



HAL
open science

Synthèse et propriétés catalytiques de nanoparticules de platine de formes contrôlées

Laurent Peres

► **To cite this version:**

Laurent Peres. Synthèse et propriétés catalytiques de nanoparticules de platine de formes contrôlées. Chimie théorique et/ou physique. INSA de Toulouse, 2018. Français. NNT : 2018ISAT0002 . tel-02917923

HAL Id: tel-02917923

<https://theses.hal.science/tel-02917923>

Submitted on 20 Aug 2020

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 Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue par :

Laurent Pérès

le mardi 6 mars 2018

Titre :

Synthèse et propriétés catalytiques de nanoparticules de platine de formes contrôlées

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie organométallique de coordination - CO 043

Unité de recherche :

LPCNO (INSA Toulouse, Toulouse)

Directeur/trice(s) de Thèse :

Katerina SOULANTICA, Chargée de Recherche, Toulouse

Jury :

Carmen CLAVER, Professeur, Tarragona (Espagne), rapporteur

Alain ROUCOUX, Professeur, Rennes, rapporteur

Montserrat GOMEZ, Professeur, Toulouse, président du jury

Christophe PETIT, Professeur, Paris, examinateur

Bruno CHAUDRET, Directeur de Recherche, Toulouse, examinateur

Philippe SERP, Professeur, Toulouse, invité

Thomas BLON, Maître de conférences, Toulouse, invité

*"Produire et entretenir :
produire sans s'approprier,
agir sans rien attendre,
guider sans contraindre,
voilà la vertu primordiale."*

Tao-tö king, Lao-tseu

*"Crystals are like people : it is the
defects in them that make them
interesting."*

Sir Charles Franck

Remerciements

Ces trois années et demi de thèse au LPCNO ont été très enrichissantes. La préparation d'un doctorat est une étape difficile mais tellement riche ... Pour celles et ceux qui lisent ces remerciements et qui se lancent ou sont plongés dans leur sujet de thèse, j'ai envie de leur dire de s'accrocher et de croire en eux. De trouver des personnes pour s'entourer qui pourront les soutenir et les aider dans les moments les plus difficiles, un entourage que j'ai eu la chance d'avoir et qui a pu me soutenir ou même me faire rire même dans les passages les plus sombres.

Tout d'abord, je remercie Kat sans qui je n'aurais pu faire cette thèse puisque c'est elle qui m'a choisie. Bien que le quotidien fut compliqué, tu as toujours donné le meilleur de toi-même pour que nous puissions aboutir et que je puisse valoriser mon travail. Pour cela je t'en suis grandement reconnaissant.

De même, un grand merci à Thomas qui m'a suivi au cours de ces années, avec qui j'ai toujours pu discuter et qui m'a beaucoup appris. Trois années de prises de têtes sur un sujet extrêmement difficile et de discussions cristallographie, orientation, épitaxie, diffraction ... Toujours un plaisir de passer discuter dans ton bureau !

La partie catalyse de cette thèse devait être, initialement, un « à côté », un petit plus pour valoriser les nanoparticules produites. Elle représente aujourd'hui presque la moitié de mon mémoire. Merci beaucoup à Philippe et Rosa pour m'avoir accueilli dans leur équipe. Nous avons eu beaucoup de surprises mais j'ai finalement réussi à aboutir à un chapitre honorable, grâce à vous deux ! Je me surprends même à prendre du plaisir en envisageant d'aller plus loin dans ce domaine tellement riche d'un point de vue fondamental ...

Je suis très heureux d'avoir eu la chance de réaliser ma thèse dans l'équipe NCO, où tous les permanents ont de réelles qualités humaines. Merci à Guillaume et Lise-Marie pour leurs conseils précieux, mais aussi à Fabien, Bruno, Céline, Seb et Simon (T) toujours disponibles pour discuter et attentifs à chacun. Un merci spécial à Angélique et Simon (C) pour leurs écoutes, aides et accompagnements, sans qui les manips et caractérisations seraient beaucoup plus compliquées, vous êtes le vrai cœur de cette équipe !

De façon plus générale, je remercie toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer ou côtoyer au cours de ces années, que ce soit dans l'équipe (Justine, Marta, Deliang, Juliàn, Gaëlle, Mathieu, Alexandre, Said, Pierre, Ségolène, Raj, Bilel, Robert, Ben, Ghada, Juan-Ma, Deborah, Julien, Donia ...) ou dans les autres équipes du LPCNO (Julian, Benjamin, Marc, Seb – avec une mention spéciale pour ton humour et ton soutien dans les moments les plus difficiles, Elie, Nico H, Nico Mille, Sun, Romuald, Chiara, Iker ...) ou encore au LCC (Faqiang, Bruno, Nico, Ruben, Camila, Martine, Florence, Jérôme, Idaline, Laurent, Nora ...).

Comme je l'ai dit, je n'aurais jamais pu aboutir sans mon entourage proche, sans leur soutien. Tout d'abord, merci à mes amis (ma deuxième famille que je garderai toujours dans mon cœur) et, parfois aussi, colocataires qui ont partagé mon quotidien : feufeu, vince, tanguy, alaric, pao, théo, camille, daho, ghis, manon, tristan, suhail – compagnon de galères, malou, clém, n'arth ... Et j'en oublie de nombreux, merci à vous tous !!

Evidemment, en premières loges, c'est à ma famille que je dois le plus, à ma sœur, mon père et Nicole, ainsi qu'à ma mère et René. Merci à vous cinq car c'est avant tout grâce à vous que je suis heureux aujourd'hui.

Pour finir, il reste deux personnes qui m'ont le plus accompagné au cours de ces trois années. Tout d'abord, Alex mon coloc, collègue et ami. Mélanger tout ça n'a pas été évident tous les jours mais j'ai beaucoup apprécié arpenter mon chemin de vie à tes côtés. Nous avons pu parcourir un bon bout de route côte à côte, et beaucoup avancer intellectuellement mais aussi émotionnellement. On continuera les sessions confs, avec tanguy bien sûr ! Je garderai toujours un souvenir spécial de nos midis cnrs avec tanguy et malou (mais aussi gaëlle et marta). Merci à toi.

Enfin, ma bien aimée, salomé, avec qui je partage mon intimité et mon cœur, un énorme merci à toi. Je sais que notre couple a beaucoup souffert de ces trois dernières années et des choix que j'ai pu faire mais j'ai confiance en notre histoire. Comme j'ai pu l'écrire, c'est avec toi que j'ai pu me dévoiler, être entièrement. Merci pour tout.

Résumé

La synthèse par voie chimique en solution permet d'obtenir des nanoparticules de caractéristiques structurales bien contrôlées. Elle offre ainsi la possibilité d'exploiter les propriétés spécifiques qui sont associées aux caractéristiques de ces nano-objets (taille, forme, structure cristalline ...), dans des domaines applicatifs très diverses. Parmi eux, la catalyse, a un rôle important à jouer au cœur de la transition écologique/énergétique. En effet, pour de nombreuses réactions, l'utilisation de nanoparticules permet de réduire les quantités de métaux employés. De plus, certains métaux révèlent de nouvelles propriétés à cette échelle. Phénomène de surface, la catalyse implique ainsi de plus en plus l'utilisation de nanocristaux de tailles et formes contrôlées. La littérature démontre qu'il est possible de moduler la sélectivité et l'activité des catalyseurs en fonction de l'orientation cristallographique présentée par les facettes des nanocristaux.

Dans la première partie de cette thèse, des nanoparticules de platine ont été synthétisées en utilisant comme précurseur principal un simple sel de Pt(II). En fonction des paramètres de la réaction, des formes très variées ont été obtenues. Nous avons essayé de comprendre le mécanisme de formation des différentes morphologies de nanoparticules de platine auxquelles nous avons pu accéder : cubes concaves exposant des facettes (110), multipodes exposant un mélange de facettes (111) et (001), ainsi que des cubes exposant des facettes (001).

La deuxième partie vise à étudier l'impact de la forme de nano-objets de platine dans une réaction catalytique modèle. Des cubes concaves et des multipodes ont été testés dans l'hydrogénation d'un aldéhyde α,β -insaturé, le cinnamaldéhyde, réaction modèle permettant de sonder la chimiosélectivité. Des nano-objets libres en solution ainsi que des nano-objets immobilisés sur deux types de supports différents, la silice et le graphène ont été utilisés.

Enfin, l'extension d'une méthode de synthèse de nanocristaux épitaxiés sur films minces, nous a permis de produire, par croissance directe en solution, des nano-objets de platine, cristallographiquement orientés, de morphologies originales (cubes concaves, fils) sur différents types de couches minces, de nature et d'orientations cristallographique spécifiques.

Mots clefs : Platine, nanocristaux, catalyse, contrôle de forme, nanoparticules supportées, hydrogénation, croissance par germes.

Abstract

Solution chemistry allows obtaining nanoparticles with well-controlled structural characteristics. It offers therefore the possibility to exploit the specific properties associated to the nano-objects characteristics (size, shape, crystal phase ...), in diverse applications. Among them, catalysis plays an important role for the ecologic/energetic transition. Indeed, for numerous reactions, the use of nanoparticles allows to reduce the amount of metals employed. Moreover, some metals present new properties at this scale. As a surface phenomenon, catalysis thus implies more and more the use of size and shape controlled nanocrystals. Indeed, literature has shown that it is possible to modulate catalyst activity and selectivity depending on the crystallographic orientation of the nanocrystal facets.

In the first part of this thesis, platinum nanoparticles have been produced using a simple Pt(II) salt as a principal precursor. Depending on the parameters employed, various shapes have been obtained. We have tried to understand the formation mechanism of the different platinum nanoparticle morphologies obtained: concave cubes enclosed by (110) facets, multipods enclosed by a mix of (111) and (100) and cubes enclosed by (100) facets.

The second chapter aims at studying the impact of the nano-object shape in a model catalytic reaction. Concave cubes and multipods have been tested in the hydrogenation of an α,β -unsaturated aldehyde, the cinnamaldéhyde, as a model reaction to probe chemoselectivity. Free nanoparticles in solution and nanoparticles supported on silica and graphène have been used.

Finally, the extension of a method for the epitaxial growth of nanocrystals on thin films, allowed the elaboration of, crystallographically oriented, shape controlled platinum nano-objects (concave cubes, wires) by a direct solution-growth, over different thin films of specific nature and crystalline orientation.

Key words: Platinum, nanocrystals, catalysis, shape control, supported nanoparticles, hydrogenation, seeded-growth

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre 1 : synthèse chimique de nanoparticules de platine de formes contrôlées ...	11
1- Introduction	13
2- Etat de l'art sur la synthèse de nanoparticules de platine de forme contrôlée par voie chimique en solution	14
2.1. Généralités	14
2.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules de formes non-sphériques	17
2.3. Mécanismes de formations de nanostructures concaves	18
3- Synthèse des nanoparticules	25
3.1. Réaction à 20°C : production de cubes concaves de Pt	28
3.1.1. Suivi dans le temps de la formation des cubes concaves	33
3.2. Modification de paramètres de réaction	38
3.2.1. Préparation sous air de la solution initiale	38
3.2.2. Variation de la température	39
3.2.3. Variation du rapport Pt/ODA	44
3.2.4. Modification des concentrations	46
3.2.5. Modification de la pression	47
3.2.6. Changement de l'amine	49
3.2.7. Changement du précurseur	51
3.2.8. Changement du solvant	57
3.2.9. Résumé sur les variations de paramètres de réaction	58
3.3. Paramètres intrinsèques à l'utilisation du PtCl ₂	59
3.3.1. Pureté du précurseur	59
3.3.2. Stabilité	64
3.4. Synthèse de cubes simples	67
3.5. Optimisation du protocole de synthèse	69
4- Récapitulatif et discussion	71
5- Conclusion et perspectives	76

Chapitre 2 : Immobilisation de nanocristaux de platine de forme contrôlée sur supports et application dans la réaction d'hydrogénation d'un aldéhyde α,β insaturé

.....	89
1- Introduction	91
2- Etat de l'art	92
2.1. Catalyse par des nanoparticules de platine de formes contrôlées	92
2.1.1. Généralités	92
2.1.2. Réactions d'hydrogénation	93
2.1.3. Hydrogénation du cinnamaldéhyde	94
2.1.3.1. Paramètres ayant une influence sur l'activité et la sélectivité de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde	94
2.1.3.2. Effet de la composition	95
2.1.3.3. Effet du support	96
2.1.3.4. Effet de l'état de surface	97
2.1.3.5. Effet de la taille	98
2.1.3.6. Effet de la forme	99
2.1.4. Impact de la forme sur d'autres réactions catalytiques	100
2.2. Supports utilisés et immobilisation de nanoparticules de platine de morphologie non sphérique	101
2.2.1. Généralités sur les supports	102
2.2.2. Méthodes employées pour l'immobilisation de nanocristaux sur un support	103
2.2.3. Immobilisation de nanoparticules de morphologie non sphérique sur support	104
3- Résultats et discussion	107
3.1. Immobilisation de nanoparticules de forme contrôlée de platine sur différents supports	107
3.1.1. Immobilisation sur silice	107
3.1.2. Immobilisation sur supports carbonés	112
3.1.3. Conclusion et perspectives	116
3.2. Étude de la sélectivité dans la réaction d'hydrogénation d'un aldéhyde α,β insaturé	118
3.2.1. Caractéristiques des catalyseurs utilisés	122
3.2.2. Conditions expérimentales et remarques préliminaires	123
3.2.3. Évolution de la morphologie au cours de la catalyse	123
3.2.3.1. Particules en solution	123
3.2.3.2. Particules supportées	126

3.2.4. Résultats catalytiques	129
3.2.4.1. Cubes concaves	130
3.2.4.2. Cubes concaves supportés	134
3.2.4.2.1. Cubes concaves supportés sur silice	134
3.2.4.2.2. Cubes concaves supportés sur graphène	136
3.2.4.2.3. Recyclage des cubes concaves supportés sur graphène	141
3.2.4.3. Multipodes non supportés et supportés	144
3.2.4.4. Cubes	145
3.2.4.5. Récapitulatif et discussion	148
4- Conclusion et perspectives	151

Chapitre 3 : Croissance de nanoparticules de platine de formes contrôlées sur films minces et mousses métalliques **163**

1- Introduction	165
2- Dépôt des films minces	167
3- Méthode pour la croissance des nanoparticules de platine sur substrats métalliques – Remarques expérimentales	169
4- Résultats et discussions	170
4.1. Films minces Pt (111)	170
4.1.1. Expérience réalisée à 25°C	170
4.1.2. Expérience réalisée à 100°C	176
4.1.3. Expérience réalisée à 100°C en utilisant Pt(acac) ₂ comme précurseur	179
4.2. Films minces Pt (111)	181
4.3. Expérience réalisée à 100°C sur film mince Au(111)	184
4.4. Expérience réalisée à 100°C sur film mince Cr(001).....	186
4.5. Réactions sur mousses métalliques	189
5- Conclusions et perspectives	194

Conclusions et perspectives **199**

Partie Expérimentale **i-x**

Annexes **A1-A13**

Introduction Générale

De tous temps, l'être humain a cherché à percer les secrets de la réalité, à comprendre la structure de l'univers, du monde ou de la vie. Longtemps resté une quête philosophique et religieuse, c'est avec l'alchimie que la recherche a commencé à devenir expérimentale. Science à la fois expérimentale et philosophique, c'est avec elle que les théories de la matière ont pu évoluer depuis la science aristotélicienne et le néoplatonisme. Ainsi, c'est au plus fort du succès de l'alchimie, au XVII^e siècle, que la chimie fit son apparition, délaissant l'aspect mystique, voir même philosophique, au profit d'une science exclusivement basée sur l'expérience. C'est finalement avec *Lavoisier* qu'elle acquiert ses lettres de noblesse, en se séparant définitivement de l'alchimie, devenant une "science incontournable dans les efforts de l'homme pour comprendre la nature" ^[1].

