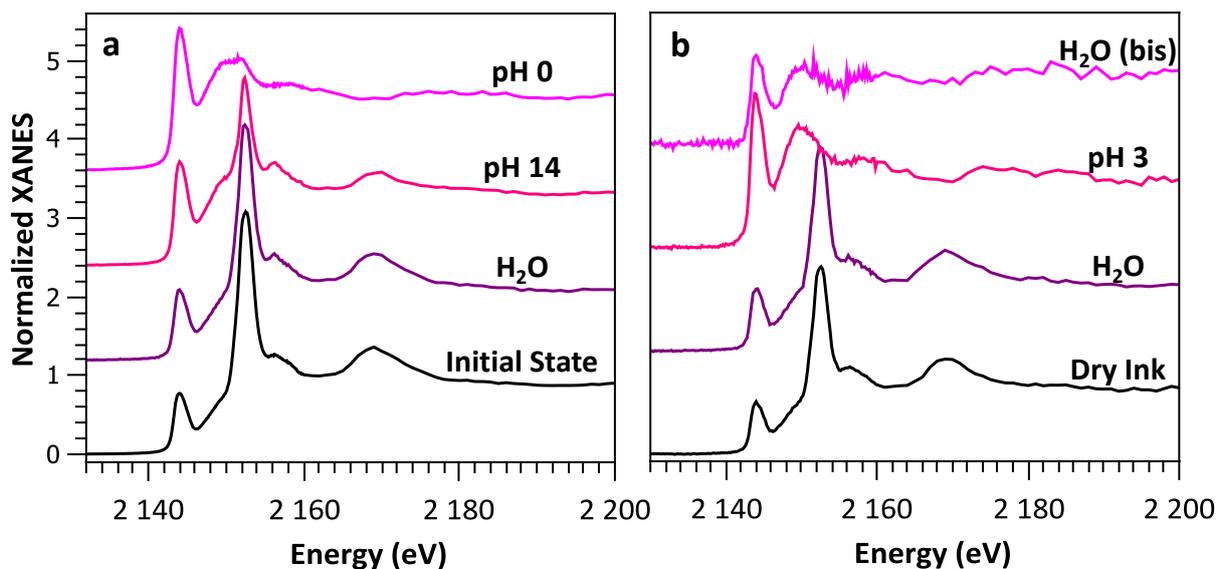


Figure V-60 Spectres XANES au seuil K du phosphore de particules de phosphures de nickel étudiées à différents pH : a) pastilles immergées dans des solutions aqueuses pendant 24 h dans une solution de pH neutre, de pH 14 et de pH 0 (étude *ex situ*) ; b) électrode composite phosphore/carbone/Nafion sur carbone vitreux au niveau de laquelle circule successivement différentes solutions aqueuses, de pH neutre, de pH 3 et une nouvelle solution de pH neutre (étude *in situ*).

La Figure V-60a représente les spectres XANES d'une pastille composée d'un mélange de Ni_{12}P_5 et Ni_2P synthétisé à partir d'un ratio Ni:P en précurseurs de 1:1 à 380 °C pendant 2 h 30 dans LiI/KI et lavé au méthanol. La poudre a été immergée pendant 24 h dans des solutions aqueuses à différents pH : 0, 7 et 14. A l'état initial, avant immersion dans les solutions, on peut reconnaître les pics caractéristiques des groupements phosphures (2144 eV) et phosphates (2152 eV). Après 24h dans de l'eau à pH 7, aucune modification significative n'est observée. Après immersion dans une solution de KOH à pH 14, une légère diminution de l'intensité du pic à 2152 eV est observée, ce qui signifie qu'une partie des groupements phosphates sont éliminés. La transformation la plus importante a lieu lorsque les phosphures sont plongés dans une solution de H_2SO_4 à pH 0 : il y a alors disparition des pics d'absorption des phosphates à 2152 eV et 2168 eV. De plus le pic apparaît à 2150 eV, qui est généralement attribué aux phosphures, devient plus intense.⁷

La cellule est ensuite montée à l'aide d'une électrode composite composée de ces mêmes particules afin d'étudier *in situ* les transformations qui ont lieu lorsqu'un électrolyte est mis au contact de l'électrode. Le spectre de l'électrode sèche est observé Figure V-60b. Aucune modification n'est constatée entre le spectre de la pastille et celui de l'électrode après préparation. Il n'y a également pas de changement lorsque que de l'eau est mise en circulation

dans la cellule. Lorsqu'une solution de H_2SO_4 (0,5M) est mise en contact avec l'électrode, il y a rapidement disparition des trois pics d'absorption caractéristiques des phosphates (2152, 2158 et 2168 eV). Le pic attribué aux phosphures à 2150 eV est alors plus visible. Après ce flux de solution d'acide sulfurique, de l'eau pure est à nouveau introduite dans cellule avec une circulation de 20 min afin de déterminer si des groupements phosphates peuvent de nouveau se former. On constate finalement qu'aucune modification n'a lieu lors de ce deuxième cycle d'eau. Il est toutefois important de noter que ces observations sont faites à l'échelle de temps d'une mesure d'un spectre, c'est-à-dire environ 20 min. De plus, après cette série d'acquisitions sous flux, on remarque que la qualité des spectres se détériore, indiquant que des particules commencent à se détacher mécaniquement de l'électrode, ou bien sont partiellement dissoutes dans la solution.

Ces expériences réalisées sur une ligne de rayons X tendres ont permis de mettre en évidence les changements de structure des phosphures de nickel ayant lieu lorsque des solutions aqueuses à différents pH sont appliquées. Les mesures faites à partir de pastilles et en cellule sont en accord. Aucune modification importante n'est observée lors de l'exposition des particules à des solutions aqueuses de pH 7 et 14. Au contraire, au contact d'une solution acide, identique à l'électrolyte de référence pour la réaction d'HER, il y a élimination complète des groupements phosphates, ce qui suggère que l'espèce active en HER est bien le phosphore. Le fait que cette élimination ne soit pas réversible lors de cette étude ne signifie cependant pas qu'il n'y aura pas de nouvelle formation de phosphates si les particules sont de nouveau mises en contact avec de l'eau sur des temps plus long de ceux étudiés ici, ou lorsque qu'un potentiel sera appliqué.

b) Etude de la phase Ni_2P en cellule électrochimique

Dans cette partie l'évolution de l'environnement chimique du nickel (au seuil K du nickel) dans les phosphures est étudiée lors de la réaction électrochimique de HER. Le but est de déterminer *in situ* les changements électroniques et structuraux qui ont lieu lors de cette réaction, et de les mettre en relation avec les données présentées ci-dessus au seuil K du phosphore. Pour cela des mesures d'absorption de rayons X sont réalisées au synchrotron à partir d'un faisceau de rayons X durs (ligne GALAXIES, synchrotron SOLEIL). Afin de d'obtenir ces spectres, une cellule électrochimique est montée sur la ligne. Les conditions et dispositifs expérimentaux sont les mêmes que ceux décrits dans la Partie IV-1 du Chapitre 4.

Dans la suite de cette partie, l'ensemble des mesures sont réalisées sur un échantillon de Ni_2P pur synthétisé à partir d'un ratio P:Ni de 1:2 à 380 °C pendant 3 h dans LiI/KI.

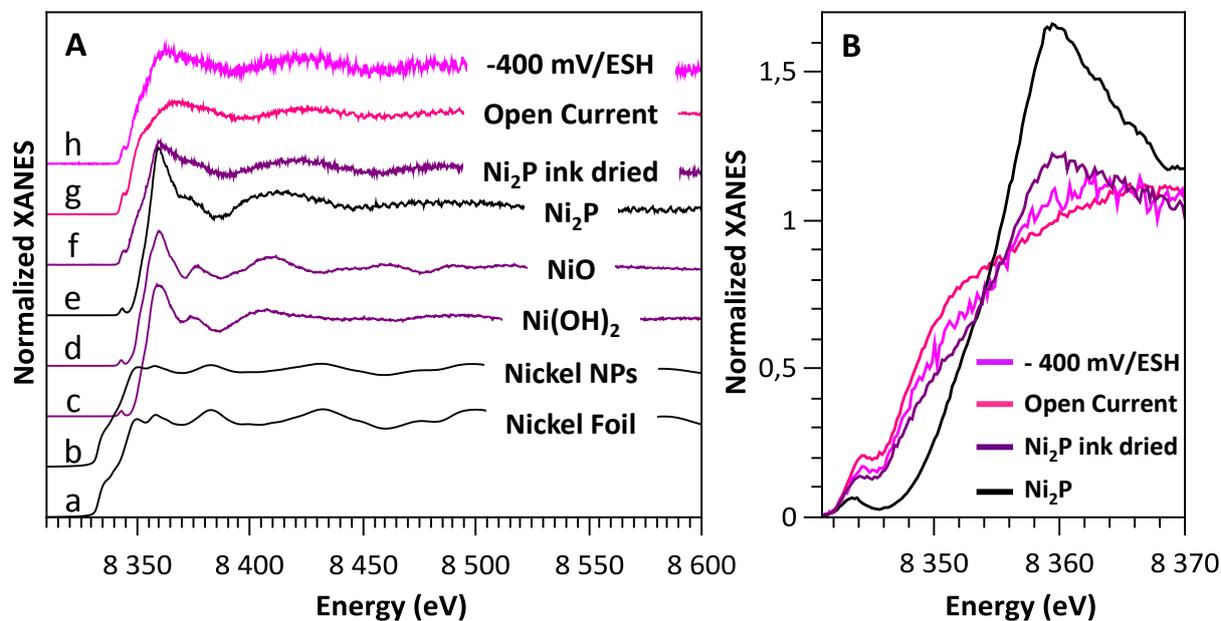


Figure V-61 Spectres XANES au seuil K du nickel : A) vue d'ensemble des spectres, B) spectres normalisés des échantillons de Ni_2P . Dans A) : a) b) c) et d) échantillons de références ; e) pastille de particules de Ni_2P ; f) électrode sèche composée de particules de Ni_2P ; g) électrode plongée dans l'électrolyte de H_2SO_4 (0,5M) ; h) électrode sous un potentiel de -400 mV/ESH

Plusieurs spectres de référence ont été préalablement acquis sur des échantillons sous forme de pastilles (Figure V-61A). La feuille de nickel métallique (spectre a) et les nanoparticules de 25 nm (spectre e) présentent un premier pic à 8345 eV et un seuil à 8350 eV. Un oxyde de nickel NiO et un hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sont également référencés. Ils présentent un même pic de pré-seuil à 8343 eV et un seuil à 8360 eV. Le spectre des particules de Ni_2P (Figure V-61e) ressemble à celui de l'hydroxyde de nickel, en exposant un pré-seuil à 8333 eV, un seuil à 8337 eV et un pic intense à 8349 eV. Un spectre similaire est obtenu pour l'électrode de Ni_2P , avec néanmoins un déplacement des valeurs de 1 eV vers les hautes énergies par rapport au spectre des particules de Ni_2P et une diminution de l'intensité du pic à 8360 eV. Un changement significatif a lieu lorsque l'électrolyte de H_2SO_4 (0,5M) est introduit dans la cellule. En effet, le spectre correspondant (Figure V-61g) expose toujours un pré-seuil à 8344 eV, caractéristique des borures. Cependant en se plaçant à 0,5 en intensité normalisée (Figure V-61B), on constate un faible déplacement vers les énergies plus élevées, indiquant une oxydation du matériau. Enfin lorsqu'un potentiel de -400 mV/ESH est

appliqué, le même phénomène est observé. Bien que le pic du pré-seuil soit toujours observé, un déplacement plus important vers les énergies élevées se produit (Figure V-61B). De plus, un large pic à 8351 eV est observé au niveau de la montée de seuil pour tous les échantillons de Ni₂P étudiés. Le pic du pré-seuil est attribué à la transition quadripolaire d'un électron Ni 1s vers un état inoccupé Ni 3d ou P 3p.⁴³ Les deux pics larges situés au niveau de la montée de seuil et du seuil correspondent respectivement à la transition d'un électron Ni 1s vers un état Ni 4p/P 3p et Ni 3p.⁴³⁻⁴⁷

L'agrandissement de la région du seuil (Figure V-61B) se concentre sur les différents spectres obtenus lors de la réaction d'HER. En se plaçant à une intensité normalisée de 0,5, les énergies de seuil augmentent depuis l'électrode au contact de l'électrolyte, l'électrode au contact de l'électrolyte avec un potentiel réducteur appliqué (-400 mV/ERH), jusqu'à l'électrode sèche après préparation. Enfin le spectre des particules de Ni₂P sèches est à plus haute énergie, donc le plus oxydé. Il est donc possible de proposer l'interprétation suivante : les particules initiales sont partiellement oxydées en surface. La préparation de l'électrode n'engendre pas de modification notable des particules, qui conservent un caractère partiellement oxydé. En contact avec l'électrolyte acide, la couche d'oxyde est dissoute et le caractère phosphore prédomine à nouveau. L'oxydation observée en présence d'un potentiel réducteur est plus étonnante. Nous ne sommes pas encore en mesure de proposer une raison à cette évolution et la reproductibilité de cette évolution n'a pas pu être évaluée. Cette dernière transformation est néanmoins irréversible puisque ces particules de Ni₂P faiblement oxydées sont ensuite stables quel que soit le potentiel appliqué.

c) Discussion

A la suite des études au seuil K du phosphore et du nickel, on constate tout d'abord que les particules de phosphures de nickel servant de matériau d'électrode présentent des groupements phosphates liés à la présence de groupements phosphates et/ou oxydes, sont causés par les différentes manipulations à l'air (Li₃PO₄, phosphates de nickel ou des groupements oxydes). La préparation de l'électrode de travail induit une nouvelle oxydation du matériau. Cette oxydation est réversible puisqu'une fois en contact avec un électrolyte acide les groupements phosphates et oxydes sont éliminés, la phase Ni₂P est donc majoritaire en condition acide. L'application d'un potentiel induit quant à lui une oxydation modérée et irréversible du phosphore de nickel. Cependant cette technique sonde l'ensemble des particules de phosphures de nickel et ne permet pas d'étudier uniquement l'état de surface du

matériau. La présence d'une phase minoritaire en surface, jouant le rôle d'électrocatalyseur ne peut donc pas être exclu. Pour cela des analyses de surface devrait être utilisées telles que l'XPS. Il est d'autre part intéressant de noter les similitudes avec les borures en conditions d'HER (chapitre 4) dont le nickel présente en milieu acide et HER les mêmes évolutions : dissolution des espèces oxydées, probablement en surface des particules, puis stabilité des composés Ni-hétéroélément B/P. En milieu basique par contre, les phosphures semblent plus stables que les borures. Une fois l'environnement du bore sondé *in situ*, il sera intéressant de le comparer à celui répertorié ici pour le phosphore.

IV) Vers les borophosphures ?

Actuellement peu de borophosphures de nickel ont été reportés dans la littérature et la grande majorité sont des phases ternaires amorphes.^{48,49} Les travaux menés au cours de cette thèse ont permis d'envisager une voie de synthèse de composés ternaires plus complexes. Pour cela, la stratégie adoptée est de partir de nanoparticules de phosphure de nickel déjà synthétisées et d'ajouter le précurseur de bore (NaBH_4) lors d'une nouvelle réaction en sels fondus. Les phosphures utilisés sont ici des nanoparticules cœur-coquille de $\text{Ni}_{12}\text{P}_5@Ni$, synthétisées par Sébastien Dreyfuss (dans l'équipe du Dr. Nicolas Mézailles à l'Université Paul Sabatier, Toulouse) avec P_4 comme donneur de phosphore, à partir d'un ratio initial P:Ni de 1:3.²⁴ Une fois isolées, ces nanoparticules sont mélangées avec un excès de NaBH_4 afin d'obtenir un ratio B:Ni de 2:1, en présence de LiI/KI. Le dispositif expérimental mis en place est le même que pour les synthèses de borures métalliques (creuset carbone dans un tube quartz, four tubulaire) et le milieu réactionnel est chauffé à 450 °C pendant 1 h 30 avec une montée en température de 10 °C/min. Après refroidissement, les particules obtenues sont lavées au méthanol et séchées sous vide avant d'être stockées en boîte à gants inerte.

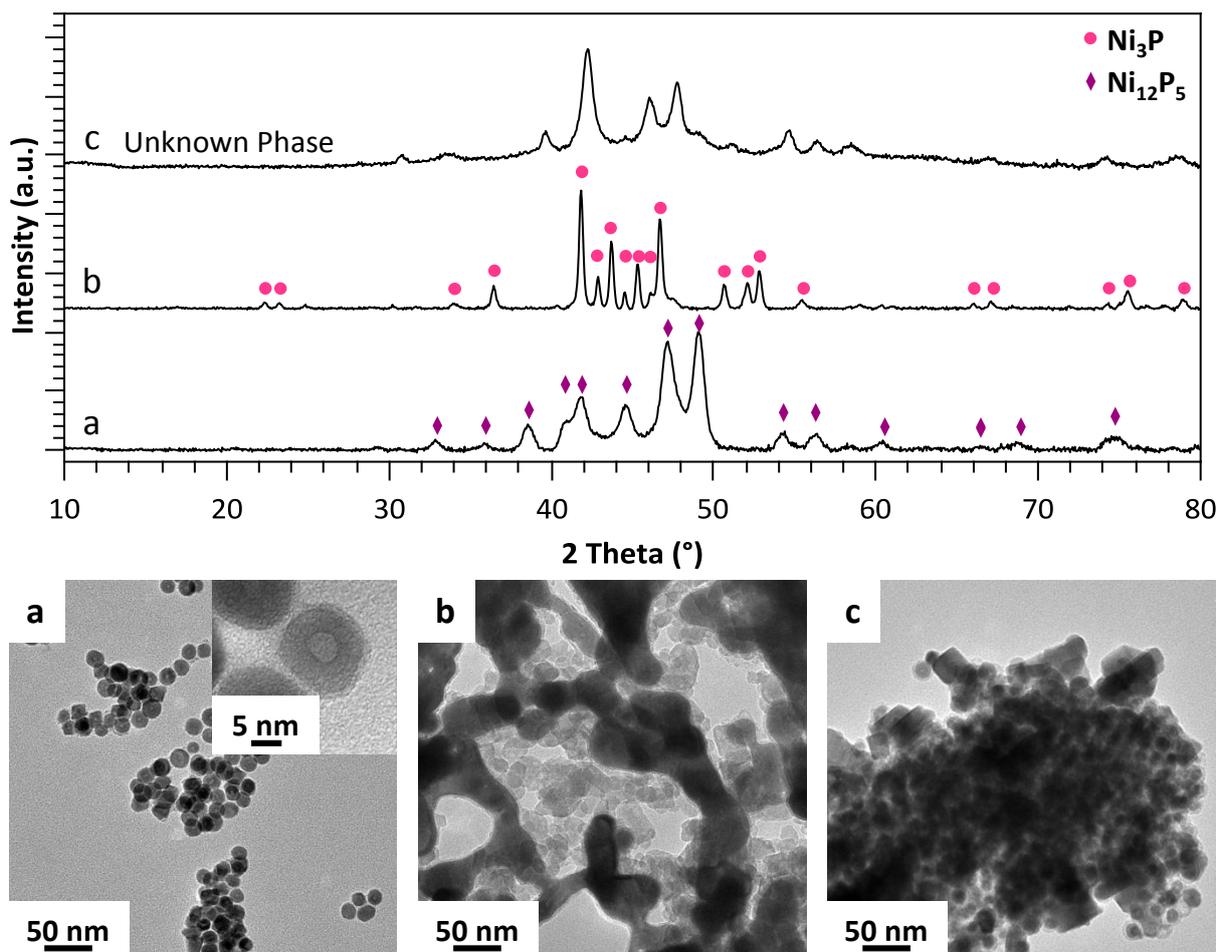


Figure V-62 Diagramme DRX et clichés TEM de : a) nanoparticules de $\text{Ni}_{12}\text{P}_5@Ni$ avant réaction ; b) particules obtenues par traitement thermique à 450 °C pendant 1 h 30 dans LiI/KI ; c) particules obtenues après réaction avec NaBH_4 à 450 °C pendant 1 h 30 dans LiI/KI

Le diffractogramme RX Figure V-62a présente uniquement les réflexions de la phase Ni_{12}P_5 , très proche d'un point de vue stœchiométrique de Ni_2P . Le cliché de microscopie électronique en transmission Figure V-62a indique que les nanoparticules obtenues sont des cœur-coquille d'environ 10-20 nm de diamètre, avec un cœur de 5 nm.²⁴ La taille des domaines de nickel (0) peut expliquer le fait que cette phase n'est pas détectée en DRX. Les tailles moyennes des particules obtenues d'après la relation de Scherrer et les clichés de microscopie sont respectivement de 10 nm et de 16 nm.

Avant de faire réagir ces phosphures de nickel avec NaBH_4 , leur stabilité lors du chauffage en sels fondus (LiI/KI) est préalablement étudiée en l'absence de NaBH_4 . Pour cela les mêmes conditions de chauffage que celles permettant la synthèse de borures sont appliquées, à savoir 450 °C pendant 1 h 30. Le diffractogramme de la poudre noire obtenue (Figure V-62b) indique l'obtention d'une phase de Ni_3P après réaction. La microscopie

électronique à transmission montre qu'un fort changement de morphologie a eu lieu lors de ce traitement thermique et deux types de morphologie sont observés. D'une part des particules de ~60 nm de diamètre moyen, présentant un fort contraste électronique et qui ont commencé à fusionner entre elles. Et d'autre part des nanoparticules plus petites, de diamètre moyen de 17 nm et qui contrastent moins. La taille des cristallites calculée d'après la relation de Scherrer augmente et passe à 32 nm. DRX et TEM indiquent que les nanoparticules initiales fusionnent entre elles lors du traitement thermique.

La réaction menée en présence de NaBH_4 à partir d'un ratio Ni:B de 1:1 donne une poudre noire. Un diffractogramme non indexé d'après les bases de données est obtenu (Figure V-62c). L'annexe Figure A66, représente ce même diffractogramme avec les pics de diffraction de la seule phase cristallographique de borophosphure de nickel actuellement répertoriée, $\text{Ni}_2\text{B}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ (fiche ICDD 04-005-3643). Il n'y a pas de correspondance.

L'étude TEM (Figure V-13) indique également la présence de plusieurs types de nanoparticules : des particules sphériques de 16 nm de diamètre et des particules rectangulaires ayant pour dimensions 32 nm de largeur et 53 nm de longueur en moyenne.

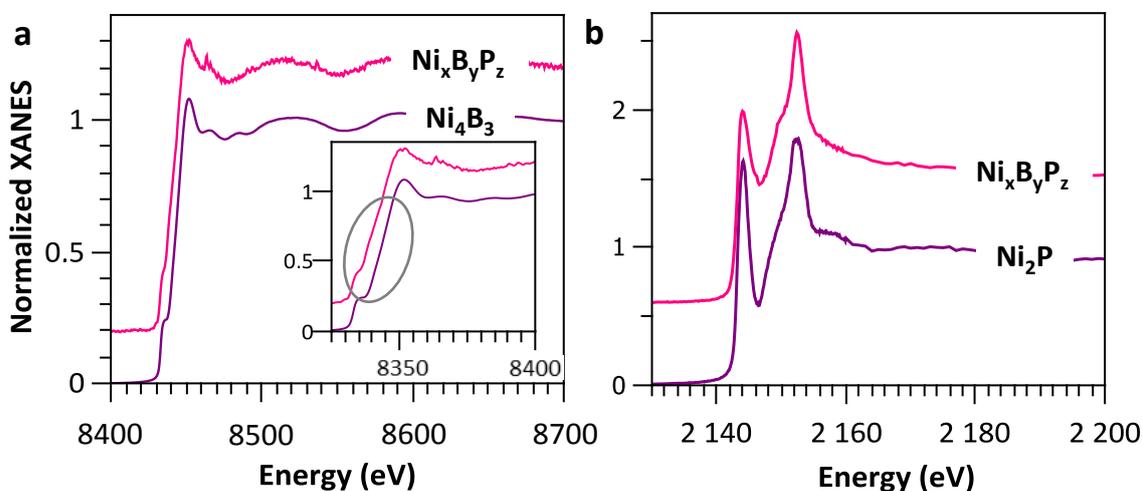


Figure V-63 Spectres XANES des particules obtenues après réaction entre Ni_{12}P_5 et NaBH_4 à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h 30 dans LiI/KI : a) au seuil K du nickel ; b) au seuil K du phosphore

Les spectres XANES de l'échantillon synthétisés à partir de phosphures de nickel et de NaBH_4 en sels fondus ont été acquis aux seuils K du nickel et du phosphore. Le spectre au seuil K du nickel est proche de celui des particules de borure de nickel $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$ obtenues dans le chapitre 2 (Figure V-63a). Les mêmes pics à 8335 eV et 8352 eV sont observés pour les deux composés. Un large pic complémentaire à 8480 eV est observé pour le composé « ternaire » dans la région du seuil. Le spectre de cet échantillon au seuil K du phosphore est

reporté sur la Figure V-63b. Deux pics d'absorption sont identifiés à 2144 eV et 2152 eV. Ces pics sont les mêmes que ceux observés pour les phosphures de nickel synthétisés en sels fondus : le premier correspond à un phosphure, le deuxième à des groupements phosphates.