Pendant longtemps l'alchimie s'est attachée à essayer de décrire le comportement des différents états de la matière. L'objectif était de sublimer la matière et d'obtenir un matériau semblable à l'or, *incorruptible*, donc parfait, son essence étant la plus proche de « Dieu ». L'or a toujours été considéré comme la matière la plus noble de par son caractère, étant inoxydable donc stable sur de longues périodes. La place des métaux a toujours été centrale dans l'histoire et, pendant longtemps, les métallurgistes étaient aussi alchimistes. Avec l'avènement de la chimie et de la science moderne, de nouvelles théories ont pu voir le jour, sans le concept sous-jacent de divinités, remettant en cause les anciennes croyances. Avec les théories de l'atome et des molécules, une compréhension plus juste et plus profonde a pu émerger.

Cependant, l'étude de la matière à l'échelle du nanomètre ne sera pas développée avant le milieu du XX^e siècle. Bien que l'utilisation des nanoparticules métalliques remonte à l'antiquité, on trouve la présence de nano-objets entrant dans la composition de la célèbre coupe de Lycurgus ^[2] ou encore dans celle de la peinture bleue maya ^[3], la notion même de particules de cette taille n'a été rationalisée que tard.

A notre connaissance, la première apparition dans la littérature d'un article abordant ce thème est la célèbre « bakerian lecture » de la *Royal Society* donnée par *Michael Faraday*, en 1857, à propos de colloïdes d'or, ou d'autres métaux, et de leur relation à la lumière ^[4]. C'est ensuite *Wilhem Oswald* qui marquera ce champ d'études en formulant une théorie de croissance de ces particules qui porte encore son nom : la maturation d'Oswald (*Oswald rippening*) ^[5, 6], viendra ensuite son fils *Wolfgang Ostwald* qui sera un des plus influents scientifiques du champ d'étude des colloïdes au début du XX^e siècle ^[7]. Il sera notamment le fondateur de la *German Colloid Society*.

A cette époque il n'est pas possible de caractériser des particules de tailles submicroniques, les limites de résolution des microscopes optiques étant trop basses. Il faudra attendre *Richard Zsigmondy* (Nobel

en 1925, attribué en 1926) qui fera la première observation de la nature hétérogène des colloïdes et permettra le développement d'outils afin de les observer. C'est finalement *Ernst Ruska* et *Max Knoll* qui ont permis d'abaisser la résolution jusqu'à l'échelle du nanomètre en construisant le premier microscope électronique (*Ernst Ruska* obtiendra le Nobel de physique en 1986 pour cette invention, conjointement avec *Gerd Binnig* et *Heinrich Rohrer*, inventeurs du microscope à effet tunnel).

Avant l'invention du microscope électronique, entre les deux guerres mondiales, la recherche sur les colloïdes inorganiques transfère son centre d'intérêt aux colloïdes organiques, biomolécules et polymères ^[8]. C'est ensuite au milieu du XX^{ème} siècle, qu'un des pionniers de la catalyse, *John Turkevitch*, décrit une des premières synthèses chimiques de nanoparticules d'or dont les particules sont monodisperses et stables en solution, cette synthèse porte encore aujourd'hui son nom ^[8, 7].

Cependant, c'est au début des années 90 qu'apparaîtra l'intérêt actuel porté autour des nanos. On attribue généralement cet entrain pour les nanotechnologies à la célèbre conférence de *Richard Feynman* (prix Nobel de physique) : « There's Plenty of Room at the Bottom », en 1959. Cependant, *Christian Joachim*, dans « Nanosciences, la révolution invisible » (éditions du Seuil, 2008), montre que c'est lors d'une audition donnée par *Eric Drexler* en 1992 devant les sénateurs des Etats-Unis, réunis par *Al Gore*, que cette tendance est apparue. Lors de l'audition, *Drexler* cite le discours de *Feynman* pour donner de la crédibilité à l'étude d'objets à l'échelle du nanomètre. À partir de là, certaines manœuvres politiques mènent à un investissement massif dans les nanotechnologies aux Etats-Unis, rapidement suivi par le reste du monde ^[9]. Depuis les années 90, le nombre encore croissant de publications autour des nanosciences montre l'importance de ce thème dans les politiques de recherche à l'échelle mondiale.

Aujourd'hui, nous accédons à une maîtrise sans précédents des états de la matière. Au niveau macroscopique, nous sommes (presque) capables de moduler les propriétés des matériaux à volonté. L'enjeu se trouve maintenant dans la compréhension et la rationalisation de ces caractères au niveau microscopique, à l'échelle de l'atome, voir même subatomique, pour accéder à des propriétés exaltées, voire nouvelles, des matériaux que l'on utilise. Dans ce contexte, l'étude de la matière au niveau nanométrique a prouvé son utilité, que ce soit dans le domaine de l'énergie, de l'électronique ou optoélectronique, de la santé et bien d'autres ^[10, 11, 12, 13, 14].

En pleine révolution, écologique et numérique, nous faisons face à des problématiques sans précédents dans l'histoire de l'Humanité : appauvrissement de la biodiversité (disparition de nombreuses espèces animales et végétales), raréfaction des ressources (fossiles, éléments d'intérêt tels que les terres rares ou autres métaux), pollutions (de l'atmosphère, des sols et des océans), augmentation des températures, augmentation de la population ... Face à de tels enjeux, il est nécessaire de considérer de nouvelles options quant à nos modes de développements, de consommations et de productions. Ici aussi, les nanosciences ont leurs places pour répondre à ces exigences dans de nombreuses applications, comme par exemple pour réduire les quantités de matériaux stratégiques dans des dispositifs technologiques, pour la production et le stockage d'énergies, ou encore pour la dépollution des sols et des eaux ^[15, 16, 17, 18, 19].

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme *nanomatériau* : « Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm ». On comprend donc que la notion de taille est primordiale. Ainsi, un des premiers champs de recherche ouvert dans le domaine concerne l'étude des propriétés des nano-objets en fonction de leur taille. La taille des particules composant un nanomatériau est un des facteurs déterminant ses propriétés, un exemple typique est la dépendance de la longueur d'onde mais aussi de l'intensité d'émission lumineuse des nanoparticules de semi-conducteurs (ou *quantum-dots*) sur leur taille ^[20].

Un domaine d'études récent dans le champ des nanomatériaux concerne les nanoparticules de morphologie non-sphérique. En effet, de la même façon que pour la taille, changer la forme d'une particule à cette échelle permet de moduler ses propriétés. On peut citer, entre autres, le cas des nano-bâtonnets de cobalt ayant des propriétés magnétiques exaltées par rapport aux nanoparticules sphériques du même matériau ^[18, 19], ou encore le cas de l'or et de l'argent dont les propriétés de luminescences dépendent directement de la morphologie des nanoparticules ^[23,24].

De nombreuses applications bénéficient des avantages issues de l'utilisation de nanoparticules de formes non-sphérique ^[19, 25, 26, 27]. Entre celles-ci, la catalyse occupe une place majeure dans le paysage de la recherche en chimie. Le développement de nouveaux catalyseurs permettant d'effectuer des réactions à haute efficacité énergétique (activité, sélectivité, stabilité), est donc un objectif majeur au XXI^e siècle ^[28, 29].

Les catalyseurs hétérogènes employés dans l'industrie sont des systèmes multi-composants dans lesquels la phase catalytiquement active est, dans la majorité des cas, inhomogène en termes de taille des cristallites, de leur forme et parfois de leur structure cristalline ^[30]. L'activité catalytique, la sélectivité et la stabilité étant affectées par la microstructure du catalyseur, la possibilité d'accorder la taille, la forme et la structure cristalline de la phase catalytiquement active offrent l'occasion d'optimiser les performances de ces catalyseurs ^[31, 32, 33, 34, 35].

Le platine est peut-être le métal le plus couramment utilisé en catalyse, par exemple pour l'hydrogénation de liaisons insaturées. Il s'agit là d'une des réactions les plus étudiées au niveau académique mais aussi, du fait de son importance, au niveau industriel. Ces études ont contribué à la compréhension de plusieurs aspects concernant les processus mécanistiques au niveau moléculaire. Néanmoins, il reste des questions toujours d'actualité et parmi elles la sélectivité de la réaction quand différentes liaisons insaturées sont présentes ^[36].

Les méthodes de synthèse de nanoparticules par chimie en solution sont les plus versatiles pour produire des nanoparticules de tailles et de formes contrôlées ^[37]. Dans ce contexte, le contrôle fin des caractéristiques structurales est un argument important pour utiliser ce type de nanoparticules en catalyse, qui contiennent sans exception des ligands comme stabilisants. Le rôle des ligands est assez controversé. Ils peuvent agir comme des poisons en limitant l'accès des réactifs à la surface, ou comme

promoteurs de l'activité ou de la sélectivité en bloquant sélectivement des sites peu ou pas sélectifs [38, 39, 40].

La séparation des nanoparticules étant une étape compliquée, à grande échelle, leur immobilisation sur des supports est la meilleure approche pour obtenir des performances optimisées, une séparation facile, ainsi qu'une meilleure stabilité [41]. L'adsorption et immobilisation de nanoparticules préformées sur des supports peut se faire par différentes méthodes [42]. Une fois supportées, les nanoparticules sont généralement stabilisées par les ligands et des efforts ont été entrepris pour les éliminer [38, 43]. Néanmoins, cette élimination conduit très souvent à des modifications structurales des nano-objets, ce qui remet en question l'utilité des nanoparticules préformées, donc contenant des ligands, en catalyse hétérogène.

Bien que l'effet du support sur les performances catalytiques soit bien documenté en catalyse hétérogène [44, 45], les effets en catalyse des ligands présents sur des nanoparticules préformées immobilisées sur supports sont beaucoup moins discutés dans la littérature [46, 47]. Néanmoins, il a été observé que des nanoparticules comprenant des ligands peuvent présenter de meilleures performances catalytiques, en comparaison à des nanoparticules non supportées comprenant des ligands ou bien par rapport à des catalyseurs conventionnels. Des activités [48, 49, 50], sélectivités [51, 52] et des stabilités accrues [53] ont été mentionnées, mais également dans certains cas des effets négatifs [54].

Le travail présenté dans cette thèse concerne la préparation, à partir d'un précurseur simple et bon marché, de nanoparticules de platine de formes originales, leur immobilisation sur des supports et leur évaluation dans la réaction d'hydrogénation sélective des liaisons C=C et C=O. Finalement, des expériences préliminaires ont été conduites sur la croissance de ces nano-objets sur des supports métalliques, soit cristallographiquement orientés, soit sous forme de mousses métalliques.

Le Chapitre 1 concerne la synthèse des nanoparticules de platine. Nous avons utilisé le PtCl_2 , un précurseur commercial, peu utilisé dans la bibliographie, que nous avons réduit sous dihydrogène dans un solvant organique en présence d'une amine à longue chaîne. Le défi le plus important que nous avons essayé de solutionner, était la reproductibilité des synthèses. La chimie de ce précurseur, jugée simple, s'est avérée très complexe. Cependant il est le seul qui ait permis jusqu'à aujourd'hui d'obtenir des nanocubes concaves exposant des facettes (110), et ce à une température de 20°C, qui est la plus basse température jamais mentionnée pour la synthèse de nano-objets de ce type. De plus, ces nano-objets sont les premiers cubes concaves de platine pur, exposant des facettes (110).

Le Chapitre 2 concerne l'évaluation de ces nanoparticules libres en solution mais aussi immobilisées sur silice et sur graphène, comme catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation régiosélective du cinnamaldéhyde. Une simple imprégnation des nanoparticules sur les supports n'a pas permis leur ancrage solide. Pour répondre à ce défi, nous avons cherché à reproduire les mêmes formes par croissance directe en présence des supports. Des catalyseurs originaux ont ainsi pu être obtenus. Les nanoparticules libres et immobilisées ont été testées par la suite pour la catalyse d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Malgré l'existence d'études concernant la catalyse de l'hydrogénation par des nanoparticules de Pt, celles-ci concernent exclusivement les formes exposant des surfaces (111) et (001) ou un mélange des deux. A notre connaissance, des études expérimentales concernant des

nanoparticules supportées qui exposent des surfaces (110) de Pt n'existent pas. Une telle étude exigerait l'immobilisation de nanoparticules exposant des facettes (110) qui seraient accessibles seulement par synthèse en solution, donc en présence de ligands. Le traitement thermique pour éliminer les ligands ne devrait pas conserver la morphologie. Dans notre étude nous avons opté pour une conservation de la forme et par conséquent de conserver les ligands. Ceci était un autre défi qui a compliqué notre étude.

Finalement, dans le Chapitre 3 nous présentons des études préliminaires concernant la croissance directe à partir d'une solution des mêmes nano-objets sur des substrats originaux. Nous avons utilisé comme surfaces, des couches minces de Pt cristallographiquement orientées (111) ou (100), d'Or orientées (111) ou de Cr (002) ainsi que des mousses métalliques de cuivre et de nickel.

Bibliographie

1. Kahn, D. *Le fixe et le volatil - Chimie et alchimie de Paracelse à Lavoisier*. (CNRS éditions, 2016).
2. Freestone, I., Meeks, N., Sax, M. & Higgitt, C. The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology. *Gold Bull.* **40**, 270–277 (2007).
3. José-Yacaman, M., Rendon, L., Arenas, J. & Serra Puche, M. C. Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material. *Science* **273**, 223–225 (1996).
4. Michael, F. Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145–181 (1857).
5. Ostwald, W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Z. Phys. Chem.* **34**, 495 (1900).
6. Wall, F. E. Wilhelm ostwald - A Study in Mental Metamorphosis. *J. Chem. Educ.* (1948).
7. Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm* **17**, 6809–6830 (2015).
8. Turkevich, J. Colloidal Gold . Part I. *Gold Bull.* **18**, 86–91 (1985).
9. Joachim, C. & Plévert, L. *Nanosciences, la révolution invisible*. (2008).
10. Zhou, X., Lee, S., Xu, Z. & Yoon, J. Recent Progress on the Development of Chemosensors for Gases. *Chem. Rev.* **115**, 7944–8000 (2015).
11. Guo, S. & Wang, E. Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors. *Nano Today* **6**, 240–264 (2011).
12. Sun, T. *et al.* Engineered nanoparticles for drug delivery in cancer therapy. *Angew. Chem. Int. Ed.*

- Engl.* **53**, 12320–64 (2014).
13. Talapin, D. V., Lee, J. S., Kovalenko, M. V & Shevchenko, E. V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chem. Rev.* **110**, 389–458 (2010).
 14. Kovalenko, M. V *et al.* Prospects of nanoscience with nanocrystals. *ACS Nano* **9**, 1012–1057 (2015).
 15. Dudney, N. J. & Li, J. Using all energy in a battery. *Science* **347**, 131–132 (2015).
 16. Fane, A. G., Wang, R. & Hu, M. X. Synthetic membranes for water purification: status and future. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54**, 3368–86 (2015).
 17. Li, J. *et al.* Engineering noble metal nanomaterials for environmental applications. *Nanoscale* **7**, 7502–7519 (2015).
 18. Govindhan, M., Adhikari, B.-R. & Chen, A. Nanomaterials-based electrochemical detection of chemical contaminants. *RSC Adv.* **4**, 63741–63760 (2014).
 19. Mai, L., Tian, X., Xu, X., Chang, L. & Xu, L. Nanowire Electrodes for Electrochemical Energy Storage Devices. *Chem. Rev.* **114**, 11828–11862 (2014).
 20. Harrell, S. M., McBride, J. R. & Rosenthal, S. J. Synthesis of Ultrasmall and Magic-Sized CdSe Nanocrystals. *Chem. Mater.* **25**, 1199–1210 (2013).
 21. Wetz, F., Soulantica, K., Respaud, M., Falqui, A. & Chaudret, B. Synthesis and magnetic properties of Co nanorod superlattices. *Mater. Sci. Eng. C* **27**, 1162–1166 (2007).
 22. Anagnostopoulou, E. *et al.* Dense arrays of cobalt nanorods as rare-earth free permanent magnets. *Nanoscale* **8**, 4020–4029 (2016).
 23. Grzelczak, M., Pérez-Juste, J., Mulvaney, P. & Liz-Marzán, L. M. Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1783 (2008).
 24. Chateau, D. *et al.* From gold nanobipyramids to nanojavelins for a precise tuning of the plasmon resonance to the infrared wavelengths: experimental and theoretical aspects. *Nanoscale* **7**, 1934–43 (2015).
 25. Fish, M. B., Thompson, A. J., Fromen, C. A. & Eniola-Adefeso, O. Emergence and utility of nonspherical particles in biomedicine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 4043–4059 (2015).
 26. Tao, A. R., Habas, S. & Yang, P. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small* **4**, 310–325 (2008).
 27. Zoppi, A., Trigari, S., Margheri, G., Muniz-Miranda, M. & Giorgetti, E. Gold nanostars as SERS-active substrates for FT-Raman spectroscopy. *RSC Adv.* **5**, 8523–8532 (2015).
 28. Somorjai, G. A. & Li, Y. Selective Nanocatalysis of Organic Transformation by Metals: Concepts, Model Systems, and Instruments. *Top. Catal.* **53**, 832–847 (2010).
 29. Clark, J. H. Green chemistry : challenges and opportunities. *Green Chem.* **1**, 1–8 (1999).
 30. Bratlie, K. M., Lee, H., Komvopoulos, K., Yang, P. & Somorjai, G. A. Platinum Nanoparticle Shape

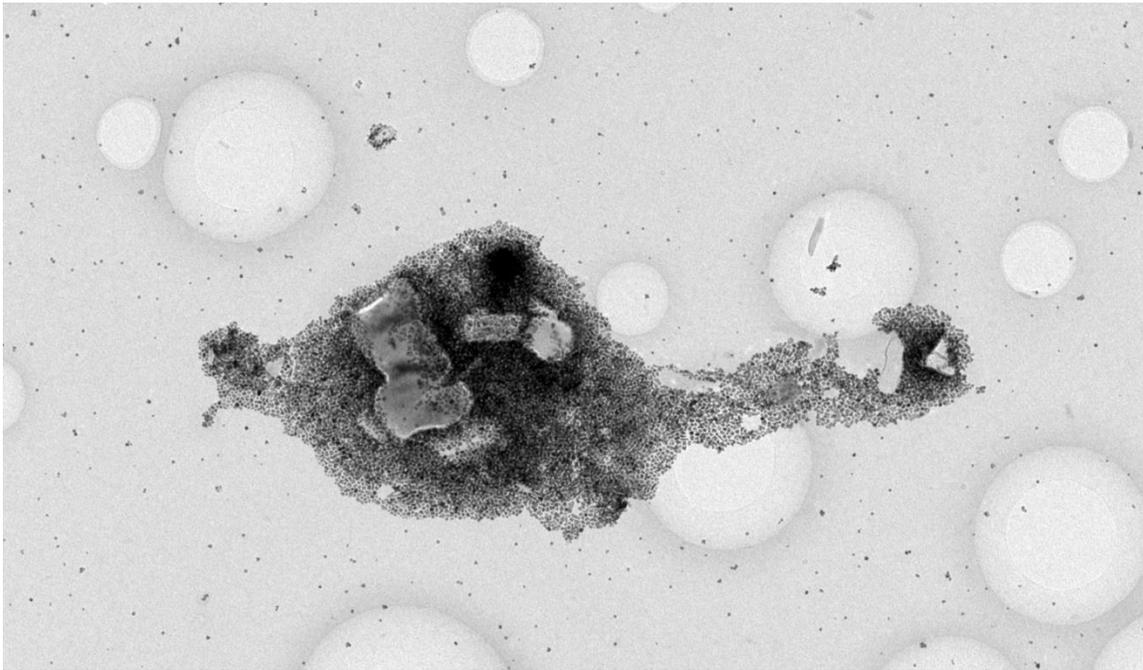
Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity. *Nano Lett.* **7**, 3097 (2007).

31. Eigler, D. *et al.* Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. *Science* **272**, 1924–1925 (1996).
32. Li, Y. & Somorjai, G. A. Nanoscale advances in catalysis and energy applications. *Nano Lett.* **10**, 2289–2295 (2010).
33. Schlögl, R. Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54**, 3465–3520 (2015).
34. Zaera, F. Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2746–2762 (2013).
35. Zaera, F. Shape-controlled nanostructures in heterogeneous catalysis. *ChemSusChem* **6**, 1797–1820 (2013).
36. Zaera, F. The Surface Chemistry of Metal-Based Hydrogenation Catalysis. *ACS Catal.* **7**, 4947–4967 (2017).
37. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. & Skrabalak, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **48**, 60–103 (2009).
38. Huang, W., Hua, Q. & Cao, T. Influence and removal of capping ligands on catalytic colloidal nanoparticles. *Catal. Letters* **144**, 1355–1369 (2014).
39. Campisi, S., Schiavoni, M., Chan-Thaw, C. & Villa, A. Untangling the Role of the Capping Agent in Nanocatalysis: Recent Advances and Perspectives. *Catalysts* **6**, 185 (2016).
40. Martinez-Prieto, L. M. *et al.* Organometallic ruthenium nanoparticles as model catalysts for co hydrogenation: A nuclear magnetic resonance and ambient-pressure x-ray photoelectron spectroscopy study. *ACS Catal.* **4**, 3160–3168 (2014).
41. Costa, N. J. S. & Rossi, L. M. Synthesis of supported metal nanoparticle catalysts using ligand assisted methods. *Nanoscale* **4**, 5826 (2012).
42. Munnik, P., De Jongh, P. E. & De Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **115**, 6687–6718 (2015).
43. Cargnello, M. *et al.* Efficient removal of organic ligands from supported nanocrystals by fast thermal annealing enables catalytic studies on well-defined active phases. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6906–6911 (2015).
44. Binniger, T., Schmidt, T. J. & Kramer, D. Capacitive electronic metal-support interactions: Outer surface charging of supported catalyst particles. *Phys. Rev. B* **96**, 165405 (2017).
45. Campbell, C. T. The energetics of supported metal nanoparticles: Relationships to sintering rates and catalytic activity. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1712–1719 (2013).
46. Jia, C.-J. & Schüth, F. Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2457 (2011).
47. Roucoux, A., Schulz, J. & Patin, H. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable

catalysts? *Chem. Rev.* **102**, 3757–3778 (2002).

48. Castillejos, E. *et al.* An Efficient Strategy to Drive Nanoparticles into Carbon Nanotubes and the Remarkable Effect of Confinement on Their Catalytic Performance. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 2529–2533 (2009).
49. Pélisson, C. H. *et al.* Moving from surfactant-stabilized aqueous rhodium (0) colloidal suspension to heterogeneous magnetite-supported rhodium nanocatalysts: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. *Catal. Today* **183**, 124–129 (2012).
50. Chen, V., Pan, H., Jacobs, R., Derakhshan, S. & Shon, Y.-S. Influence of graphene oxide supports on solution-phase catalysis of thiolate-protected palladium nanoparticles in water. *New J. Chem.* **41**, 177–183 (2017).
51. Albani, D. *et al.* Ligand ordering determines the catalytic response of hybrid palladium nanoparticles in hydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 1621–1631 (2016).
52. Jin, L., Liu, B., Duay, S. & He, J. Engineering Surface Ligands of Noble Metal Nanocatalysts in Tuning the Product Selectivity. *Catalysts* **7**, 44 (2017).
53. HARMEL, J. *et al.* WO/2016/193295. (2016).
54. Agarwal, N. *et al.* Aqueous Au-Pd colloids catalyze selective CH₄ oxidation to CH₃OH with O₂ under mild conditions. *Science (80-.)*. **358**, 223–227 (2017).

Chapitre 1 : synthèse chimique de nanoparticules de platine de formes contrôlées



1- Introduction

Depuis une vingtaine d'années la synthèse de nanoparticules de forme contrôlée est considérablement développée. La possibilité de moduler la taille et la forme des nanoparticules offre la possibilité de moduler leurs propriétés physiques et chimiques mais aussi de découvrir de nouvelles propriétés.

Un exemple type d'objet de forme anisotrope et de taille nanométrique est le bâtonnet d'or. Ayant des propriétés de luminescence très intéressantes pour diverses applications (deux bandes de résonance plasmon dont les longueurs d'onde des maximum d'absorption sont dépendantes de la largeur ainsi que de la longueur des bâtonnets), de très nombreuses publications sortent sur le sujet chaque année depuis 1997 (sur web of science la recherche « gold nanorod* OR Au nanorod* » donne 12582 résultats ...) [1, 2].

Il est aujourd'hui possible de synthétiser une grande variété de morphologies de nanoparticules depuis la sphère jusqu'aux diverses polyèdres conventionnels, aux multipodes, aux bâtonnets, etc. Pour avoir un aperçu de la diversité de morphologies auxquelles nous pouvons accéder grâce à la méthode ascendante il existe plusieurs revues plus ou moins récentes [3, 4, 5, 6, 7]. Ce progrès a donné lieu à un nombre de publications important, le traitement desquelles sort de l'objectif de cette thèse.

Dans le cas du platine, le premier article présentant la synthèse de nanoparticules de forme contrôlée est publié en 1996 par *M.A. El Sayed et al.*, probablement le premier sur des nanocristaux métalliques de cette taille (environ 10nm) de morphologies définies. Ils y décrivent la production de différentes formes de nanoparticules avec une majorité de cubes ou de tétraèdres ainsi qu'une diversité importante d'autres types de formes [8].

Le travail développé au cours de ce chapitre concerne des nanostructures de platine de forme anisotrope. La partie bibliographique est donc focalisée sur les nanoparticules nobles non-sphériques et plus précisément sur celles contenant du platine. Néanmoins, de nombreuses digressions pourront être faites en considérant d'autres métaux nobles tels que l'or, le palladium ou l'argent (l'exemple du rhodium pourra aussi être utilisé par la suite) pour nous aider à exemplifier ou mieux comprendre certains mécanismes de croissance ou propriétés. Nous aborderons les différents mécanismes invoqués pour permettre la formation de structures concaves et plus généralement de forme non-sphérique.

Nous présenterons par la suite une méthode de synthèse permettant de former des particules de platine en forme de cube concave à une température de 20°C qui est la plus basse température jamais répertoriée dans la bibliographie pour ce type de nano-objets. La variation des paramètres de la réaction nous permettra de produire d'autres types de morphologies d'intérêt, comme le multipode ou le cube simple.