Le traitement thermique des nanoparticules de $\text{Ni}_{12}\text{P}_5@\text{Ni}$ met en évidence deux phénomènes. Les phosphures de nickel ne se décomposent pas à 450 °C et ne réagissent pas avec les ions apportés par le sel lors de la synthèse, puisque le traitement thermique de ces nanoparticules mène à la formation de particules de Ni_3P , qui est la phase stœchiométrique attendue à partir du ratio P:Ni introduit. La disparition de la structure cœur@coquille indique une mobilité importante des espèces au sein des particules à cette température permettant la cristallisation d'une nouvelle phase. Ce résultat permet d'envisager de faire réagir du bore avec des particules de phosphures de nickel déjà formées. En ajoutant du bore dans le milieu réactionnel, une phase cristallographique est identifiée en DRX mais non indexée pour le moment. Cette phase ne correspond cependant pas à un phosphure ou à un borure de nickel, ni à un mélange plus complexe (composés d'alcalins présents dans le milieu avec du bore, du phosphore ou des espèces oxydées) qui aurait pu être obtenu en cas de réaction avec les sels présents dans le milieu. Les spectres XANES obtenus au seuil K du nickel et K du phosphore confirment que la poudre obtenue possède les caractéristiques à la fois d'un borure de nickel et d'un phosphure. Bien que la microscopie électronique à transmission indique plusieurs morphologies de particules, la DRX quant à elle ne montre pas distinctement une phase borure et une phase phosphure. Tous ces points indiqueraient que le matériau obtenu n'est pas un composite de deux phases distinctes.

Conclusion et perspectives

Une nouvelle voie de synthèse de phosphures de nickel a été développée. Celle-ci consiste en la réaction du phosphore rouge avec un précurseur métallique (NiCl_2 ou des nanoparticules de nickel (0)) dans un mélange de sels inorganiques (LiI/KI). Certains points restent cependant à améliorer, tels que le contrôle de la taille et de la forme des particules obtenues. Pour cela, différentes stratégies sont proposées : réaliser une étape préliminaire d'imprégnation du sel par les nanoparticules de nickel (0) comme c'est le cas pour les borures métalliques, ainsi qu'appliquer une agitation mécanique lors de la réaction. Bien que plusieurs phases cristallines aient été obtenues, seule Ni_2P a été isolée pure. Pour mieux contrôler les phases de phosphures de nickel et afin de les obtenir pures, différents ratios P:Ni devront être testés à différentes températures. Il serait également intéressant de voir l'influence de la taille des nanoparticules de nickel (0) initiales, notamment de taille plus petite, sur les particules finales de phosphure de nickel. L'extension de cette méthode à d'autres métaux est envisagée. Des premiers résultats ont été obtenus lors du stage de Master 2 de Anh Minh Nguyen, qui a pu isoler des particules de phosphures de cuivre.

Afin de mettre au point cette voie de synthèse, une étude de la réactivité du phosphore rouge en sels fondus a été faite. De par les récents travaux décrits dans la littérature⁶ et les observations faites sur les poudres de phosphore rouge traitées thermiquement, la possibilité de synthétiser du phosphore noir par cette méthode semble une piste intéressante à étudier.

Les études *in situ* menées au Synchrotron SOLEIL ont permis de mettre en évidence les phénomènes impliquant les particules de phosphures de nickel lors de la réaction électrochimique d'HER. Cependant les expériences réalisées ont montré que les particules Ni_2P issues des sels fondus sont peu efficaces en tant qu'électrocatalyseurs pour l'HER. La diminution de la taille des particules devrait permettre de meilleures performances de ces matériaux.

Enfin l'ensemble des avancées réalisées sur cette voie de synthèse ont permis de synthétiser un composé plus complexe, encore difficilement identifiables en raison du caractère préliminaire de ces résultats et du peu de phases M-B-P répertoriées à l'heure actuelle. L'étude par XAS de la structure de ce composé laisse présager qu'il s'agit bien à la fois d'une phase ternaire borophosphure possédant à la fois les caractéristiques d'un borure et

d'un phosphore de nickel. Des analyses supplémentaires sont en cours pour mieux identifier ce matériau.

Bibliographie

- (1) Popczun, E. J.; McKone, J. R.; Read, C. G.; Biacchi, A. J.; Wiltrout, A. M.; Lewis, N. S.; Schaak, R. E. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9267–9270.
- (2) Carenco, S.; Portehault, D.; Boissière, C.; Mézailles, N.; Sanchez, C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7981.
- (3) Schlesinger, M. E. The Thermodynamic Properties of Phosphorus and Solid Binary Phosphides. **2002**.
- (4) Winchester, R. a L.; Whitby, M.; Shaffer, M. S. P. Synthesis of Pure Phosphorus Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 3616–3621.
- (5) Küper, G.; Hormes, J.; Sommer, K. In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy at the K-Edge of Red Phosphorus in Polyamide 6,6 during a Thermo-Oxidative Degradation. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1741–1753.
- (6) Nicotra, G.; Politano, A.; Mio, A. M.; Deretzis, I.; Hu, J.; Mao, Z. Q.; Wei, J.; La Magna, A.; Spinella, C. Absorption Edges of Black Phosphorus: A Comparative Analysis. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2016**, *253*, 2509–2514.
- (7) Franke, R. X-Ray Absorption and Photoelectron Spectroscopy Investigation of Binary Nickelphosphides. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1997**, *53*, 933–941.
- (8) Ingall, E. D.; Brandes, J. A.; Diaz, J. M.; De Jonge, M. D.; Paterson, D.; McNulty, I.; Elliott, W. C.; Northrup, P. Phosphorus K-Edge XANES Spectroscopy of Mineral Standards. *J. Synchrotron Radiat.* **2011**, *18*, 189–197.
- (9) Nazi, G. A.; Conell, R. A.; Julien, C. Preparation and Physical Properties of Lithium Phosphide-Lithium Chloride, a Solid Electrolyte for Solid State Lithium Batteries. *Solid States Ionics* **1996**, *86*, 99–105.

- (10) Gamage, S.; Li, Z.; Yakovlev, V. S.; Lewis, C.; Wang, H.; Cronin, S. B.; Abate, Y. Nanoscopy of Black Phosphorus Degradation. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1–6.
- (11) Favron, A.; Gaufrès, E.; Fossard, F.; Phaneuf-L'Heureux, A.-L.; Tang, N. Y.; Lévesque, P. L.; Loiseau, A.; Leonelli, R.; Francoeur, S.; Martel, R. Photooxidation and Quantum Confinement Effects in Exfoliated Black Phosphorus. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 826–832.
- (12) Nilges, T.; Kersting, M.; Pfeifer, T. A Fast Low-Pressure Transport Route to Large Black Phosphorus Single Crystals. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1707–1711.
- (13) Liu, X.; Wood, J. D.; Chen, K. S.; Cho, E.; Hersam, M. C. In Situ Thermal Decomposition of Exfoliated Two-Dimensional Black Phosphorus. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 773–778.
- (14) Lee, M.; Roy, A. K.; Jo, S.; Choi, Y.; Chae, A.; Kim, B.; Park, S. Y.; In, I. Exfoliation of Black Phosphorus in Ionic Liquids. *Nanotechnology* **2017**, *28*, 125603.
- (15) Chiang, R.; Chiang, R. Formation of of Hollow Ni₂P Nanoparticles Based on the Nanoscale Kirkendall Effect. *Inorg.Chem.* **2007**, *46*, 1–8.
- (16) Henkes, A. E.; Schaak, R. E. Trioctylphosphine: A General Phosphorus Source for the Low-Temperature Conversion of Metals into Metal Phosphides. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4234–4242.
- (17) Park, J.; Koo, B.; Yoon, K. Y.; Hwang, Y.; Kang, M.; Park, J. G.; Hyeon, T. Generalized Synthesis of Metal Phosphide Nanorods via Thermal Decomposition of Continuously Delivered Metal-Phosphine Complexes Using a Syringe Pump. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8433–8440.
- (18) Parks, G.; Pease, M.; Burns, a; Layman, K.; Bussell, M.; Wang, X.; Hanson, J.; Rodriguez, J. Characterization and Hydrodesulfurization Properties of Catalysts Derived from Amorphous Metal-Boron Materials. *J. Catal.* **2007**, *246*, 277–292.
- (19) Shi, Y.; Xu, Y.; Zhuo, S.; Zhang, J.; Zhang, B. Ni₂P nanosheets/Ni Foam Composite Electrode for Long-Lived and pH-Tolerable Electrochemical Hydrogen Generation.

- ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2376–2384.
- (20) Li, J.; Ni, Y. H.; Liao, K. M.; Hong, J. M. Hydrothermal Synthesis of Ni₁₂P₅ Hollow Microspheres, Characterization and Photocatalytic Degradation Property. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332*, 231–236.
- (21) Mi, K.; Ni, Y.; Hong, J. Solvent-Controlled Syntheses of Ni₁₂P₅ and Ni₂P Nanocrystals and Photocatalytic Property Comparison. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 1452–1456.
- (22) Wei, J.; Ni, Y.; Xiang, N.; Zhang, Y.; Ma, X. Urchin-like Ni_xP_y Hollow Superstructures: Mild Solvothermal Synthesis and Enhanced Catalytic Performance for the Reduction of 4-Nitrophenol. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 2113.
- (23) Carenco, S.; Resa, I.; Le Goff, X.; Le Floch, P.; Mézailles, N. White Phosphorus as Single Source of “P” in the Synthesis of Nickel Phosphide. *Chem. Commun.* **2008**, 2568–2570.
- (24) Carenco, S.; Le Goff, X. F.; Shi, J.; Roiban, L.; Ersen, O.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Mézailles, N. Magnetic Core-Shell Nanoparticles from Nanoscale-Induced Phase Segregation. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2270–2277.
- (25) Carenco, S.; Hu, Y.; Florea, I.; Ersen, O.; Boissie, C. Metal-Dependent Interplay between Crystallization and Phosphorus Diffusion during the Synthesis of Metal Phosphide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4134–4145.
- (26) Deng, Y.; Zhou, Y.; Yao, Y.; Wang, J. Facile Synthesis of Nanosized Nickel Phosphides with Controllable Phase and Morphology. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 4083.
- (27) Dou, Y. Y.; Li, G. R.; Song, J.; Gao, X. P. Nickel Phosphide-Embedded Graphene as Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1339.
- (28) Liu, J.; Chen, X.; Shao, M.; An, C.; Yu, W.; Qian, Y. Surfactant-Aided Solvothermal Synthesis of Dinickel Phosphide Nanocrystallites Using Red Phosphorus as Starting Materials. *J. Cryst. Growth* **2003**, *252*, 297–301.

- (29) Zhang, S.; Zhang, S.; Song, L.; Wu, X.; Fang, S. Three-Dimensional Interconnected Nickel Phosphide Networks with Hollow Microstructures and Desulfurization Performance. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *53*, 158–162.
- (30) Barry, B. M.; Gillan, E. G.; Mater, R. E. C. Low-Temperature Solvothermal Synthesis of Phosphorus-Rich Transition-Metal Phosphides. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2618–2620.
- (31) Barry, B. M.; Gillan, E. G. A General and Flexible Synthesis of Transition-Metal Polyphosphides via PCl_3 Elimination. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4454–4461.
- (32) You, B.; Jiang, N.; Sheng, M.; Bhushan, M. W.; Sun, Y. Hierarchically Porous Urchin-Like Ni_2P Superstructures Supported on Nickel Foam as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 714–721.
- (33) Pan, Y.; Liu, Y.; Liu, C. Nanostructured Nickel Phosphide Supported on Carbon Nanospheres: Synthesis and Application as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *J. Power Sources* **2015**, *285*, 169–177.
- (34) Oyama, S. T. Novel Catalysts for Advanced Hydroprocessing: Transition Metal Phosphides. *J. Catal.* **2003**, *216*, 343–352.
- (35) Moreau, L. M.; Ha, D.; Zhang, H.; Hovden, R.; Muller, D. A.; Robinson, R. D. Defining Crystalline/Amorphous Phases of Nanoparticles through X - Ray Absorption Spectroscopy and X- ray Di Fraction: The Case of Nickel Phosphide. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2394–2403.
- (36) Shu, Y.; Oyama, S. T. Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Carbon-Supported Transition Metal Phosphides. *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 1517–1532.
- (37) E.J. Popczun, J.R. McKone, C.G. Read, A.J. Biacchi, A.M. Wiltrout, N.S. Lewis, R. E. S. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2624–2629.
- (38) You, B.; Jiang, N.; Sheng, M.; Bhushan, M. W.; Sun, Y. Hierarchically Porous Urchin-Like Ni_2P Superstructures Supported on Nickel Foam as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 714–721.