Pour finir, nous nous appuyerons sur l'état de l'art ainsi que sur les résultats obtenus en faisant varier les différents paramètres pour discuter des différentes morphologies obtenues et ainsi proposer une ébauche d'un mécanisme global de formation des nanostructures observées.

2- Etat de l'art sur la synthèse de nanoparticules de platine de forme contrôlée par voie chimique en solution

2.1. Généralités

Les nanoparticules métalliques sont des assemblages d'atomes pour lesquels au moins une de leurs dimensions est de taille nanométrique (1-100 nm). Il existe plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules que l'on peut classer selon deux grandes approches : la voie descendante (ou *top-down*) et la voie ascendante (ou *bottom-up*). On peut considérer la voie descendante comme le passage du matériau massif à la nanoparticule alors que dans le cas de la voie ascendante, on contrôle l'agrégation des atomes pour former les nanoparticules.

Dans le cadre de cette thèse nous avons synthétisé des nanoparticules de platine par voie chimique en solution. Cette voie ascendante est devenue la méthode de choix pour accéder à des nanoparticules métalliques de tailles, formes ou compositions contrôlées [9].

La morphologie adoptée par les nanocristaux dépend fortement de la structure cristallographique adoptée par le matériau. Le platine cristallise dans la structure *cubique face centrée* (noté pour la suite *cfc*) (Fig. 1), où les atomes occupent les sommets d'un cube ainsi que le centre des facettes du cube. Un cristal peut présenter différents types de facettes que l'on nomme par des indices de Miller (*hkl*). Ces différentes faces cristallographiques ne présentent pas la même densité et les mêmes distances entre atomes (distances inter-réticulaires), et ont donc des énergies associées différentes.

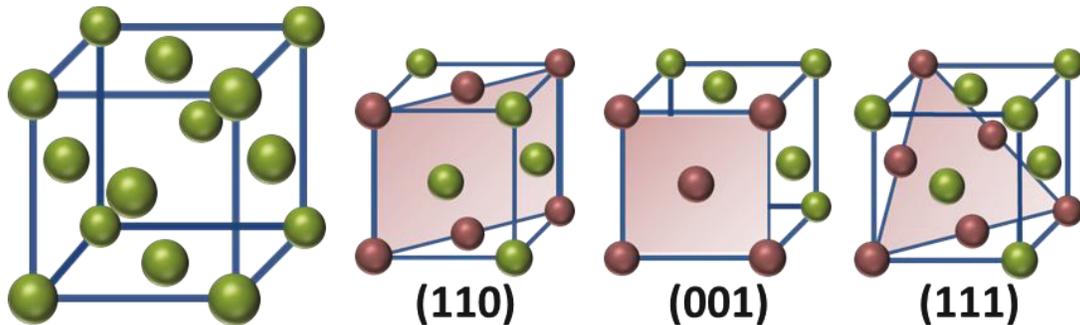


Figure 1 : Maille *cfc* du Pt et représentation des plans atomiques de plus basses énergies.

Dans le cas de la structure *cfc*, des calculs théoriques des énergies de ces facettes dans le vide nous donnent l'ordre énergétique dans lequel nous pouvons les classer de la plus stable à la moins stable ; donc par ordre d'énergie croissante : (111) < (100) < (110) [10, 11, 12] (Fig. 1). Suivant le système cristallographique dans lequel une nanoparticule cristallise, différentes morphologies seront donc plus ou moins favorables. Il est important de noter que ces calculs ont été faits à partir de surfaces nues. L'adsorption de différentes

La stabilisation par les différents ligands présents dans le milieu de la réaction peut être stérique, électrostatique, ou électrostérique. Dans le cas d'une stabilisation stérique, une barrière stérique empêche l'agrégation des nanoparticules qui sont couvertes de molécules encombrantes. Pour ce type d'approche, on utilise généralement des polymères ou des molécules possédant des groupes volumineux (longues chaînes carbonées et/ou ramifiées ...), ayant une faible mobilité en solution, pour empêcher le contact entre les surfaces de particules menant à la coalescence et/ou l'agrégation et donc à la formation de matériaux de taille importantes ^[14]. Concernant la stabilisation électrostatique, la surface des nanoparticules est stabilisée par des composés ioniques, il en résulte une force répulsive séparant les nanocristaux entre eux. Par exemple une des synthèses de nanoparticules d'or les plus communes est la synthèse de *Turkevitch* utilisant des ions citrates pour la réduction et la stabilisation des particules. Finalement, si les stabilisants contiennent à la fois une partie encombrante et des charges ioniques, comme par exemple dans les tensioactifs, une stabilisation électrostérique est produite. Pour un grand nombre de particules, l'emploi, lors de la synthèse, d'halogènes en plus de stabilisants volumineux, souvent des tensioactifs, permet une stabilisation sélective de certaines facettes pour la formation de particules de différentes formes ^[15, 16].

Lorsque le stabilisant utilisé n'est pas aussi le réducteur, un agent permettant de réduire ou de décomposer le complexe ou le sel métallique est nécessaire. On peut utiliser des réducteurs de puissances différentes, certains étant plus doux que d'autres. Ainsi l'agent réducteur a un impact important sur la cinétique de la formation des nanoparticules. Enfin, le solvant peut aussi, comme dans toute réaction chimique, jouer un rôle important. Bien que souvent choisi pour être inerte vis-à-vis de la formation des nanoparticules (il permet de solubiliser les différentes espèces utilisées dans la synthèse), son action peut être plus directe. En effet, il peut permettre de ralentir ou d'accélérer la cinétique des réactions, en solubilisant plus ou moins bien les différentes espèces moléculaires qui interviennent dans le processus de la croissance, ou encore en se coordonnant sur la surface des nanoparticules pour les stabiliser. L'exemple peut être donné de certaines amines à longue chaîne, comme l'oleylamine, employées comme solvant et ligands, mais aussi parfois comme agent réducteur. On peut aussi noter l'emploi de solvants ayant un pouvoir réducteur, comme le diméthylformamide (DMF), pouvant aussi agir comme ligand ^[17, 18].

Comme nous le verrons par la suite, le contrôle de la forme des nanoparticules nécessite un niveau très avancé de contrôle des paramètres de la synthèse. Par ailleurs, la connaissance précise, de la composition et de l'état de surfaces des nanoparticules est très importante, aussi bien pour la compréhension des mécanismes de croissance, mais aussi vis-à-vis de leurs propriétés. Les techniques de microscopie électronique permettent aujourd'hui d'analyser la surface des particules pour accéder à la composition et parfois à la structure atomique précise des facettes. En exemple, nous pouvons citer le cas des bâtonnets d'or où la détermination des facettes et de l'arrangement des atomes sur celles-ci fait l'objet d'intenses recherches et de débats ^[19, 20]. D'autres techniques complémentaires sont beaucoup utilisées, telles que la spectroscopie XPS (X-ray photo-electron spectroscopy ou spectroscopie à photélectrons X), la DRX (diffraction des rayons X), la spectroscopie IR (infrarouge) ou Raman, l'AFM (atomic force microscopy ou microscopie à force atomique) etc ^[21]. Ces techniques peuvent parfois être combinées (comme l'AFM couplé au Raman), permettant une analyse duale. De plus en plus réalisées au cours des synthèses ou applications, des techniques d'analyses « in situ » ou encore "operando", sont essentielles pour le

développement de la compréhension des mécanismes et propriétés associées aux nanomatériaux. Ces dernières années, un vaste domaine de recherche s'est donc développé concernant la compréhension précise des mécanismes de croissance des nanoparticules métalliques pour contrôler précisément l'architecture des particules en fonction de l'application visée, nous aborderons ce point plus en détail ultérieurement (section 2.3).

2.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules de forme non sphériques

Il existe aujourd'hui de nombreuses méthodes de synthèse en solution de nanocristaux métalliques de morphologies non sphériques. Elles sont très variées quant au mode d'activation utilisé pour la transformation des espèces moléculaires (précurseurs) en nanoparticules. De ce fait, elles sont généralement classées suivant le mode d'activation. Nous nous baserons, ici aussi, sur ce type de description.

Une voie efficace pour la formation de fils nanométriques de diverses compositions, est la synthèse électrochimique (ou électrodéposition), où la source d'électrons permettant de réduire le sel métallique vient d'électrodes et où, généralement, un gabarit est utilisé pour diriger la forme des particules [22, 23, 32, 33]. L'utilisation d'un gabarit, qu'il soit dur ou mou pour induire une croissance anisotrope, est très répandue pour différents procédés [26]. L'activation par micro-ondes est un autre procédé, aujourd'hui couramment utilisé, permettant lui aussi l'obtention de structures non sphériques [26, 27, 28]. Concernant principalement les métaux ayant des propriétés plasmoniques, majoritairement l'or et l'argent, il est possible d'utiliser une source lumineuse pour obtenir des nanoparticules de formes contrôlées par synthèse photochimique [29, 30, 31]. Pour rester dans une démarche plus respectueuse de l'environnement, dans le cadre de la chimie verte, de même que pour l'activation photochimique abordée précédemment, il est possible d'utiliser des voies de synthèses biochimiques (où un extrait de plantes ou de la biomasse est utilisé comme réducteur et/ou agent stabilisant) [32, 33, 34]. Bien que plus rarement employé pour la production de nanoparticules de formes contrôlées, les synthèses sonochimiques sont aussi à noter [35, 36].

Néanmoins, les synthèses qui utilisent une activation par voie thermique classique (voie solvothermale) restent les plus couramment utilisées. De façon générale, la décomposition/réduction thermique pour la formation des nanoparticules métalliques de n'importe quelle forme implique le chauffage d'un précurseur moléculaire du métal dans un solvant en présence d'agents stabilisants, pour éviter la coalescence menant au métal massif. La modification du type de stabilisant et sa concentration permettent de modifier la taille et la forme des nanoparticules. Par ailleurs, suivant l'état d'oxydation du métal dans le précurseur, un agent réducteur peut être nécessaire. Les synthèses thermiques (hydrothermales lorsque la réaction se déroule dans l'eau), utilisent de hautes températures pour activer la réduction de complexes métalliques diverses, dans différents solvants (DMF, eau ...) et généralement en autoclave [37, 38, 39]. Les méthodes employées habituellement au LPCNO sont la voie polyol et la voie organométallique. La synthèse polyol, qui emploie un polyol comme solvant, réducteur et ligand, est un procédé souvent utilisé pour la synthèse de nanoparticules de formes et de compositions diverses et est adaptée pour des préparations de nanoparticules en grande quantité [40, 41, 42, 43, 44]. La voie

organométallique est la plus couramment utilisée par notre groupe ^[45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. La caractéristique principale de cette méthode est l'utilisation de dihydrogène comme agent réducteur. Elle permet un contrôle de l'état de surface pour des conditions de réduction douces (températures 150°C max et pressions de H₂ de 3 bar). Tout au long de cette thèse nous avons utilisé l'hydrogène pour réduire nos précurseurs de Pt.

Une palette très diversifiée de techniques est donc disponible pour produire par voie ascendante des nanoparticules de formes diverses ^[9].

Au cours de ce chapitre nous nous efforcerons de comprendre comment nous avons pu avoir accès aux différentes morphologies produites au cours de cette thèse, particulièrement pour la formation de cubes concaves. Cette partie bibliographique sera donc, par la suite, plus axée sur la description des différents mécanismes proposés dans la bibliographie pour la formation de structures concaves, puis d'autres type de morphologies.

2.3. Mécanismes de formations de nanostructures concaves

Les interprétations concernant l'évolution de la forme des nanoparticules fait appel aux principes généraux des mécanismes proposés pour la formation des nanoparticules. N'étant pas l'objet de ce document, pour une description plus détaillée de la théorie permettant de décrire convenablement ces processus, il est possible de consulter les revues de *Vekilov* ou de *Thanh* sur le sujet ^[52, 53], ou encore l'article de *Polte* montrant les nouvelles avancées dans le domaine ^[54]. Nous nous contenterons donc de décrire de façon qualitative les étapes principales qui conduisent à la formation des nanoparticules.

On distingue deux principales étapes pour la formation de nanocristaux : la nucléation et la croissance. La nucléation correspond à la première étape du passage des atomes ou des molécules, que l'on appelle «monomères actifs», à l'état solide. La première description, par *Becker et Doring*, de la théorie de la nucléation (Classical Nucleation Theory ou CNT) date de 1935 ^[55]. Elle a été appliquée presque vingt ans plus tard sur des nano-objets de soufre par *Victor LaMer* ^[56, 57]. C'est la théorie qui est aujourd'hui la plus couramment utilisée pour expliquer la première étape de la formation de nanoparticules en solution, la nucléation homogène. Une équation thermodynamique décrit la nucléation homogène, dans laquelle un terme positif, donc défavorable, représente l'énergie de surface créée lors de la nucléation, et un autre négatif, donc favorable, représente le gain d'énergie généré par les liaisons entre les atomes (Fig. 3, encart (A)). Dans le modèle de *LaMer*, la nucléation est déclenchée à partir d'un certain seuil de concentration en espèces métalliques réduites (monomères actifs), en dessous duquel la nucléation homogène est stoppée au profit de la croissance (Fig. 3, encart (B)). Cette étape permet la formation des premiers embryons de nanoparticules : les premiers nucléi. Cependant, les nucléi sont des entités instables : ils peuvent soit se dissoudre, s'ils sont trop petits, soit grandir, s'ils dépassent une certaine taille (taille critique, r_c sur la Fig. 3, encart (A)). Les nucléi qui dépassent la taille critique constituent les germes qui par la suite vont croître dans la deuxième étape de la croissance pour donner les nanoparticules finales.