- (39) Wang, X.; Kolen'Ko, Y. V.; Bao, X. Q.; Kovnir, K.; Liu, L. One-Step Synthesis of Self-Supported Nickel Phosphide Nanosheet Array Cathodes for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Generation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 8188–8192.
- (40) Hansen, M. H.; Stern, L.-A.; Feng, L.; Rossmeisl, J.; Hu, X. Widely Available Active Sites on Ni₂P for Electrochemical Hydrogen Evolution--Insights from First Principles Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 10823–10829.
- (41) Menezes, P. W.; Indra, A.; Das, C.; Walter, C.; Göbel, C.; Gutkin, V.; Schmeißer, D.; Driess, M. Uncovering the Nature of Active Species of Nickel Phosphide Catalysts in High-Performance Electrochemical Overall Water Splitting. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 103–109.
- (42) Moon, J.-S.; Jang, J.-H.; Kim, E.-G.; Chung, Y.-H.; Yoo, S. J.; Lee, Y.-K. The Nature of Active Sites of Ni₂P Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Catal.* **2015**, *326*, 92–99.
- (43) Blanchard, P. E. R.; Grosvenor, A. P.; Cavell, R. G.; Mar, A. Effects of Metal Substitution in Transition-Metal Phosphides (Ni_{1-x}M'_x)₂P (M'=Cr, Fe, Co) Studied by X-Ray Photoelectron and Absorption Spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6015.
- (44) Seo, H. R.; Cho, K. S.; Lee, Y. K. Formation Mechanisms of Ni₂P Nanocrystals Using XANES and EXAFS Spectroscopy. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2011**, *176*, 132–140.
- (45) Li, X.; Sun, Z.; Wang, A.; Wang, Y.; Duan, X.; Chen, Y. XAS Study of Ni₂P/MCM-41 Passivated by O₂/He and H₂S/H₂. *Catal. Commun.* **2014**, *43*, 21–24.
- (46) Sun, Z.; Li, X.; Wang, A.; Wang, Y.; Chen, Y. The Effect of CeO₂ on the Hydrodenitrogenation Performance of Bulk Ni₂P. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 1010–1021.
- (47) Sun, Z.; Li, X.; Wang, A.; Wang, Y.; Chen, Y.; Hu, Y. XAS Study of Ni₂P / MCM-41 Prepared by Hydrogen Plasma Reduction. *Catal. Today* **2013**, *211*, 126–130.
- (48) Wang, W.; Shen, J.; Chen, Y. Hydrogenation of p-Chloronitrobenzene on Ni-P-B Nanoalloy Catalysts. **2006**, 8860–8865.

- (49) Lee, S.; Chen, Y. Effects of Preparation Parameters on the Characteristics of NiP X B Y Nanomaterials. *J. Nanoparticle Res.* **2001**, *3*, 133–139.

Conclusion générale et perspectives

Les principaux objectifs de cette thèse étaient tout d'abord d'améliorer le contrôle de la morphologie et de la taille des nanoparticules de borures métalliques obtenues en sels fondus inorganiques. Dans un second temps, le but était d'étudier la réactivité de surface de ces nanomatériaux afin de déterminer leurs applications potentielles. Enfin, des études préliminaires sur l'extension de cette voie de synthèse en sels fondus aux phosphures métalliques ont été réalisés.

Les premiers travaux ont été consacrés au développement d'une nouvelle synthèse de borures de métalliques en solvants sels fondus inorganiques. Pour cela des nanoparticules déjà formées de métal au degré d'oxydation 0 ont été utilisées et se sont montrées suffisamment réactives pour former les borures correspondants. Pour l'ensemble des borures de nickel synthétisés, une morphologie caractéristique a été observée, à savoir un cœur cristallin de borure métallique, entouré d'une couche amorphe de 2-3 nm d'épaisseur. Les premières analyses ont montré une forte concentration de bore oxydé au sein de cette couche. Le cas des borures de nickel a démontré des avancées significatives par rapport à l'état de l'art. En effet le contrôle de la taille, de la morphologie, de la composition et de la cristallinité sont possibles par modification des paramètres expérimentaux comme la température ou le ratio en réactifs. Une ébauche de mécanisme de formation des borures de nickel en deux étapes a pu être proposée sur la base de ces résultats. Une phase de borure amorphe est tout d'abord formée, avant de cristalliser en la phase désirée à plus haute température. En étudiant d'autres borures métalliques, des différences réactionnelles sont apparues, suggérant que le mécanisme est fortement dépendant du métal utilisé.

Nous nous sommes ensuite consacrés à l'étude de la réactivité de surface de borures de nickel formés par cette nouvelle voie de synthèse. Les analyses par TEM *in situ* et XPS ont permis d'observer de fortes similarités de comportements entre les borures synthétisés à partir de nanoparticules de métal (0) et ceux à partir de sels métalliques dans les travaux antérieurs. En effet en conditions réductrices et pour des températures de 400 °C une dissociation partielle voire totale des borures cristallins a lieu. Ensuite, une étude comparative entre des catalyseurs de borures de cobalt amorphes (synthétisés dans l'eau) et cristallins (synthétisés en sels fondus à partir d'un sel métallique) a été conduite pour la réaction d'hydrodésoxygénation. Le catalyseur amorphe de borure de cobalt a montré une activité catalytique supérieure au cristallin, mais une stabilité meilleure de ce dernier. Un point

important de ce travail a été la mise en évidence des différences de mécanisme réactionnel pour l'hydrodésoxygénation et donc de sélectivité selon le catalyseur utilisé.

Afin d'étendre les applications possibles des borures de nickel obtenus, leurs performances comme électrocatalyseurs pour la réaction de génération de l'hydrogène HER et de l'oxygène OER ont ensuite été déterminées. De fortes différences de réactivité entre les différentes phases de borures (Ni_4B_3 , Ni_3B ou NiB amorphe) ont tout d'abord été mises en évidence, pour une même taille de particules. En raison de l'activité électrocatalytique remarquable de ces nanomatériaux, une étude *in situ* a été réalisée afin de déterminer les changements structuraux se produisant lors des réactions électrochimiques. Cette étude a mis en lumière les phénomènes très différents qui ont lieu au sein du matériau Ni_4B_3 , qui est stable en électrolyte acide pour l'HER mais s'oxyde complètement en électrolyte basique pour l'OER. De plus, ces résultats indiquent que la couche de bore amorphe entourant les nanoparticules cristallines n'empêche pas la réactivité des borures, donc que cette couche est suffisamment perméable pour permettre à l'électrolyte d'avoir accès à la surface des particules de borures.

Afin d'étendre aux phosphures la technique de synthèse développée sur les borures métalliques, des travaux préliminaires ont été menés. L'étude de la réactivité du phosphore rouge en sels fondus a tout d'abord démontré la possibilité de l'utiliser comme source réactive jusqu'à 400 °C. Différentes phases de phosphures de nickel ont ainsi pu être formées, pures ou sous forme de mélanges. Une forte hétérogénéité en taille est cependant observée en microscopie. En raison du fort intérêt des phosphures de nickel en électrocatalyse, des études structurales ont été réalisées par spectroscopie d'absorption des rayons X.

A la suite de ces résultats, plusieurs questions émergent et de nouvelles perspectives de recherches sont ouvertes.

Tout d'abord, à l'échelle nanométrique, la phase de borure de nickel la plus riche en bore (NiB) n'a pu être isolée, même en tant qu'impureté, tandis que cette phase a été observée lors de la synthèse de composés ternaires Ni-Co-B. Ceci confirme bien des différences mécanistiques entre les borures binaires de nickel et ternaires de nickel-cobalt. Des synthèses supplémentaires pour les borures de palladium et de nickel-cobalt sont donc à réaliser pour aller plus loin dans la compréhension (i) de la diffusion du bore dans les nanoparticules

métalliques ; (ii) des phénomènes de cristallisation des borures et (iii) de la stabilité en température des phases obtenues.

Par ailleurs, la sélectivité des catalyseurs de borures de cobalt cristallins pour la réaction d'hydrodésoxygénation est intéressante. Il serait donc pertinent d'étudier le rôle d'un support sur la stabilité et la réactivité des borures cristallins.

Bien que les borures de nickel soient particulièrement performants en tant qu'électrocatalyseurs de l'HER et de l'OER, le rôle du bore et la nature de l'espèce active dans chacune des réactions ne sont pas encore totalement élucidés. Une étude de spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du bore sera réalisée prochainement pour apporter des éléments de réponse à cette question. Il sera aussi nécessaire de coupler cette technique d'analyse de volume à des méthodes d'analyse de surface, primordiales en catalyse.

Le dernier chapitre de ce manuscrit a montré la possibilité d'isoler des phosphures métalliques en sels fondus inorganiques. Des améliorations sont nécessaires pour atteindre l'échelle nanométrique et un bon contrôle de composition des phosphures obtenus. Pour cela, une grande partie des stratégies envisagées sont inspirées des travaux réalisés sur les borures, à savoir : (i) appliquer une agitation mécanique lors de la synthèse ; (ii) réaliser une étape préliminaire d'imprégnation du mélange de sels inorganiques par les nanoparticules métalliques ; (iii) faire varier les ratios initiaux P:Ni. De plus, la synthèse de phosphures en sels fondus inorganiques ouvre la voie à l'obtention de borophosphures métalliques. En effet, les borures et les phosphures de nickel sont formés dans des solvants identiques, à des températures et des temps de réaction très proches. Les premières réactions ont mis en évidence la formation d'une phase non identifiée. Les structures étudiées par XANES ont montré la formation à la fois d'un borure et d'un phosphure. Cependant des caractérisations supplémentaires doivent être fournies pour s'assurer de la formation d'un matériau ternaire de borophosphure de nickel et non d'un mélange de borure et phosphure binaires.

Annexes

I) Données complémentaires

1) Diffraction des Rayons X

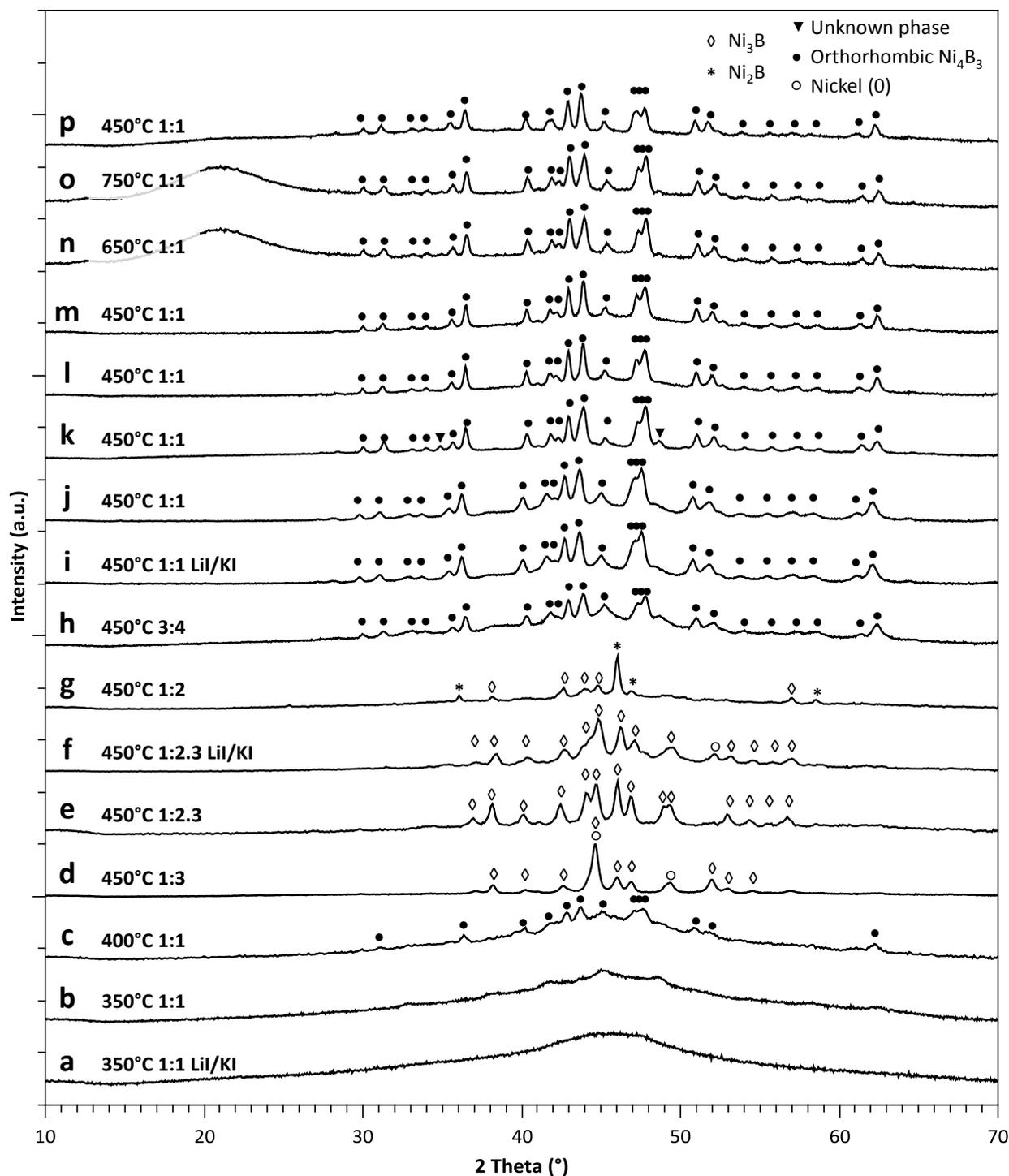


Figure A64 Ensemble des diagrammes DRX ayant servis à tracer les diagrammes de spéciation des borures de nickel à l'échelle nanométrique synthétisés dans LiCl/KCl (sauf si précisé) pendant 1h30.