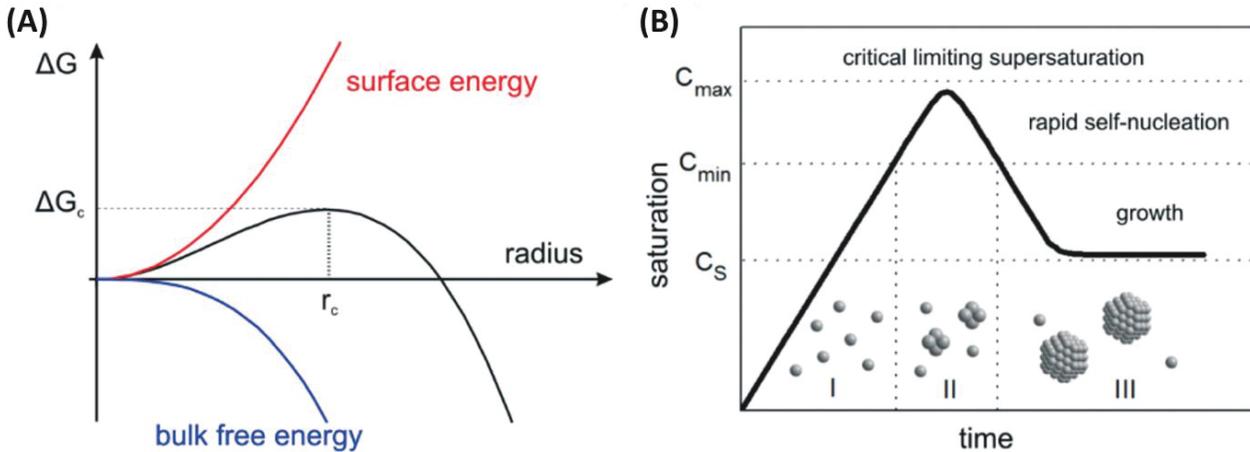


Figure 3 : Modèles issus et dérivés de la théorie classique de nucléation (CNT) : (A) L'énergie libre associée aux nanocristaux en fonction du rayon de la particule, en rouge l'énergie de surface, en bleu l'énergie libre du volume, en noir la résultante des deux. (B) Le principe de nucléation issu du mécanisme de LaMer sur la nucléation du soufre, représentant le tracé de la concentration en fonction du temps. On y distingue le seuil de concentration à partir duquel la nucléation homogène est initiée (C_{min}) et les trois stades envisagés : I/la réduction du métal, II/la nucléation et III/la croissance. Reproduit de [54].

La deuxième étape de la croissance correspond donc à l'évolution de la taille des germes jusqu'à leur taille finale (Fig. 3, encart (B)). Différents mécanismes sont responsables de l'évolution de la taille des nanoparticules, tels que la croissance par diffusion d'atomes jusqu'à la surface des germes, (qui correspond à une nucléation hétérogène), la coalescence entre nanoparticules, ou encore le processus de maturation d'Oswald (« Oswald ripening ») qui conduit à la croissance préférentielle des particules les plus grosses, ou son contraire le murissement digestif (*digestive ripening*). L'évolution de la taille observée durant la formation des nanoparticules peut ainsi être expliquée [58].

De façon générale, pour une distribution de tailles étroite, une séparation des deux étapes (nucléation et croissance) est nécessaire. Dans la réalité, cette séparation est difficile à réaliser dans les synthèses « one-pot » : la nucléation peut continuer d'être active bien après que la croissance ait commencé. Ceci a pour conséquence un élargissement de la distribution en tailles des particules produites.

Le schéma simple de la Figure 4 représente la formation de nanocristaux métalliques en solution.

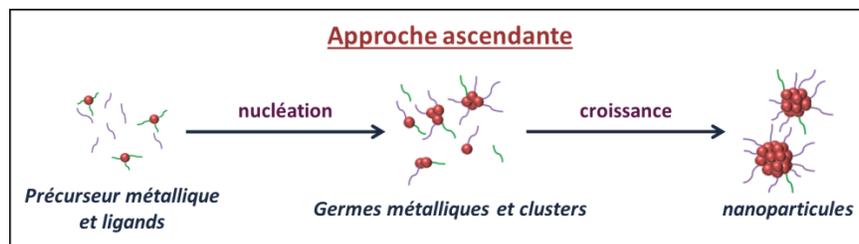


Figure 4 : Schéma général décrivant la synthèse de nanoparticules par voie ascendante, on y voit les deux principales étapes de nucléation et de croissance.

La CNT ne prend pas en compte le rôle des agents stabilisants (ligands), qui sont toujours présents dans la synthèse par voie chimique en solution. Comme déjà mentionné, les ligands jouent un rôle clé, non

seulement dans le contrôle de la taille des nanoparticules mais aussi dans le contrôle de la forme. En effet, les ligands ont la possibilité de modifier les énergies des facettes cristallographiques, stabilisant ainsi certaines peu stables en leur absence (contrôle thermodynamique), ou bien en se liant préférentiellement sur certaines facettes, modifiant ainsi la vitesse de leur formation (contrôle cinétique). Les deux effets qui peuvent aussi être opposés sont souvent opérationnels durant la synthèse des nanoparticules.

Concrètement, en se liant favorablement sur certaines facettes, les ligands peuvent réduire les vitesses de dépôt, ainsi que de diffusion des atomes entrants sur ces facettes, empêchant de ce fait certaines directions de croissance. Plusieurs types de ligands peuvent jouer ce rôle pour permettre la formation de nanostructures concaves. Par exemple, les ligands organiques sont des stabilisants couramment utilisés. Nous pouvons citer le cas des polymères. Un des polymères utilisés est la poly-vinylpyrrolidone (PVP), étant biocompatible elle est intéressante pour différentes applications, elle est généralement associée à la formation de cubes, donc favorable pour la formation de facettes (001) ^[59]. Cependant, dans le cas de la formation de morphologies concaves, elle est présente uniquement pour empêcher l'agrégation entre les particules ^[60, 61, 62]. Les amines à longues chaînes carbonées, comme l'oleylamine ou l'hexadécylamine en milieu organique ou encore les surfactants comme le bromure de cetyltriméthylammonium - CTAB (pouvant aussi agir comme agent de transfert de phase), sont un deuxième type de ligands organiques beaucoup utilisés pour accéder à des nanoparticules de forme concaves ^[63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. Dans certains cas, l'adsorption de ces molécules, ou leur organisation (« packing ») sur les surfaces métalliques, permet d'expliquer la formation de la concavité.

De plus, les ligands peuvent jouer le rôle de modulateur de la cinétique de la réaction produisant les monomères actifs par décomposition ou réduction. En réagissant avec les précurseurs, les ligands peuvent former des espèces de stabilités différentes qui vont participer à des degrés différents aux étapes de nucléation (espèces les moins stables) et de croissance (espèces les plus stables). Par exemple, quelques publications font état de l'utilisation de la glycine, comme stabilisant de complexes précurseurs métalliques, réduisant ainsi la vitesse de réduction ^[58, 68]. La coordination de la glycine sur des nanoparticules a aussi pu être mise en évidence ^[71]. Une coordination sélective permet, dans ce cas, la formation de facettes de hautes énergies (hk0). On observe ici le rôle dual du ligand dans la synthèse de nano-objets de forme concave.

Nous allons maintenant examiner les différents réactifs pouvant jouer ce rôle et employés dans la synthèse chimique de nanostructures de morphologies concaves.

Dans presque tous les cas, à l'exception de ceux impliquant l'utilisation de précurseurs contenant le ligand acétylacétonate, on remarque la présence d'au moins un halogène (principalement le chlore provenant du précurseur métallique utilisé) ; et pour presque la moitié des publications analysées reportant la formation de structures concaves exposant des surfaces à hautes énergies, la présence de deux halogènes. En général, le second halogène est le brome, qui est ajouté sous forme de sel dans la synthèse (par exemple le KBr ou lié au CTA⁺ dans le CTAB). Il se coordine aux facettes (001) pour les stabiliser et favoriser leur formation (effet thermodynamique) ^[72, 73]. Lorsque le cube est formé, les atomes venant de la solution se déposent préférentiellement sur les angles et les arêtes du cube (atomes plus réactifs et moins protégés par le brome que ceux des facettes) et ne peuvent pas diffuser sur les facettes du cube, à cause de la

coordination du brome, permettant ainsi de former la concavité (effet cinétique) [18, 74, 75]. Ainsi, en variant la quantité de brome, il a été possible de contrôler le taux de couverture de la particule et par là sa forme. Moins il y a de Br, plus la croissance a lieu de façon homogène, donc dans toutes les directions [76]. Cependant, l'impact des halogènes est multiple car la formation de différents types de complexes métalliques halogénés peut impacter fortement la vitesse de réduction des espèces métalliques et donc la vitesse de dépôt sur les germes [77, 78]. Cet effet a pu être quantifié avec l'utilisation d'iode dans la synthèse de nano-fleurs de platine [79]. Les auteurs observent, en plus de la coordination de l'iode aux surfaces des particules, la formation de complexes dimères $PtI_x^{n-} - PtI_x^{n-}$, plus stables que les complexes $PtCl_x^{n-}$ et donc se décomposant moins vite. Enfin, il faut également noter que le choix de l'halogène n'est pas forcément corrélé à son énergie d'adsorption sur les facettes de hautes énergies, ce qui pourrait être intéressant [80].

De même, on remarque que l'utilisation du DMF comme solvant semble favoriser la formation de structures concaves [63, 66, 81, 82]. Bien que cette molécule puisse aussi agir comme ligand [83], peu d'attention est portée sur son rôle dans la formation de surfaces concaves. Il est néanmoins connu que le DMF se décompose à haute température en présence de chlorure de métaux nobles pour donner du CO et des chlorures d'ammonium. De telles conditions sont employées dans les synthèses de structures concaves [63, 84].

L'utilisation de précurseurs contenant le ligand acétylacétonate, tel que le $[Pt(acac)_2]$ ou $[Pd(acac)_2]$, est aussi répandue [39, 66, 82, 85]. La coordination de ce ligand sur la surface des particules permet d'expliquer la formation de facettes concaves de hautes énergies, mais une autre interprétation, utilisée pour la première fois par *Richard D. Tilley*, invoque la possibilité d'une re-dissolution sélective du métal sur les facettes du cube, permettant d'accéder à des facettes de plus hautes énergies [86, 87].

De fait, en solubilisant des atomes sur les facettes des nanocristaux, les réactifs en solution peuvent jouer un rôle d'oxydant. Ainsi, une autre méthodologie consiste à former des particules cubiques (ou d'autres morphologies), puis à utiliser des oxydants pour dissoudre préférentiellement certains sites sur ces nanoparticules permettant d'accéder à des structures concaves présentant différents types de facettes (*oxidative etching*) [88, 89, 90]. Cependant, dans le cas du Pt pur, métal très peu sensible à l'oxydation, un seul cas est rapporté montrant l'oxydation des atomes présents sur les germes par le couple Cl^-/O_2 en milieu acide [91].

Enfin, un métal auxiliaire peut être utilisé. Ajouté comme additif, il peut avoir plusieurs rôles. Le premier décrit est l'UPD (pour « *underpotential deposition* ») où le métal secondaire, introduit en petites quantités, vient se coordiner sur la surface de la nanoparticule du métal principal et en changeant le potentiel de réduction permettant de stabiliser différentes facettes cristallographiques [92, 93]. Cependant, un autre rôle important peut être joué par l'ajout d'un métal comme impureté. En ré-oxydant un atome du métal fraîchement réduit, le second métal peut agir comme un tampon dans le milieu, ralentissant la vitesse de réduction et de dépôt [17]. Un tel effet est rapporté dans le cas de l'utilisation de complexes de Cu(II), qui permettent d'accélérer la vitesse de réduction en oxydant l'acide ascorbique, réducteur dans cette réaction, produisant des radicaux ascorbates, plus efficaces dans la réduction du métal [73].

Comme déjà mentionné, pour contrôler de manière plus précise les tailles des particules il est nécessaire de séparer les étapes de nucléation et de croissance. Une stratégie très souvent utilisée est d'insérer des germes, déjà formés par ailleurs, dans un mélange réactionnel contenant le métal à déposer sur les germes pour les faire grossir. Cette stratégie nommée « seed mediated growth » ou « seeded growth » est basée sur le fait que l'énergie d'activation pour la nucléation homogène, est plus importante que celle de la nucléation hétérogène (croissance). Elle peut aussi être appliquée pour produire des nanoparticules bimétalliques, en utilisant les germes d'un métal et comme réservoir de croissance un précurseur d'un autre métal. La stratégie « seeded growth » est aussi un bon moyen pour étudier le rôle de la forme du germe sur la morphologie finale obtenue. Le principal impact associé à la forme du nucléi est lié au fait que l'addition d'atomes est favorisée sur les sommets et arêtes d'une particule. La forme du germe va donc influencer, voire dicter, les directions de croissance adoptées par le système ^[94-96]. Cependant, suivant les conditions expérimentales utilisées (par exemple en utilisant des ligands se coordonnant préférentiellement sur des facettes spécifiques, des concentrations et températures spécifiques, ou en utilisant deux métaux, l'un comme germe, l'autre pour la croissance, ayant des tailles de mailles cristallines différentes), il est possible de briser la symétrie d'un système cristallographique symétrique, comme le *cfc*, induisant ainsi par la suite une croissance anisotrope ^[97-99].

Cette stratégie, largement développée par *Younan Xia*, permet la croissance de nanoparticules de métaux nobles de formes différentes. Il est possible de contrôler la forme finale des nanoparticules en s'appuyant sur des considérations liées aux différences entre la vitesse de dépôt/réduction des atomes entrants pendant la croissance et la vitesse de diffusion de ces mêmes atomes sur la surface du germe ^[100]. En effet, si l'on considère par exemple une particule de forme cubique dont les facettes (100) sont passivées par des ions halogénures, le dépôt se fera préférentiellement sur les sites les moins protégés donc les plus actifs (principalement sommets et arêtes). La vitesse de diffusion des atomes déposés va ensuite déterminer la morphologie finale des objets (Fig. 5, encart (A)). Quatre cas dépendant du rapport vitesse de dépôt/vitesse de diffusion, sont envisagés (Fig. 5, encart (B)) : a) la formation d'octopodes lorsque la vitesse de diffusion est très faible par rapport à celle de dépôt, la croissance s'effectue uniquement dans les directions <111> (un nouvel atome déposé n'aura pas le temps de diffuser avant qu'un autre ne vienne se déposer et le bloquer) ; b) la formation de structures concaves lorsque la vitesse de diffusion est un peu inférieure à celle de dépôt : dans ce cas la croissance est faite principalement dans les directions <111> et <110>, et la diffusion n'a lieu que sur les arêtes ; c) la formation de cubes légèrement arrondis, lorsque la vitesse de dépôt est un peu plus faible que celle de diffusion : la croissance est faite dans toutes les directions mais principalement dans la direction <100> ; d) la formation de cubes tronqués lorsque la vitesse de diffusion est très grande devant celle de dépôt, la croissance ayant lieu dans les directions <100> ^[62].

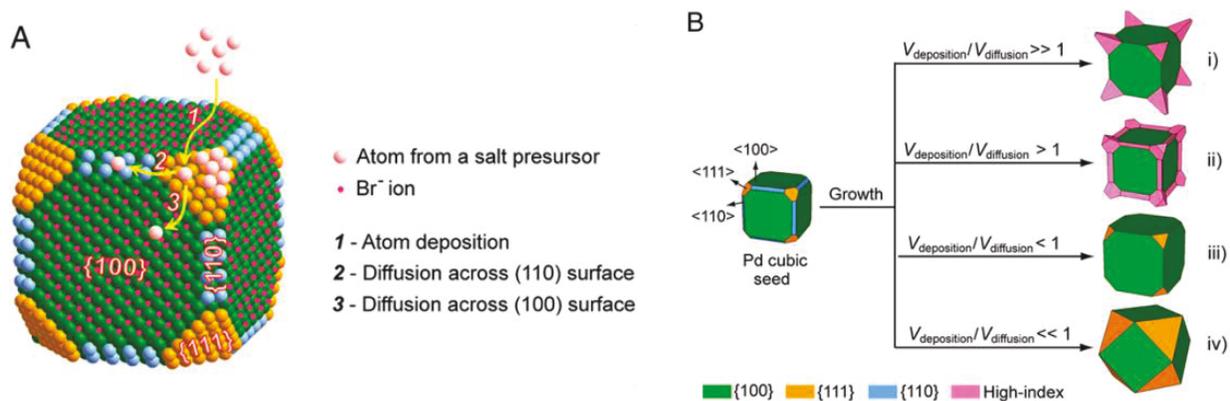


Figure 5 : Effet de la diffusion de surface sur la croissance de particules de Pd : (A) trois possibilités de diffusion pour un atome de Pd déposé sur l'angle d'une particule cubique dont les facettes sont protégées par des ions Br⁻ ; et (B) différentes morphologies obtenues en faisant varier le rapport vitesse de dépôt/vitesse de diffusion. Depuis [62].

Pour faire varier la vitesse de dépôt sans impacter la vitesse de diffusion, une stratégie adoptée dans quelques articles est d'injecter le précurseur à la seringue en goutte à goutte, permettant ainsi de réguler la quantité de nouveaux atomes venant se déposer sur les particules déjà formées. En modulant ainsi la vitesse d'injection, la température et la puissance du réducteur, il est possible de jouer indépendamment sur la vitesse de dépôt et sur la vitesse de diffusion (l'augmentation de la température accélère les deux vitesses mais en réduisant la vitesse d'injection et en choisissant la force du réducteur, il est possible de diminuer uniquement la vitesse de dépôt). De cette façon, le contrôle du nombre de couches de platine déposées sur un germe cubique de palladium (formant ainsi des cubes concaves possédant différents types de facettes) est possible [75, 101].

Dans le même contexte, une autre étude par le groupe de Xia concernant le Pd montre que des modes de croissance symétriques ou asymétriques sont possibles en fonction du nombre de sites de dépôt des atomes sur le germe ainsi que des vitesses de réduction et de diffusion sur ce germe. Par exemple, quand le nombre d'atomes ou d'ions à déposer est limité (concentration du précurseur dans la solution réduite), les atomes se déposent sur les sites équivalents les plus actifs du germe. Sous cette condition et si la diffusion des atomes ajoutés sur la surface du germe est plus lente que l'arrivée des nouveaux atomes, une croissance asymétrique aura lieu [100]. Dans une publication récente, l'observation *in-situ* en microscopie électronique en transmission (MET) environnementale de la croissance de nanocubes vient appuyer ce type d'arguments, basés sur des différences de cinétiques [102]. L'obtention de la morphologie cubique est liée à une vitesse de diffusion des atomes à la surface de la nanoparticule beaucoup plus faible sur les facettes {100} que sur les {111}. Cette analyse est très intéressante et montre la complexité des processus impliqués dans la synthèse des nanoparticules de métaux nobles issues des germes de symétrie cubique. Les paramètres sur lesquels on peut jouer sont liés aux deux vitesses de dépôt et de diffusion sur la surface des atomes métalliques pendant l'étape de la croissance. La formation de structures concaves, peut donc être favorisée dans des conditions très spécifiques.

Jusqu'ici nous nous sommes focalisés sur la production de structures concaves, toutefois de nombreuses autres formes de nanocristaux de platine sont rapportées. Pour un aperçu complet des différentes

morphologies non-sphériques de Pt produites, il faut se référer aux revues plus ou moins récentes publiées sur le sujet ^[46, 103, 104]. Nous allons maintenant commenter, de façon non exhaustive, quelques formes de nanoparticules de Pt trouvées dans la littérature.

Les cubes simples de Pt sont les objets les plus souvent produits. Nous rappelons que le premier article présentant la synthèse de nanoparticules de Pt de formes contrôlées, publié en 1996 par *M.A. El Sayed et al.*, concerne, entre autres, la formation de cubes ^[8]. Plus récemment, des cubes ont pu être obtenus dans un milieu biphasique en utilisant de l'octylamine comme ligand dissous dans la phase organique, du tridecylammonium bromide (TDAB) comme agent de transfert et NaBH₄ comme réducteur. Suivant l'ordre d'addition du ligand et du réducteur, différentes morphologies pourront être obtenues. La formation de cubes est favorisée lorsque l'addition du NaBH₄ est réalisée en premier, permettant au H₂ de se coordonner et de stabiliser les surfaces (100). Cette interprétation est appuyée par des calculs DFT montrant la stabilisation des facettes (001) par l'hydrogène ^[105, 106]. Des bâtonnets exposant des facettes (311) ont pu être formés en employant une silice poreuse (SBA-15) comme moule en combinaison avec un réducteur de force modérée (permettant de limiter la nucléation homogène en dehors des pores) ^[107]. Dans notre équipe, la formation de tripodes et dendrites de Pt a pu être observée dans un système où le dihydrogène est employé comme agent réducteur du H₂PtCl₆ dans l'oleylamine (ici solvant et agent stabilisant) ^[51]. La concentration en précurseur est, dans ce cas, un paramètre clé permettant la formation de germes de différentes morphologies induisant la production de tripodes et étoiles à 5 branches (à basse concentration) ou de multipodes (à plus haute concentration). Des morphologies très originales en forme de cages ont pu être produites récemment par le groupe de *Yunan Xia*. Ces cages de Pt sont obtenues par déposition sélective du platine sur les arêtes et angles de cubes de Pd, puis dissolution sélective de ce dernier, donnant lieu à des structures bimétalliques concaves dans un premier temps, puis *in fine* à des nanoparticules creuses en forme de cages ^[108].

Pour conclure cet état de l'art, nous avons vu que la formation de nanocristaux présentant des surfaces concaves dépend de plusieurs paramètres clefs. Le rôle du ligand est central dans ces synthèses, principalement du fait de leur capacité à complexer le métal et à se coordonner sur certaines faces des nanoparticules. Les bonnes conditions permettant l'accès à des structures concaves sont souvent réunies par hasard, la rationalisation, si elle intervient, est une seconde étape. Néanmoins, ce que nous avons retenu à partir des études répertoriées dans la bibliographie, est que la formation des objets concaves nécessite de travailler sous des conditions de croissance cinétique, qui permettent de ralentir la diffusion des atomes vers des positions énergétiquement plus favorables telles que les surfaces (100) ^[62]. Au cours de notre recherche bibliographique, nous avons vu la préparation de cubes concaves de différentes concavités et de plusieurs métaux. Toutes les synthèses sont faites à des températures supérieures à 50°C pour des particules bimétalliques contenant du Pt ^[74] ou 95°C pour du Pt pur ^[72]. Bien que les cubes concaves exposant des surfaces (110) existent pour des particules de PtCu₃ ^[66], PtSn ^[82], Pd@Pd ^[101] et Pt_xCo_y ^[109], il n'y a pas à notre connaissance, d'exemples de cubes concaves de Pt pur exposant des facettes (110) décrit dans la littérature.

3- Synthèse des nanoparticules

Le travail développé au cours de ce chapitre a été initié par *Susana Bustos-Rodriguez* au cours d'un stage de master recherche (M2R). Le but de ce stage était de synthétiser des nanoparticules anisotropes de Pt à partir d'un précurseur « simple » puis d'adapter les conditions de la synthèse pour faire croître ces particules sur des supports métalliques.

Les précurseurs de Pt les plus courants sont le H_2PtCl_6 et (dans lequel le platine est au degré d'oxydation (IV)) et le K_2PtCl_4 (dans lequel le platine est sous degré d'oxydation (II)). La bonne solubilité de ces précurseurs dans l'eau permet de réaliser la majorité des synthèses produisant des nanoparticules de platine en milieu aqueux. Le principal précurseur de platine employé au cours de cette thèse est le chlorure de platine PtCl_2 . Dû à son insolubilité dans l'eau, peu de publications font état de l'utilisation du PtCl_2 . Nous noterons quand même une publication rapportant l'utilisation de ce précurseur, qui a permis de produire des fils de platine ultrafins en utilisant l'octadécylamine (ODA), une amine aliphatique à longue chaîne (18 carbones), comme stabilisant, le bromure de n-dodecyltriméthylammonium (DTAB) comme agent de transfert de phase, le NaBH_4 comme agent réducteur et le toluène comme solvant ^[110].

En adaptant la synthèse à un milieu purement organique, et non pas biphasique, l'agent de transfert fut éliminé et le NaBH_4 remplacé par le dihydrogène, employé dans l'équipe NCO du LPCNO pour de nombreuses synthèses de nanoparticules de différents métaux par voie organométallique. Bien que le Pt ne soit pas un métal facilement oxydable, toutes les réactions ont été effectuées à l'abri de l'air afin de mieux contrôler les conditions de la synthèse. La préparation des solutions mères avant l'étape de réduction est donc réalisée en boîte à gants (pesées et solubilisation des réactifs dans le solvant).

Dans la synthèse de base, le précurseur PtCl_2 et l'ODA sont introduits dans une bouteille Fischer-Porter puis dispersés dans le toluène. Le rapport molaire entre le Pt et l'ODA est fixé à 1/25. Le précurseur étant très peu soluble dans le toluène, le mélange est par la suite homogénéisé dans un bain à ultrasons durant 10 min. Finalement le réacteur est chargé d' H_2 (3 bars) pour l'étape de réduction.

Quelques publications font état de l'utilisation de l'ODA pour la synthèse de nanoparticules. Elle peut jouer le rôle du stabilisant mais aussi de l'agent réducteur, voire du solvant lorsque la température de synthèse est élevée ^[111-113]. Nous avons examiné si l'ODA est capable de réduire le Pt dans notre solution en l'absence de dihydrogène. Le mélange homogénéisé sans H_2 , donc sans agent de réduction dans le milieu, est laissé à température ambiante pendant trois semaines, au cours desquelles, on observe la couleur de la solution évoluer du beige-marron au noir, signe de la présence de nanoparticules. L'ODA seule a donc réduit au moins une partie de Pt(II) à température ambiante pour former des dendrites de platine comme on peut le constater par observation de l'échantillon en Microscopie Electronique en Transmission (MET) (Fig. 6). Nous pouvons donc conclure que l'ODA est capable de réduire au moins une partie du Pt, cependant cette réaction est très lente à température ambiante.

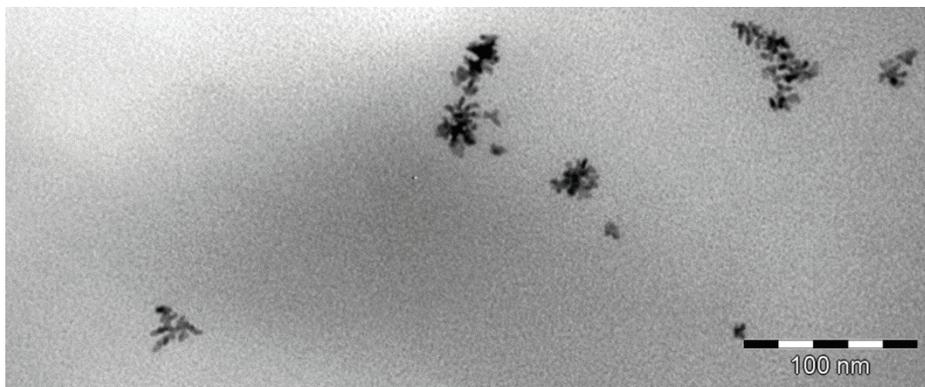


Figure 6 : Particules issues du mélange de PtCl_2 et de l'ODA dans le toluène, à des concentrations identiques à la synthèse standard, laissé en boîte à gants pour trois semaines sans H_2 .

En parallèle, nous avons examiné la suspension formée après l'étape d'homogénéisation par ultrasons et avant la pressurisation sous H_2 . La suspension est opaque et vire du marron au beige lors de la sonication. Nous avons laissé le mélange traité aux ultrasons décanter pendant 30 minutes (Fig. 7).

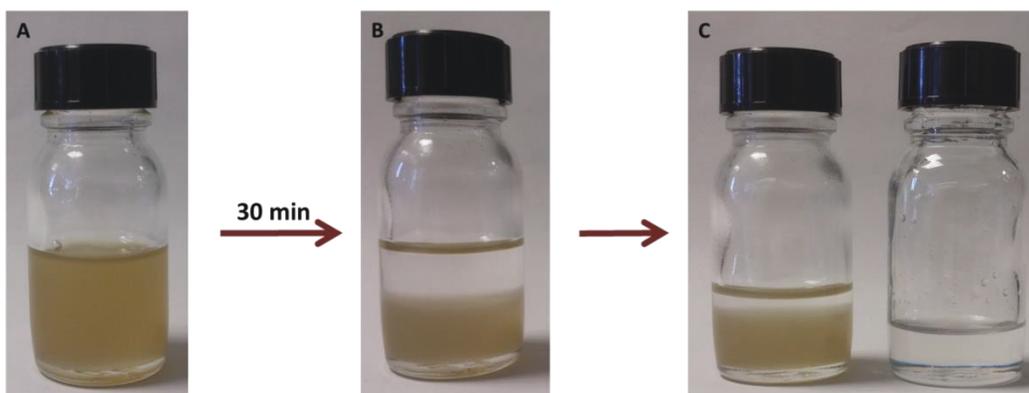


Figure 7 : Mélange de base de la synthèse produisant des cubes concaves de platine. (A) Juste après les 20 minutes d'homogénéisation aux ultrasons. (B) Après 30 minutes de décanter. (C) Après avoir retiré 2,3 mL du surnageant complètement transparent.