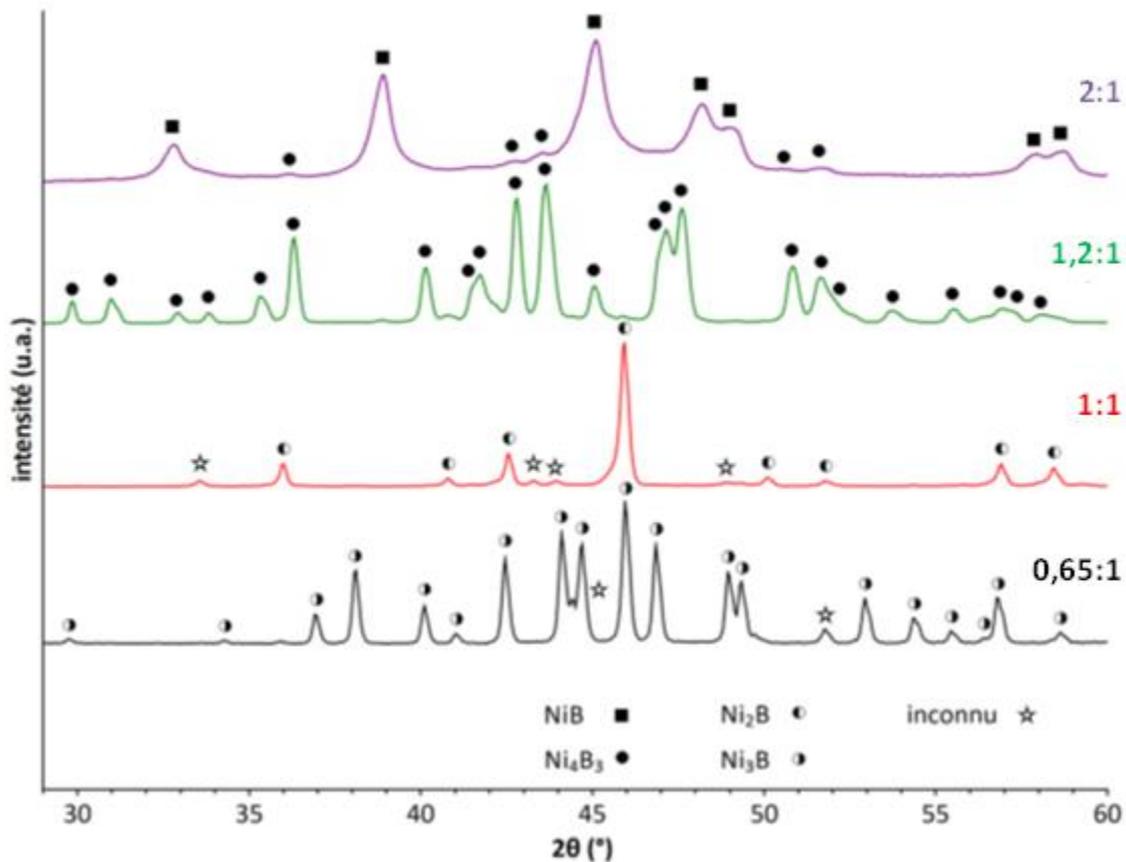


Figure A65 Diagrammes DRX de poudres de borures de nickel obtenues à 750 °C, pour différents rapports molaires B:Ni en précurseurs introduits 2:1 ; 1,2:1 ; 1:1 et 0,65:1. Les réflexions sont indexées selon les fiches ICDD 01-074-1207 pour NiB, 01-073-2551 pour Ni_4B_3 , 04-001-0967 pour Ni_2B et 04-014-0853 pour Ni_3B .¹

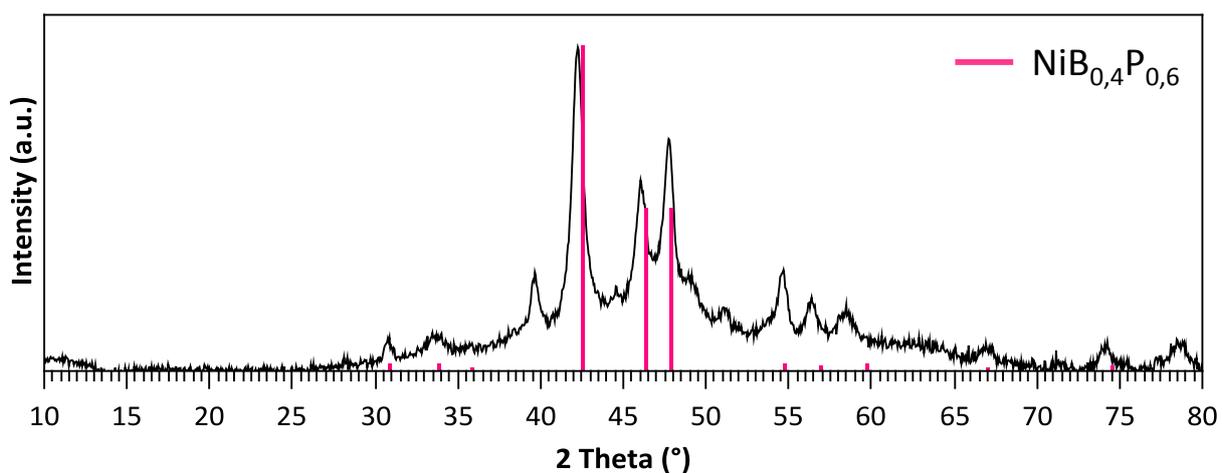


Figure A66 Diagramme DRX de la poudre obtenue après réaction entre des nanoparticules de $\text{Ni}_{12}\text{P}_5@\text{Ni}$ et du NaBH_4 à partir d'un ratio P:Ni de 1:1. La fiche de la phase $\text{NiB}_{0,4}\text{P}_{0,6}$ est représentée en rose (ICDD 04-005-3643).

2) Microscopie Electronique à Transmission

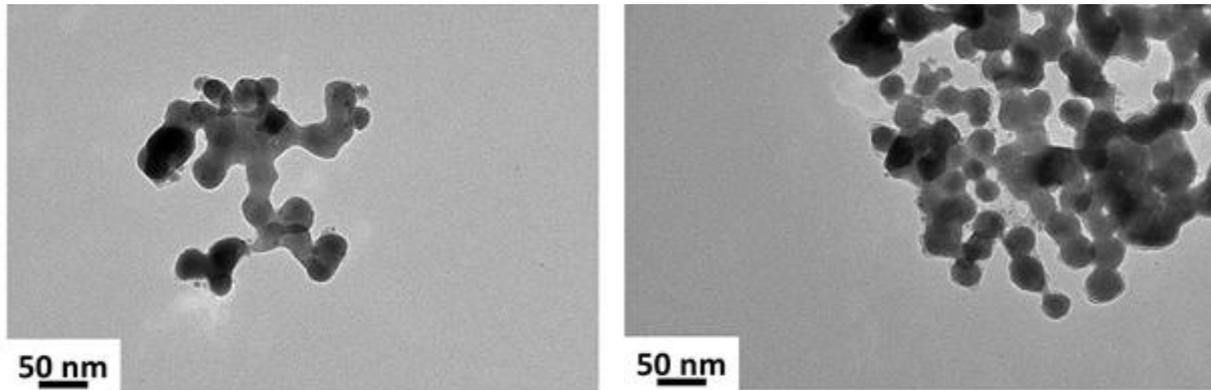


Figure A67 Clichés de TEM de nanoparticules de borures de nickel synthétisées à partir d'un ratio B:Ni = 1:1 à 450°C pendant 1h30 dans les iodures à partir d'une dilution d'un facteur 2 du milieu réactionnel.

3) Quantification des éléments

Tailles des nanoparticules de nickel (0)	Echantillon	Composition (% atomique)				B/Ni	P/Ni
		Nickel	Bore	Phosphore	Potassium		
60 nm	Ni ₄ B ₃	46	44	1	0	0,95	0,02
28 nm	Ni ₃ B	66	15	3	0	0,24	0,05
	Ni ₂ B	51	21	5	0	0,41	0,1
19 nm	Ni ₄ B ₃	42	43	4	<0,5	1,02	0,1
	NiB ₂ amorphe	27	62	2	1 ± 0,1	2,20	0,07

Tableau A9 Composition chimique déterminée par EDX de différents borures de nickel synthétisés en sels fondus à 450 °C pendant 1h30 à partir de nanoparticules de nickel (0) de différentes tailles et de différents ratios B:Ni. **Il est important de noter que des incertitudes importantes sont présentes lors de la quantification du bore par l'EDX.**

4) Spectres d'Absorption des Rayons X

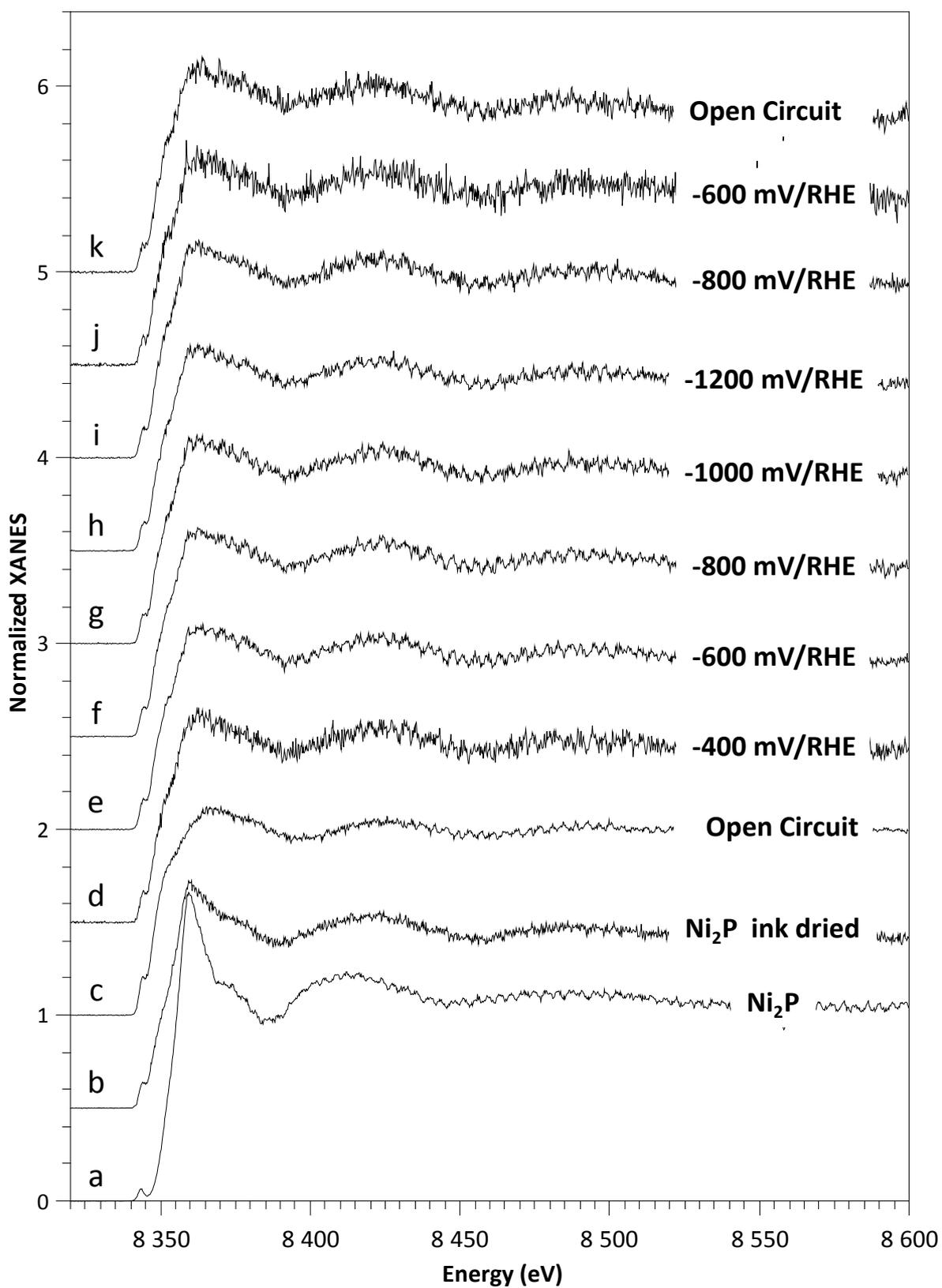


Figure A68 Spectres XAS au seuil K du nickel d'une électrode de particules de Ni_2P tout au long d'un cycle

5) Données des fits d'absorption des rayons X

Dans l'ensemble des fits réalisés, avec une amplitude a fixée à 0,9.

a) Phase NiB amorphe

Shell	R(angström)		N	$\sigma^2(*10^{-3} \text{ \AA}^2)$	R	R-X ²
	Tabulées	EXAFS				
Ni-Ni	2.61510	2.53947	3	0.00601	0.011	1309
Ni-P	2.45820	2.39900	2	0.00415		
Ni-Ni	3.85010	3.89056	2	0.01853		
Ni-B	2.07900	1.99099	2	0.00390		
N-Ni	2.97180	2.84045	3	0.01611		

Tableau A10 Paramètres des premières couches atomiques calculées à partir de la structure répertoriée de Ni₄B₃ 01-073-2551 et évaluée d'après le fit du signal EXAFS.

b) Phase Ni₄B₃

Shell	R(angström)		N	$\sigma^2(*10^{-3} \text{ \AA}^2)$	R	R-X ²
	Tabulées	EXAFS				
Ni-B	2,0790	1,98393	2	0,00419	0,016	3650
Ni-Ni	2,4582	2,38572	2	0,00681		
Ni-Ni	2,9718	2,83087	3	0,01025		
Ni-Ni	2,6151	2,49774	3	0,00748		
Ni-Ni	3,8501	3,78953	2	0,00858		
Ni-Ni	4,1960	4,02369	2	0,01301		

Tableau A11 Paramètres des deux premières couches atomiques calculées à partir de la structure répertoriée de Ni₄B₃ 01-073-2551 et évaluée d'après le fit du signal EXAFS.

b) Phase Ni₃B

Shell	R(angström)		N	$\sigma^2(*10^{-3} \text{ \AA}^2)$	R	R-X ²
	Tabulées	EXAFS				
Ni-Ni	2,4639	2,46896	4	0,0074	0,013	1972
Ni-Ni	2,7363	2,51605	3	0,03218		
Ni-B	2,0629	2,00885	1	0,00147		
Ni-Ni	3,6965	3,86817	3	0,01496		
Ni-Ni	4,038	4,03904	6	0,01562		

Tableau A12 Paramètres des deux premières couches atomiques calculées à partir de la structure répertoriée Ni₃B 00-019-0834 pour Ni₃B et évaluée d'après le fit du signal EXAFS.

b) Phase Ni₂P

Shell	R(angström)		N	$\sigma^2(*10^{-3} \text{ \AA}^2)$	R	R-X ²
	Tabulées	EXAFS				
Ni-Ni	2.2090	2.29699	2	1.67	0.013	543
Ni-P	2.6091	2.62356	4	3.19		
Ni-Ni	3.7038	3.81400	2	4.87		
Ni-P	3..8260	3.82166	4	2.36		

Tableau A13 Paramètres des deux premières couches atomiques calculées à partir de la structure répertoriée Ni₂P 01-074-1385 et évaluée d'après le fit du signal EXAFS.

II) Synthèses des précurseurs métalliques

Toutes les réactions sont réalisées sous atmosphère inerte, d'argon ou d'azote, grâce à l'utilisation d'une boîte à gants inerte (argon) et une rampe de Schlenk (azote pour les synthèses de nanoparticules métalliques, argon pour les synthèses de borures et phosphures). Les solvants et précurseurs moléculaires commerciaux suivants sont utilisés sans traitement de purification supplémentaire : oleylamine (Aldrich, 70%), 1-octadecene (ODE, Aldrich, 90%) trioctylphosphine (Strem, 97%), acétylacétonate de nickel (Ni(acac)₂, Strem, 95%), acétylacétonate de palladium (Pd(acac)₂, Strem, 99%) et (Co₂(CO)₈, Alfa-Aesar 99%).

Toutes les réactions de synthèse des nanoparticules métalliques ont lieu dans un ballon tricol de 100 mL avec un thermocouple positionné dans un insert en verre afin de contrôler la température du milieu réactionnel. L'agitation magnétique est constante durant toute la durée de la synthèse. Le chauffage est réalisé à l'aide d'un chauffe-ballon dont la rampe de montée en température est rapide et reproductible.

1) Synthèses de nanoparticules de nickel (0).²

Synthèse de nanoparticules de 28 nm de diamètre moyen : 7,80 mmol de Ni(acac)₂ (2,00 g, 1 équivalent) sont ajoutées à 78,0 mmol d'oleylamine (20,8 g, 10 équivalents) et à 6,24 mmol de TOP (2,30 g, 0,8 équivalents). Le mélange est dégazé 3 fois à 100 °C et chauffé à 220 °C pendant 2 h. Après 2 h le chauffage est arrêté et la solution est laissée à refroidir à température ambiante. 5 mL de THF et 20 mL d'acétone sont ajoutés au mélange qui est ensuite centrifugé (4000 rpm pendant 30 min). Trois cycles de lavage sont ensuite répétés en

ajoutant 5 mL de THF et 40 mL d'acétone. Le précipité est ensuite séché à l'aide d'un flux d'azote et stocké en boîte à gants inerte.

La taille des nanoparticules de nickel (0) peut être contrôlée par la quantité de TOP introduite dans le milieu réactionnel. Les quantités de TOP nécessaires pour obtenir des nanoparticules de nickel (0) de diamètre moyen de 17, 28 et 58 nm sont données dans le tableau suivant.

Diamètre des nanoparticules de nickel (0)	n (mmol)	m (mg)	équivalent	V (mL)
17 nm	31,20	11,6	4	14
28 nm	6,24	3,7	0,8	4,4
58 nm	5,56	0,44	0,15	0,53

Tableau A14 Tableau récapitulatif des quantités de TOP à introduire dans le milieu réactionnel afin de contrôler la taille des nanoparticules de nickel (0).

2) Synthèse de nanoparticules de palladium (0).³

Un mélange d'oleylamine (8 équivalents, 7,88 mmol, 210 mg) et de 1-octadécène (40 mL) est introduit dans un ballon et dégazé 3 fois par cycle de vide-argon. Le précurseur de palladium, l'acétylacétonate de palladium Pd(acac)₂ (1 équivalent, 0.985 mmol, 300 mg) est ensuite ajouté à la solution. Le mélange est chauffé à 180 °C pendant 2 h. Après chauffage, la solution est refroidie à température ambiante. La solution est centrifugée après redispersion dans 5 mL de THF et 30 mL d'acétone. L'étape de lavage est répétée 3 fois. Le précipité est ensuite séché à l'aide d'un flux d'azote et stocké en boîte à gants inerte.

3) Synthèses de nanoparticules de nickel@cobalt.⁴

Les nanoparticules cœur@coquille Ni@Co sont synthétisées par une réaction en deux étapes.

Formation du cœur de nickel: La même procédure que pour la synthèse de nanoparticules de nickel (0) est utilisée. 3,0 mmol de Ni(acac)₂ (770 mg) sont ajoutés à 36,0 mmol d'oleylamine (11,8 mL, 12 équivalents) et à 9 mmol de TOP (4,0 mL, 3 équivalents). Le mélange est dégazé à 100 °C et chauffé à 220 °C pendant 2 h. Après 2 h le

chauffage est arrêté et la solution est laissée à refroidir à température ambiante. Les nanoparticules de nickel (0) en solution sont utilisées lors de la deuxième étape de la réaction, une fois que le mélange est à température ambiante.

Formation de la coquille de cobalt : 1,5 mmol de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (530 mg, 0.5 équivalents) sont ajoutés au mélange colloïdal précédent. La solution est chauffée à 120 °C pendant 10min puis la température est augmentée manuellement, jusqu'à atteindre un palier de 180 °C pendant 1 h. Après réaction la solution est laissée à refroidir à température ambiante et les nanoparticules sont collectées à l'aide d'un aimant. Elles sont ensuite lavées 4 fois par redispersion dans 5 mL de toluène et 40 mL d'acétone. Les nanoparticules sont enfin séchées à l'aide d'un flux d'azote et en boîte à gants inerte.

III) Synthèses en sels fondus

Toutes les réactions sont réalisées sous atmosphère d'azote pour préparer les mélanges par imprégnation, puis sous atmosphère d'argon pour la synthèse des borures (l'argon évite la formation de nitrure de bore par réaction à environ 400 °C entre les espèces du bore et le diazote), grâce à l'utilisation d'une boîte à gants inerte et de rampes de Schlenk. Les sels inorganiques et les précurseurs moléculaires commerciaux utilisés dans cette partie sont les suivants : LiCl et KCl (99 %) de chez Alfa Aesar, LiI (99 %), KI (99 %) et NaBH_4 (98 %), de qualité «ultra dry» chez Alfa Aesar. Les nanoparticules métalliques synthétisées dans la partie précédente de ce chapitre sont stockées en boîtes à gants inerte pour être utilisées en tant que précurseurs métalliques.

1) Synthèses de nanoparticules de borures de nickel

a) Mode opératoire standard

Préparation des sels : Le mélange de sels à la composition de l'eutectique LiI/KI (58/42 mass.) est tout d'abord préparé en boîte à gants en pesant 2,1g de KI et 2,9g de LiI. Les sels inorganiques sont ensuite placés dans un bol de broyage puis broyés 2 min à 20 Hz à

l'aide d'un broyeur à bille MM 400 (Retsch). Une fois broyé, le mélange eutectique est récupéré en boîte à gants et placé dans un tube de Schenk.

Etape d'imprégnation : Parallèlement la quantité désirée de nanoparticules de métal (0), à avoir 100 mg de nickel, 20 mg de palladium et 50 mg de nickel@cobalt, est pesée en boîte à gants et placée dans un tube similaire au précédent, qui est connecté à une rampe sous azote. Un flux d'azote important est imposé et un volume de toluène identique à celui des sels est ajouté aux nanoparticules de métal (0). 3 cycles de vide-azote sont réalisés, le mélange de toluène et de nanoparticules est alors placé au bain à ultrasons 30 min afin d'obtenir une suspension homogène. Un flux d'azote important est alors imposé, le sel est ajouté rapidement à la suspension de nanoparticules de nickel (0). Le récipient est immédiatement fermé et placé sous vide dans un bain thermostaté à 50 °C pendant 3 h afin d'évaporer la totalité du toluène. Une fois le solvant organique évaporé, une poudre grise est récupérée en boîte à gants.

Ajout de NaBH₄ au mélange : La quantité voulue de NaBH₄ est pesée puis ajoutée au mélange dans un bol de broyage puis broyés 2 min à 20 Hz à l'aide du broyeur à bille. Les conditions de broyage sont sciemment choisies de façon à éviter toute activation mécanique des réactions chimiques.

Réaction du NaBH₄ avec les nanoparticules métalliques : Le mélange de poudres ainsi obtenu est transféré dans un creuset en carbone vitreux. Le contenant est enfin introduit dans un tube en quartz adaptable à une rampe d'argon. Le chauffage est assuré par un four tubulaire vertical connecté à un contrôleur de température (Eurotherm ou Nabertherm). Deux couples four-contrôleurs ont été utilisés au cours de la thèse. Nous avons calibrés les températures tous les 100 °C entre 300 °C et 900 °C. Les températures renseignées sont celles effectivement atteintes dans le creuset. Le haut du four tubulaire est bouché avec de la laine de quartz. Pour chaque réaction, la rampe de température, le temps et la température du palier sont renseignés dans les Tableau A15 à A12. À partir du début de la fusion du solvant de sels inorganiques, une agitation est assurée par une baguette en graphite qui plonge dans le milieu réactionnel. La rotation de la baguette est effectuée à 100 rpm environ. En fin de palier, la baguette permettant l'agitation est retirée à partir de 450 °C. Le montage est ensuite laissé à refroidir naturellement jusqu'à 100 °C puis le tube est sorti du four et laissé à refroidir naturellement jusqu'à température ambiante.

Lavage des nanoparticules : Une fois refroidi, le tube est ouvert et le bloc de sel contenant les nanoparticules de borures métalliques est dissout à l'aide de méthanol. La suspension est centrifugée à 21 000 rpm pendant 30 min à 15 °C. Le précipité est de nouveau lavé trois fois au méthanol par des cycles de dissolution-centrifugation. Une fois lavé, le précipité est placé sous cloche à vide connecté à une rampe et laissé sécher sous vide pendant 2 h à 60 °C. La poudre noire est récupérée sous argon et stockée en boîte à gants.

b) A partir d'un mélange LiI/KI non imprégné

Le même dispositif expérimental que celui précédent décrit est utilisé. La seule différence réside en l'absence de l'étape d'imprégnation lors de ce processus.

Le mélange de sels à la composition de l'eutectique LiI/KI (58/42 m%) est tout d'abord préparé en boîte à gants en pesant 2,1g de KI et 2,9g de LiI. 100 mg de nanoparticules de nickel (0) et la quantité désirée de NaBH₄ (Tableau A15 à Tableau A19) sont pesés puis ajoutées au mélange dans un bol de broyage puis broyés 2 min à 20 Hz à l'aide du broyeur à bille. La suite du protocole expérimental est alors identique à la partie précédente II-1-a.

c) A partir d'un mélange LiCl/KCl

Lors de l'utilisation du mélange de sels LiCl/KCl, la préparation du solvant ainsi que l'étape de lavage et de séchage diffèrent du mode opératoire décrit dans la partie II-1-a.