Nous avons ensuite retiré le surnageant (environ 2,3 mL, donc environ 33% en volume) et avons fait évaporer le solvant. 127mg de poudre blanche (cristaux très fins) ont été récupérés, où, par analyse ICP, nous n'avons pratiquement pas détecté de platine ($<0,05\%$). On récupère dans le surnageant, environ 32% de la masse d'octadécylamine que nous avons introduite dans le milieu. La phase beige quant à elle est opaque, décanter et contient la quasi-totalité du platine. Nous pensons donc que cette phase constitue le réservoir de Pt. Nous avons tenté de déterminer par RMN en solution la nature de cette phase même si la solubilité est faible, cependant seule l'ODA libre en solution a pu être observée par cette technique. De plus, nous avons réalisé le mélange Pt/ODA en utilisant un rapport de 1/4, en utilisant une concentration

en Pt identique à l'expérience standard et nous observons aussi la formation de la suspension qui décante, ne nous permettant pas une étude par RMN.

Le traitement aux ultrasons permettant d'apporter une source d'énergie importante dans le milieu, nous suspectons la présence de nanoparticules dès cette étape. Nous avons déposé une goutte de la suspension (juste après homogénéisation aux ultrasons et avant introduction du H₂) sur une grille MET pour déterminer si la nucléation commence dès ce stade (Fig. 8). Sur les clichés MET, on observe de nombreuses particules mesurant $1,2 \pm 0,3$ nm (statistique effectuée sur 100 particules). Il n'est pas exclu que ces particules soient formées lors de l'observation MET, par irradiation du réservoir moléculaire du Pt sous le faisceau d'électrons, cependant l'hypothèse de leur formation durant l'étape sous ultrasons est aussi à envisager.

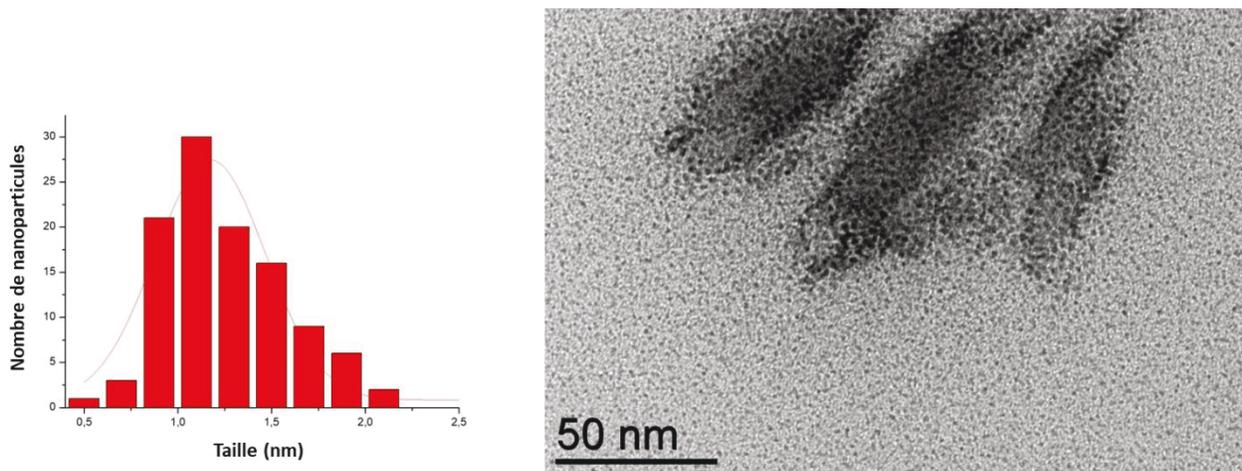


Figure 8 : Observation MET du mélange après homogénéisation aux ultrasons et avant l'introduction du H₂. Taille : $1,2 \pm 0,3$ nm, statistique effectuée sur 100 particules.

Pour confirmer la présence éventuelle de particules plus grosses, non détectées par MET, dans le mélange après homogénéisation aux ultrasons et avant introduction du H₂, nous avons séché la phase décantée (pilulier de gauche Fig. 7, encart (C)) et nous l'avons examiné par DRX. Le diffractogramme DRX réalisé montre l'absence des pics de diffraction du platine métallique (Fig. 9 encart (B)). En comparant avec le diffractogramme de l'ODA (Fig. 9 encart (A)), on remarque une certaine similarité des deux poudres en DRX : les pics observés du mélange semblent correspondre aux pics les plus intenses de l'ODA, cependant on observe la disparition d'un certain nombre de pics de diffraction entre le diffractogramme de l'ODA et celui de la suspension.

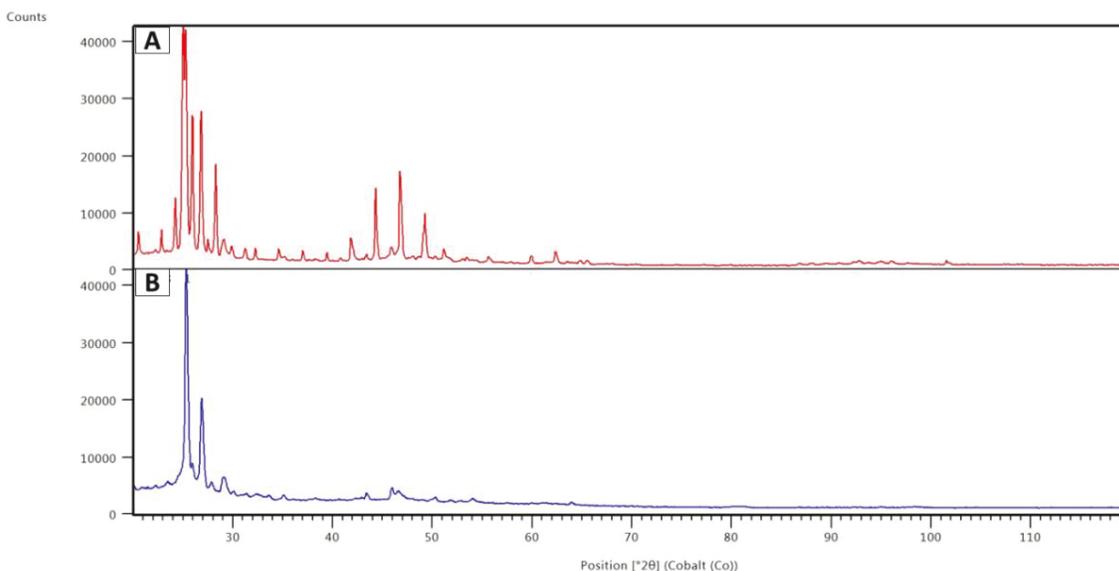


Figure 9 : Diffractogramme DRX : (A) de l'octadecylamine et (B) du mélange juste après homogénéisation aux ultrasons.

Pour résumer, lors de la préparation de la synthèse, après homogénéisation du mélange aux ultrasons, une suspension contenant la quasi-totalité du platine est formée. La présence de nanoparticules dans ce mélange n'a pas pu être confirmée de façon certaine : les particules observées en MET peuvent provenir d'une réduction du Pt moléculaire par le faisceau électronique et, en DRX, de très petites particules de tailles proches de 1nm, vont présenter une largeur des pics de diffraction très importante, nous empêchant de les distinguer, surtout en présence d'un excès d'ODA ^[114]. Néanmoins, le diffractogramme indique qu'il n'y a pas de grosses particules que l'analyse par MET n'aurait pas détectées.

3.1. Réaction à 20°C : production de cubes concaves de Pt

La suspension après homogénéisation par ultrasons est mise sous 3bars de H₂ et ensuite placée à 20°C dans un dispositif permettant de réguler la température, sous agitation. Après 48h de réaction l'observation de l'échantillon par MET, principal outil utilisé pour ces travaux, nous révèle la présence de nano-objets d'une morphologie très particulière de symétrie cubique (Fig. 10). Une répartition relativement bimodale en taille est observée : des petites particules de $7,5 \pm 1,5$ nm ainsi qu'une majorité à $28,5 \pm 14,0$ nm.

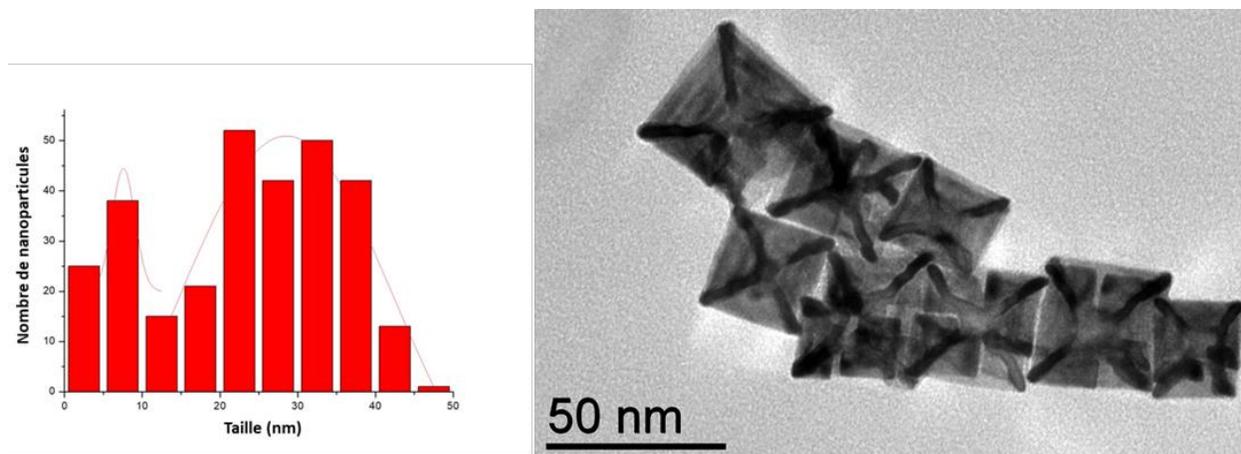


Figure 10 : Clichés MET des particules produites à 20°C pour 48h de réaction. Taille : $7,5 \pm 1,5$ nm et $28,5 \pm 14,0$ nm.

Comme nous pouvons le constater à partir des images MET, les objets, qui semblent être des cubes concaves, se trouvent entourés d'une gangue de matière moléculaire que l'on pense composée d'octadécylamine et d'espèces moléculaires de platine non décomposées. On note également la présence de très petites particules ayant une taille autour du nanomètre ($0,7 \pm 0,2$ nm) (Fig. 11). Ces petites nanoparticules ressemblent à celles observées dans le mélange après homogénéisation (Fig. 8). Néanmoins, il est là aussi possible que ces nanoparticules se forment pendant l'observation MET, par une décomposition sous le faisceau de la matière moléculaire contenant le Pt.

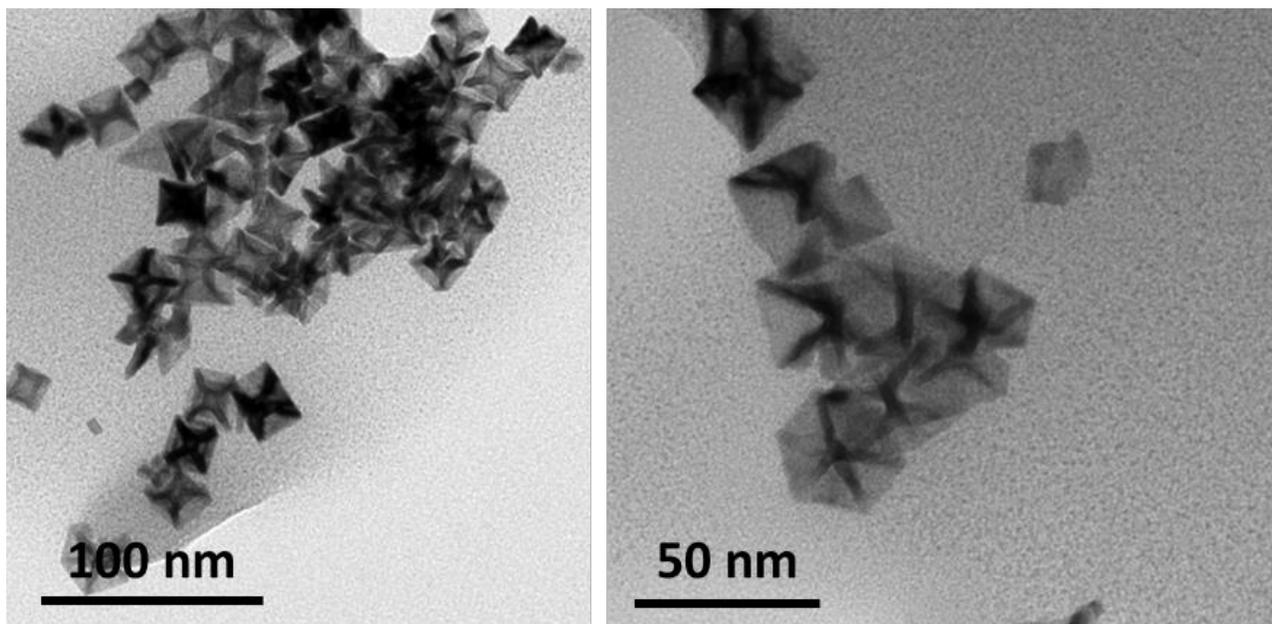


Figure 11 : Photos MET prises à 48h de réaction à 20°C. On voit autour des cubes concaves une « gangue » plus foncée composée, entre autres, de petites particules de platine. Taille des petites particules : $0,7 \pm 0,2$ nm.