Le solvant LiCl/KCl (45/55 m.) est préparé à partir de poudres LiCl et KCl (99 %, Alfa Aesar). Elles sont préalablement mélangées selon la composition eutectique, puis le mélange est broyé, séché sous vide à 200 °C pendant 96 h, enfin stocké sous atmosphère inerte en boîte à gants. 100 mg de nanoparticules de nickel (0) et la quantité désirée de NaBH₄ (Tableau A15 à Tableau A19) sont pesés puis ajoutées à 5 g de mélange de sels LiCl/KCl dans un bol de broyage puis broyés 2 min à 20 Hz à l'aide du broyeur à bille. Le mélange de poudres ainsi obtenu est transféré dans un creuset en carbone vitreux. Le contenant est enfin introduit dans un tube en quartz adaptable à une rampe d'argon. Le chauffage est assuré par un four tubulaire vertical connecté à un contrôleur de température (Eurotherm ou Nabertherm). Le haut du four tubulaire est bouché avec de la laine de quartz. À partir du début de la fusion du solvant de sels inorganiques, une agitation est assurée par une baguette en graphite qui plonge dans le milieu réactionnel. La rotation de la baguette est

effectuée à 100 rpm environ. En fin de palier, la baguette permettant l'agitation est retirée à partir de 450 °C. Le montage est ensuite laissé à refroidir naturellement jusqu'à 100 °C puis le tube est sorti du four et laissé à refroidir naturellement jusqu'à température ambiante. **Une fois refroidi, le tube est ouvert et le bloc de sel contenant les nanoparticules de borures métalliques est dissout à l'aide d'eau MilliQ. La solution est centrifugée à 26 000 rpm pendant 20 min à 15 °C. Le précipité récupéré est de nouveau lavé trois fois à l'eau par des cycles de dissolution-centrifugation. Une fois lavé, le précité est placé dans une étuve à vide connectée à une rampe et laissé séché sous vide une nuit (12 h) à 60 °C. La poudre noire récupérée est ensuite placée sous argon et stockée en boîte à gants.**

d) Récapitulatifs des synthèses effectuées

B:Ni	m(Li/KI) (g)	Température (°)	Rampe (°C/min)	Palier
1:1	5	450	10	1h30
1:2.3	5	450	10	1h30
2:1	5	400	10	1h30

Tableau A15 Synthèses de borures de nickel dans LiI/KI préalablement imprégné par les nanoparticules de nickel (0) (45/55 mass.)

B:Ni	m(Li/LiI) (g)	Température	Rampe	Palier
1:2.3	5	450	10	1h30
1:1	5	350	10	1h30
1:1	5	350	10	4h30
1:1	5	450	10	1h30
1:1	10	450	10	1h30
1:1	5	450	10	1h30
1:1	10	450	10	1h30
10:1	5	750	20	1h30
10:1	5	750	5	1h30

Tableau A16 Synthèses de borures de nickel dans LiI/KI (45/55 mass.) sans imprégnation

B:Ni	m(LiCl/KCl) (g)	Température	Rampe	Palier
1:3	5	450	10	1h30
1:2.3	5	450	10	1h30
1:2	5	450	10	1h30
3:4	5	450	10	1h30
1:1	5	400	10	1h30
1:1	5	450	10	1h30
2:1	5	450	10	1h30
4:1	5	450	10	1h30
10:1	5	450	10	1h30

Tableau A17 Synthèses de borures de nickel dans LiCl/KCl (45/55 mass) sans imprégnation

B:Ni	m(LiCl/KCl) (g)	Température	Rampe	Palier
1:1	5	350	10	1h30
1:1	5	400	10	1h30
1:1	5	450	10	1h30

Tableau A18 Synthèses de borures de palladium dans LiI/KI (58/42 mass.) préalablement imprégné par des nanoparticules de palladium (0).

B:Ni	m(LiCl/KCl) (g)	Température	Rampe	Palier
4:1	5	450	10	1h30

Tableau A19 Synthèses de borures de nickel-cobalt dans LiI/KI (58/42 mass.) préalablement imprégné par des nanoparticules métalliques Ni@Co

2) Synthèses de nanoparticules de phosphures de nickel

a) En creuset en carbone vitreux

Le solvant LiCl/KCl (45/55 m.) est préparé à partir de poudres LiCl et KCl (99 %, Alfa Aesar). Elles sont préalablement mélangées selon la composition eutectique, puis le mélange est broyé, séché sous vide à 200 °C pendant 96 h, enfin stocké sous atmosphère inerte en boîte à gants. La 50 mg de nanoparticules de nickel (0) et la quantité souhaitée de phosphore rouge (Tableau A20) sont pesés puis ajoutées à 5 g de mélange de sels LiCl/KCl dans un bol de broyage puis broyés 2 min à 20 Hz à l'aide du broyeur à bille. Le mélange de poudres ainsi obtenu est transféré dans un creuset en graphite vitreux. Le contenant est enfin

introduit dans un tube en quartz adaptable à une rampe d'argon. Le chauffage est assuré par un four tubulaire vertical connecté à un contrôleur de température (Eurotherm ou Nabertherm). Le haut du four tubulaire est bouché avec de la laine de quartz.. La rotation de la baguette est effectuée à 100 rpm environ. En fin de palier, le montage est laissé à refroidir naturellement jusqu'à 100 °C puis le tube est sorti du four et laissé à refroidir naturellement jusqu'à température ambiante. Une fois refroidi, le tube est ouvert et placé en boîte à gants et le bloc de sel contenant les nanoparticules de borures métalliques est récupéré à l'aide d'une spatule. La poudre récupérée est ensuite lavée dans de l'eau MilliQ. La solution est centrifugée à 26 000 rpm pendant 20 min à 15 °C. Le précipité est de nouveau lavé trois fois à l'eau par des cycles de dissolution-centrifugation. A la fin de chaque centrifugation, les eaux de rinçages sont versées dans une bouteille contenant de l'eau de javel diluée, afin d'éliminer toute trace de phosphore blanc. Une fois lavé, le précipité est placé dans une étuve à vide connectée à une rampe et séché sous vide une nuit (12 h) à 60 °C. La poudre noire est récupérée sous argon et stockée en boîte à gants. Concernant la verrerie utilisée, une fois sortie de la boîte à gants, une quantité importante d'eau de javel diluée est introduite. La verrerie est laissée à trempé durant une nuit avant d'éliminer l'eau de Javel.

P:Ni	m(LiCl/KCl) (g)	Température (°C)	Rampe (°C/min)	Palier
1:0	5	500	10	15 min
1:1	5	410	10	20 min
1:1	5	420	10	45 min

Tableau A20 Traitement thermique de phosphore rouge en présence ou non de nanoparticules de nickel (0) dans LiCl/KCl (45/55 mass.), sans procédure d'imprégnation.

b) En ballon

Le mélange de sels inorganiques à la composition de l'eutectique, LiCl/KCl (45/55 mass.) ou LiI/KI (52/48 mass.) est tout d'abord pesée en boîte à gants (Tableau A21), elle est généralement comprise entre 7,5 et 10 g de sels selon le mélange utilisé. A ce mélange de sels sont ajoutées 50 mg de nanoparticules de nickel (0) et la quantité souhaitée de phosphore rouge (Tableau A21). Une fois pesées, les poudres sont placées dans un bol de broyage puis broyées 2 min à 20 Hz à l'aide du broyeur à bille. Le mélange de poudres ainsi obtenu est transféré dans un ballon en verre borosilicaté de 50 mL, fermé par deux bouchons à rodaviss

en verre et un insert en verre servant à introduire la sonde de température tout en la protégeant du milieu réactionnel. Le ballon est ensuite placé sur une rampe Schlenk et connecté à un réfrigérant à eau lui-même branché à une arrivée d'azote. Un chauffe-ballon est ensuite placé sous le ballon. Une fois le montage terminé, une boucle d'eau froide est mise en circulation dans le réfrigérant. Aucune agitation (ni mécanique ni avec un barreau aimanté) n'est appliquée lors de la réaction. La montée en température est ensuite imposée manuellement, afin d'obtenir une rampe d'environ 5 °C/min jusqu'à atteindre le palier souhaité. En fin de palier, le montage est laissé à refroidir naturellement jusqu'à température ambiante. Une fois refroidi, le ballon est soigneusement entrouvert, tandis qu'un flux d'azote est toujours important le long du réfrigérant. Le solvant de lavage est alors introduit et le ballon est fermé à l'aide d'un bouchon à rodaviss. Le bloc de sel contenant les nanoparticules de borures métalliques est dissout à l'aide du solvant adéquat (eau MilliQ ou méthanol non dégazés). La solution est ensuite centrifugée à 21 000 rpm pendant 20 min à 15 °C. Le précipité récupéré est de nouveau lavé trois fois par des cycles de dissolution-centrifugation. L'ensemble des solutions de lavage sont récupérées et de l'eau de Javel est ajouté afin d'éliminer toute trace de phosphore blanc. Une fois lavé, le précipité est placé dans une cloche à vide connectée à une rampe et séché sous vide à 60 °C pendant une nuit pour les échantillons lavés à l'eau et durant 2 h pour ceux lavés au méthanol. La poudre récupérée est ensuite placée sous argon et stockée en boîte à gants. A la fin des expériences la verrerie est rincée à l'eau de Javel avant d'être laissé à trempée pour la nuit (au moins 6 h). Une fois ce temps écoulé, les pièces sont rincées à l'eau puis nettoyées de manière conventionnelle.

P:Ni (molaire)	Mélange de sels	Masses de sels (g)	Température (°C)	Rampe (°C/min)	Palier
1:0	LiCl/KCl	10	300	5	3 h
1:0	LiI/KI	10	380	5	2 h
1:0	LiI/KI	10	380	5	4 h
1:2	LiI/KI	10	300	5	3 h
1:2	LiI/KI	10	380	5	2 h 30
1:2	LiCl/KCl	7,5	380	5	3 h

Tableau A21 Traitement thermique de phosphore rouge en présence ou non de nanoparticules de nickel (0) dans différents mélanges de sels inorganiques à la composition de l'eutectique.

3) Synthèses de nanoparticules de borophosphures de nickel

Des nanoparticules cœur@coquille de $\text{Ni}_{12}\text{P}_5@Ni$ ont été synthétisées par S. Dreyfuss au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée à Toulouse. Le ratio initial Ni :P introduit lors de la réaction est de 3:1.⁴

100 mg de nanoparticules de $\text{Ni}_{12}\text{P}_5@Ni$ et 64,6 mg de NaBH_4 sont pesés. Le tout est ajouté à 5 g de mélange de sels LiI/KI dans un bol de broyage puis le mélange est broyé pendant 2 min à 20 Hz à l'aide du broyeur à bille. Le mélange de poudres ainsi obtenu est transféré dans un creuset en carbone vitreux. Le contenant est enfin introduit dans un tube en quartz adaptable à une rampe d'argon. Le chauffage est assuré par un four tubulaire vertical connecté à un contrôleur de température (Eurotherm ou Nabertherm). Le haut du four tubulaire est bouché avec de la laine de quartz. Le mélange réactionnel est ainsi mis à chauffer à 450 °C pendant 1 h 30. À partir du début de la fusion du solvant de sels inorganiques, une agitation est assurée par une baguette en graphite qui plonge dans le milieu réactionnel. La rotation de la baguette est effectuée à 100 rpm environ. En fin de palier, la baguette permettant l'agitation est retirée à partir de 450 °C. Le montage est ensuite laissé à refroidir naturellement jusqu'à 100 °C puis le tube est sorti du four et laissé à refroidir naturellement jusqu'à température ambiante. Une fois refroidi, le tube est ouvert et le bloc de sels contenant les nanoparticules de borures métalliques est dissout à l'aide de méthanol. La solution est centrifugée à 21 000 rpm pendant 25 min à 15 °C. Le précipité est de nouveau lavé trois fois par des cycles de dissolution-centrifugation. Une fois lavé, le précipité est placé dans une cloche à vide connectée à une rampe et séché pendant 2 h à 60 °C. La poudre noire récupérée est ensuite placée sous argon et stockée en boîte à gants.

IV) Techniques de caractérisation

1) Diffraction des Rayons X

a) Acquisition des données

L'acquisition des diagrammes de poudre est menée sur un diffractomètre à poudre D8 Advance (Bruker) en mode réflexion à la longueur d'émission $K\alpha$ du cuivre ($K\alpha_1=1.5406 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 1.5443 \text{ \AA}$), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. Dans le cas général, l'intensité des rayons X (unité arbitraire sur les diagrammes) est mesurée pour l'angle 2θ dans l'intervalle $[10^\circ-80^\circ]$, par pas de $0,05^\circ$, avec un temps d'acquisition de 2 s par pas. Sauf spécification contraire, les diagrammes comparés sur une même figure sont acquis avec un même temps d'acquisition. Des phénomènes de fluorescence X apparaissent avec les échantillons contenant du nickel ou du cobalt induisant une ligne de fond linéairement croissante. Les paramètres généraux du détecteur sont modifiés pour limiter cet effet : la fenêtre de discrimination (« slits ») usuellement fixée à $[0,11 \text{ V}-0,25\text{V}]$ est réduite à $[0,19-0,25 \text{ V}]$.

Pour les poudres sensibles à l'air, un porte-échantillon muni d'un dôme protecteur transparent aux rayons X. Il apporte une contribution au fond de diffusion sous forme d'un signal large entre 15° et 25° (Figure 7-1).

Les diagrammes obtenus sont indexés sur le logiciel Eva (Bruker) grâce à la base de données pdf 4+ 2012.

b) Détermination de la taille apparente des cristallites

La taille apparente des domaines cristallins ϵ_{hkl} est calculée par la formule de Scherrer. Elle prend en compte l'élargissement de la réflexion (hkl) due à la taille réduite des cristallites :

$$\beta = \beta_{cris} = \frac{\lambda}{\epsilon \cos\theta}$$

où β est la largeur intégrale du pic, λ est la longueur d'onde de la source de rayons X et θ l'angle d'incidence du faisceau.

Pour le calcul des largeurs intégrales, chaque raie est ajustée par une fonction pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une lorentzienne) à l'aide du logiciel WinPLOTR (FullProfSuite).

2) Microscopie électronique à transmission

Les analyses par TEM sont effectuées sur un appareil FEI 120 kV. Les échantillons sont préparés par évaporation d'une goutte de suspension diluée dans l'éthanol sur une grille de cuivre sur laquelle a été déposé un film de carbone. Afin de limiter l'oxydation des poudres les échantillons sont préparés 1h avant d'être étudié au microscope.

3) Analyses élémentaires par Énergies dispersives en rayons X

Les analyses EDX sont réalisées à l'aide d'un appareil SEM S-3400N (Hitachi) équipé d'un détecteur EDX (Oxford). La tension d'accélération est fixée à 10 kV. Les raies K du titane servent à calibrer les données EDX afin d'obtenir une évaluation semi-quantitative de la composition de l'échantillon. Cette composition est une moyenne de l'analyse de trois régions distinctes de l'échantillon, avec une fenêtre d'environ $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Les données ont été analysées à l'aide du logiciel INCA (Oxford). Les poudres sont déposées sur un support adhésif de carbone conducteur et recouvertes d'une couche d'environ 20 nm d'épaisseur de carbone par évaporation-dépôt. Une référence sans poudre est préparée par évaporation-dépôt de 20 nm de carbone sur un adhésif. Pour l'analyse quantitative, le signal du carbone est soustrait ainsi que la contribution de l'oxygène détecté sur la référence (proportion atomique O/C = 0,20).

V) Electrocatalyse

1) Préparation et dépôt des encres catalytiques

Une encre catalytique constituée des particules d'intérêt (électrocatalyseur), de noir de carbone et de Nafion[®] est préparée au préalable. Une solution contenant 750 mg d'eau, 250 mg d'isopropanol et 60 mg de Nafion[®] à 5% en masse dans des alcools aliphatiques (fourni par Sigma Aldrich) est d'abord préparée. 5 mg de poudre de catalyseur sont alors pesés puis ajoutés à la solution précédente. La suspension est homogénéisée sous ultrasons pendant 1 à 2 h. 4 μL de cette solution sont ensuite déposés par drop-casting sur un disque de carbone

vitreux, dont la surface géométrique est de $0,071 \text{ cm}^2$, puis séchés sous une atmosphère d'azote. Cet embout est préalablement nettoyé au disque abrasif, en présence d'alumine ($0,3 \mu\text{m}$).

2) Montage électrochimique utilisé dans le Chapitre 4

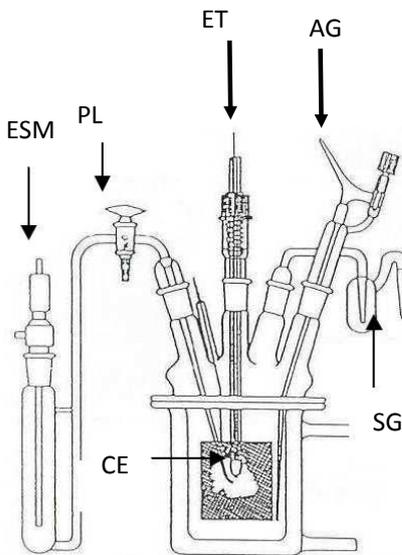


Figure A69 Schéma de la cellule électrochimique utilisée en voltammétrie.

La cellule est munie d'un couvercle portant cinq encoches (figure 9) permettant l'introduction :

- de l'électrode de travail (ET) dont la surface est le siège des réactions électrochimiques étudiées.
- d'un pont de Luggin (PL) permettant la prise de potentiel par l'électrode de référence (électrode au sulfate mercurieux (ESM) dont le potentiel est de $0,64 \text{ V vs. ESH}$ ou bien par l'électrode de référence à hydrogène (ERH) dont le potentiel est de $-0,059 \text{ pH vs. ESH}$ à 25 °C . Cette prise de potentiel se fait alors en évitant toute pollution de la solution électrolytique.
- de la contre-électrode en carbone vitreux (CE) permettant le passage du courant dans le circuit extérieur. Sa surface est choisie pour qu'elle soit très supérieure à la surface de l'électrode de travail, de façon à ne pas limiter le courant mesuré.
- d'une arrivée de gaz (AG) (azote U) par bullage ou léchage.
- d'un barboteur permettant la sortie du gaz (SG)

Toutes les solutions électrolytiques sont préparées en utilisant de l'eau ultra pure MilliQ[®] obtenue à partir de résines Millipore[®]. Les solutions de soude sont obtenues à partir de pastilles de soude fournies par Merck. Le potentiostat utilisé est l'Autolab PGSTAT.

VI) Expériences *In situ*

1) Microscopie électronique *in situ* (IPCMS, Strasbourg)

Les analyses de STEM-HAADF et de TEM *in situ* de l'échantillon de CoB ont été réalisées par Ovidiu Ersen et Simona Moldovan à l'Institut de Physique et Chimie de la Matière de Strasbourg (IPCMS) sur un JEOL 2100 F (200 kV), avec un correcteur d'aberration au niveau de la sonde électronique, résolution en STEM 0.11 nm. Le porte-objet ATMOSPHERE (Protochips) est constitué de 9 puits de diamètre 10 μm fermés par des membranes en Si_3N_4 de 30 et 40 nm d'épaisseur. L'épaisseur de gaz traversée est de 5 μm . L'échantillon est exposé à un flux continu de 0,01 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2) Ligne de lumière LUCIA

La ligne LUCIA (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption) se caractérise par la production d'un microfaisceau dans la gamme d'énergie 0,8-8 keV. Elle est dédiée à des expériences de micro-absorption X (μXAS) et de micro-fluorescence (μXRF) dans le domaine des rayons X dits "tendres". Elle permet d'appliquer ces deux techniques non destructives à la mesure d'échantillons hétérogènes, de réaliser des cartographies élémentaires à l'échelle du spot de photons ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), et de décrire l'environnement local autour de ces éléments.

3) Ligne de lumière GALAXIES

La ligne de lumière GALAXIES (Great beamline for Advanced X-ray Inelastic scattering and Electron Spectroscopy) est dédiée à la diffusion inélastique des rayons X (IXS) et à la photoémission de haute énergie (HAXPES). Ces techniques spectroscopiques sont des sondes puissantes des propriétés électroniques des matériaux. La ligne de lumière est optimisée pour travailler dans le domaine en énergie de 2,3 à 12 keV avec une excellente résolution et un faisceau micro-focalisé ($300 \times 300 \mu\text{m}^2$).

4) Ligne de lumière SAMBA

La ligne de lumière SAMBA (Spectroscopy Applied to Material Based on Absorption) est une ligne d'absorption dans le domaine des rayons X durs. Le schéma optique de la ligne est optimisé pour être très versatile et couvrir l'intervalle de 4,5 - 43keV avec un flux de photons élevé, stabilité et une résolution optimale

Concernant le traitement des données, les logiciels Athena est utilisé pour générer les spectres dans l'espace R (distances interatomiques) et k (espace réciproque) et Artemis pour créer les fits des composées à partir de fichiers CIF (Cristallographic Information Files) des phases référencées.

5) XPS au synchrotron SOLEIL sur la ligne TEMPO B

a) Analyse XPS sous ultra-vide et en pression proche de l'ambiante au synchrotron SOLEIL

Les spectres ont été acquis au synchrotron Soleil sur la ligne Tempo-B. La ligne de NAP-XPS (Jean-Jacques Gallet et Fabrice Bournel, LCP-MR) est muni d'une chambre de catalyse permettant de réaliser des traitements thermiques sous pression jusqu'à 1 bar environ et d'une chambre d'analyse pouvant atteindre 20 mbar environ. Les expériences en température sont réalisées par chauffage laser dans les deux chambres. L'analyseur d'électrons hémisphérique est un appareil Phoibos 150 NAP (SPECS) à deux chambres de pompage différentiel.

Des suspensions de nanoparticules de borures de nickels (30 mg.mL^{-1} environ dans l'éthanol), puis sont déposés sur un substrat de silicium recouvert d'or (50 nm par évaporation-dépôt). Trois couches sont déposées par trempage-retrait à l'aide d'un dip-coater (SolGelWay) sous humidité inférieure à 5 % suivi d'un séchage en étuve à vide (Binder) à 40 °C pendant 1h après chaque dépôt. Les spectres XPS sont calibrés sur le signal de Au4f7/2 fixé à 84,0 eV. Les données XPS sont traitées sur le logiciel CasaXPS.

b) Spectroscopie de structure près du seuil d'absorption X

Les spectres NEXAFS ont été réalisés sur la ligne TEMPO-B du synchrotron SOLEIL. Les mesures sont réalisées en collecte totale d'électrons, c'est-à-dire que l'échantillon est

connecté électriquement et la mesure du courant à différentes énergies du faisceau de rayons X donne le spectre NEXAFS après normalisation. La profondeur d'analyse dans ce mode d'analyse varie en fonction de l'énergie et de l'élément traversé. L'analyse est dite à profondeur intermédiaire dans la mesure où elle est de l'ordre de 50 nm.

Bibliographie

- (1) Gouget, G.; Beaunier, P.; Portehault, D.; Sanchez, C. New Route toward Nanosized Crystalline Metal Borides with Tuneable Stoichiometry and Variable Morphologies. *Faraday Discuss.* **2016**, *191*, 511–525.
- (2) Carenco, S.; Resa, I.; Le Goff, X.; Le Floch, P.; Mézailles, N. White Phosphorus as Single Source of “P” in the Synthesis of Nickel Phosphide. *Chem. Commun.* **2008**, 2568–2570.
- (3) Carenco, S.; Hu, Y.; Florea, I.; Ersen, O.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Mézailles, N. Structural Transitions at the Nanoscale: The Example of Palladium Phosphides Synthesized from White Phosphorus. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 12667–12674.
- (4) Carenco, S.; Le Goff, X. F.; Shi, J.; Roiban, L.; Ersen, O.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Mézailles, N. Magnetic Core-Shell Nanoparticles from Nanoscale-Induced Phase Segregation. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2270–2277.

Résumé :

Ce travail de thèse a pour objet le développement d'une nouvelle voie de synthèse de nanomatériaux métalliques à base d'éléments légers : bore et phosphore. L'intérêt porté à ces composés s'explique par les propriétés variées qu'ils présentent, tels que la supraconductivité, la thermoélectricité ou le stockage d'énergie. Dans le cadre de ce travail, les domaines de la catalyse et de l'électrocatalyse sont explorés. Les borures de différents métaux de transition, en particulier le nickel, le palladium et un composite nickel-cobalt, ont tout d'abord été étudiés. Pour cela une synthèse a été mise au point, reposant sur la réactivité de nanoparticules métalliques avec un précurseur de bore en milieu sels fondus inorganiques. Elle a notamment permis d'obtenir des nanoparticules de borures de nickel avec un bon contrôle de composition, structure, morphologie et taille. Les propriétés de ces nanomatériaux ont par la suite été étudiées en catalyse dans la réaction d'hydrodésoxygénation, et en électrocatalyse dans les réactions de génération d'hydrogène ou d'oxygène à partir de l'eau. Enfin la réactivité du phosphore rouge en milieu sels fondus a été abordée, ouvrant ainsi une nouvelle voie vers l'élaboration de phosphures de métaux de transition.

Mots clés : nanomatériaux, sels fondus, borures métalliques, phosphures métalliques, électrocatalyse, catalyse

Elaboration of metal boride and phosphide nanomaterials: synthesis in molten salts and surface reactivity

Abstract:

This PhD work deals with a novel synthesis of metal boride and metal phosphide nanomaterials. Nanostructures of these solids are subject to an increasing interest due to their exciting properties for various applications fields such as superconductivity, high temperature thermoelectricity, energy conversion and storage. In this work, the catalytic and electrocatalytic properties of these nanomaterials are explored. First of all, borides of various transition metals, such as nickel, palladium or a nickel-cobalt composite are studied. To do so, a new liquid-phase synthesis was developed, based on the reactivity of already formed metal nanoparticles with a boron precursor in inorganic molten salts. This new synthesis allowed a precise control over the nanoparticle morphology, size, composition and crystalline structure. By accessing such nanoscale objects, we were able to investigate their properties and performances, especially in the fields of catalysis with the hydrodeoxygenation reaction and electrocatalysis for the hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction. Finally, the reactivity of red phosphorus in molten salts was addressed, thus paving the way to the extension of this synthetic pathway to metal phosphides.

Keywords : nanomaterials, molten salts, metal borides, metal phosphides, electrocatalysis, catalysis