Il se pourrait donc que la totalité du réservoir moléculaire du Pt ne soit pas consommée pendant la réaction. Les cubes concaves ont été par la suite lavés afin d'éliminer les espèces moléculaires. Ainsi, pour isoler et purifier les nanoparticules après synthèse, deux méthodes sont employées : la centrifugation et la décantation. Les deux méthodes donnent des résultats identiques en termes de pourcentage métallique dans l'échantillon final. Cependant, même après 5 lavages en utilisant un mélange à 50/50 toluène/éthanol, une grande partie de matière moléculaire ne peut pas être éliminée. La teneur en matière organique dans les échantillons après les lavages et séchage (donc sous forme de poudre) est supérieure à 50% (par analyse ATG). Pour confirmer la réduction non complète du Pt moléculaire à 48h de réaction, nous avons réintroduit la poudre isolée contenant les cubes concaves et la matière moléculaire (Fig. 12 encart (A)) dans du toluène, sous 3bar d'hydrogène, à 60°C pour 24h de réaction (Fig. 12 encart (B)). Les particules obtenues ont une taille plus grande que celle des cubes concaves initialement isolés : $30,4 \pm 4,5$ nm pour les premières et $37,9 \pm 8,0$ nm pour les deuxièmes, et présentent une altération de leur forme.

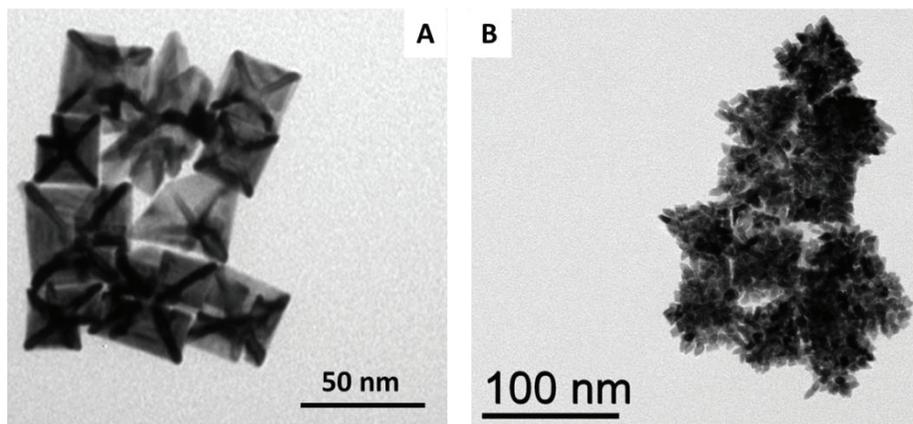


Figure 12 : (A) Cubes concaves produit à 20°C pour 48h de réaction après lavage et séchage, taille : $30,4 \pm 4,5$ nm. (B) Nano-objets obtenus après introduction des cubes présentés en (A) dans du toluène puis chauffés à 60°C sous 3bars d'hydrogène pour 24h de réaction, taille : $37,9 \pm 8,0$ nm.

L'observation de la matière moléculaire de contraste sombre (Fig.11) ainsi que la surcroissance observée (Fig.12) indiquent que la réduction de la totalité du réservoir du Pt n'est pas terminée au bout de 48h. De plus, cette partie du réservoir de platine, qui ne se consomme pas après 48h de réaction, ne peut pas être éliminée par simple lavage des nanocristaux.

Les images obtenues par MET ne permettant pas une visualisation en trois dimensions des nano-objets, une analyse par tomographie électronique a été effectuée par *R. Arenal* et *I. Florea* du laboratoire de microscopie avancée de l'institut de nanosciences d'Aragón (Fig. 13). Cette technique a permis de constater que la morphologie adoptée par les nanoparticules correspond en effet au cube concave.

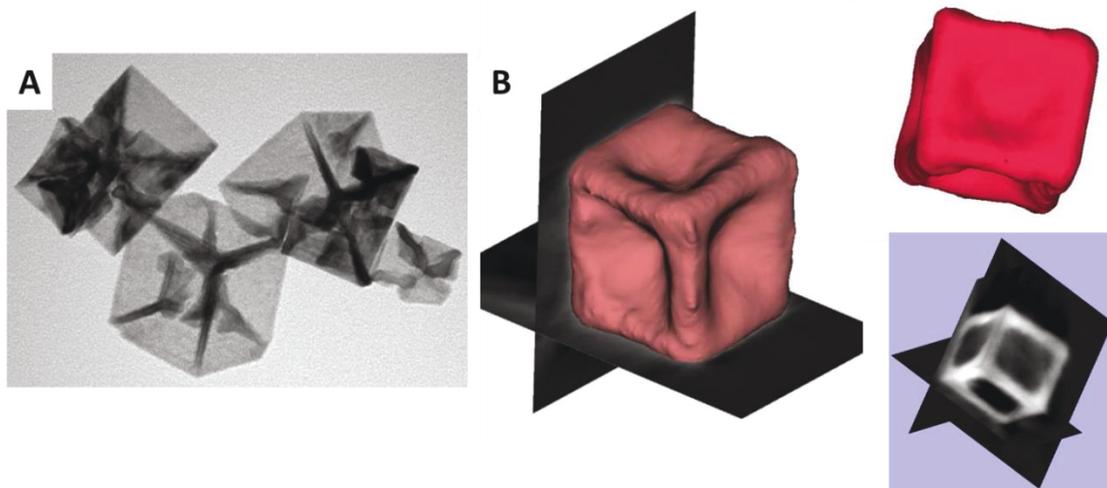


Figure 13 : (A) Image MET de cubes concaves choisie pour comparaison avec la tomographie. (B) Représentation en 3D du volume reconstruit d'un cube concave par tomographie, modèle par R. Arenal & I. Florea (Advanced Microscopy Laboratory - Instituto de Nanociencia de Aragón).

Pour déterminer le type des facettes exposées par les cubes concaves, une méthode généralement utilisée dans la bibliographie est basée sur la MET, qui représente une structure en 3 dimensions par une projection en 2 dimensions. Lorsque le cube est posé sur une de ses faces on peut mesurer l'angle α entre les facettes exposées dont on veut mesurer l'orientation et les plans (100) correspondant aux arêtes des cubes (Fig. 14).

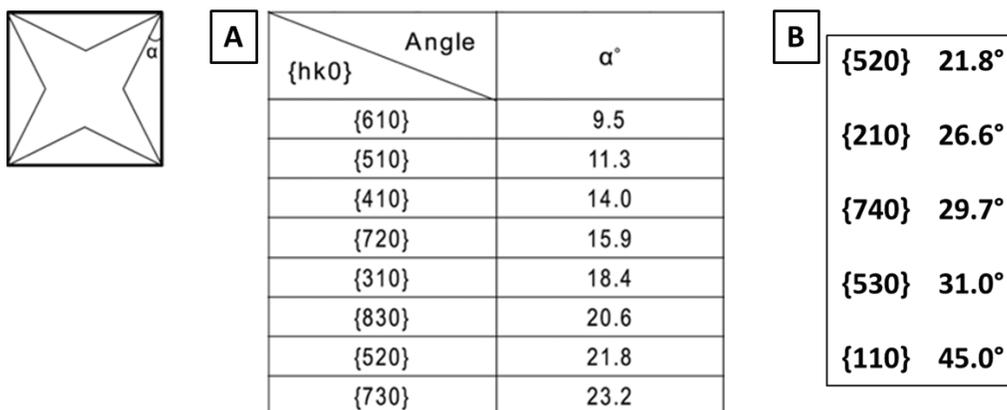


Figure 14 : Valeurs d'angles correspondant aux indices de Miller de facettes de cubes concaves. Reproduit pour (A) et (B) respectivement depuis le SI de [72] et depuis le SI de [82].

Une confirmation est souvent apportée en visualisant de façon très locale sur une petite section du contour d'une facette, par MET haute résolution (HREM) (étant dans un axe de zone bien défini), et en comptant les atomes composant les marches [89, 97, 116]. Néanmoins cette mesure, de par son caractère très local et du fait que ce soit une projection, ne paraît pas très représentative de tout l'échantillon. Dans notre cas, on remarque que les cubes concaves sont généralement posés suivant l'axe de zone (001). Les

mesures d'angles, réalisées au CEMES par *Cécile Marcelot-Garcia*, en vérifiant que l'on se place bien dans l'axe de zone $\langle 001 \rangle$, nous donnent une valeur moyenne de 45° , ce qui correspond à des facettes (110) qui sont les plus énergétiques des facettes de bas indice (pour rappel : pour le *cfc*, par ordre d'énergies croissantes (111) < (001) < (110)) (Fig. 15).

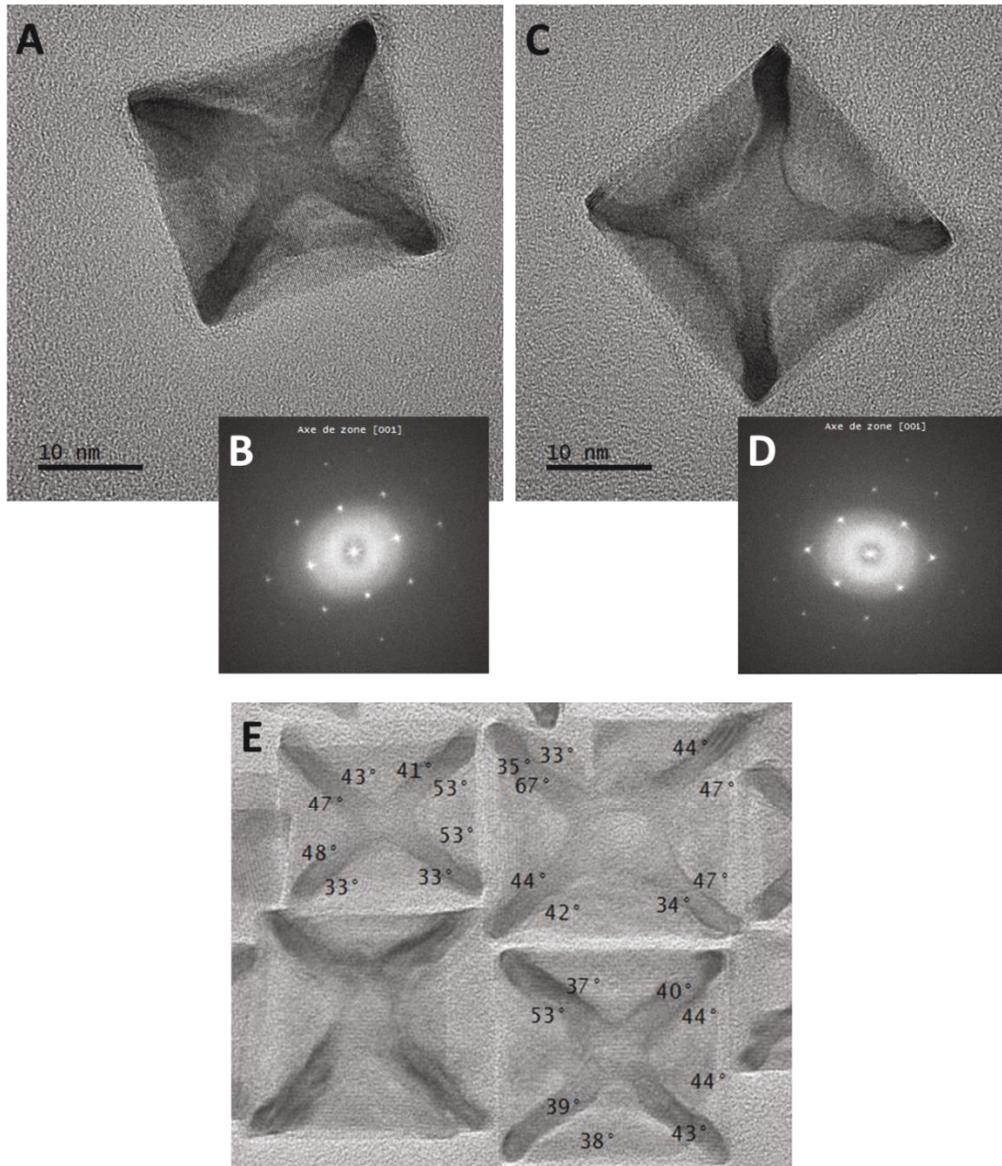


Figure 15 : Clichés en HREM des cubes concaves. (A) et (C) deux cubes concaves (B) et (D) les transformées de Fourier permettant de confirmer qu'on les observe suivant l'axe de zone $[001]$. (E) Une mesure sur trois cubes des angles entre le côté du cube concave (correspondant à l'arête) et le côté des facettes dont on veut mesurer l'angle.

La géométrie adoptée par ce système est originale : nous rappelons que peu de références rapportent la production de nanocristaux (bimétalliques) contenant du platine ayant des facettes concaves (110) ^[66, 82, 101, 109], il n'en existe pas à notre connaissance de Pt pur exposant des facettes concaves (110). De plus, la

formation de structures concaves dans cette gamme de température n'a, à notre connaissance, jamais été mentionnée dans la bibliographie. Il est à noter que bien que les objets soient d'une taille de plusieurs dizaines de nanomètres, un cœur cubique qui est localisé sur la partie centrale des cubes concaves ne semble toutefois pas dépasser les 10 nm (Fig. 16). Les cubes concaves exposent donc une grande majorité de facettes (110). De plus, ils présentent une surface totale plus étendue que des nanocubes simples de la même taille.

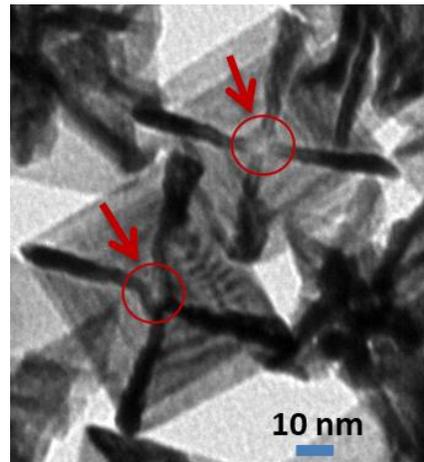


Figure 16 : Mise en évidence de la taille du cœur des cubes concaves

3.1.1. Suivi dans le temps de la formation des nanocubes concaves

Dans l'objectif de suivre l'évolution de la morphologie mais aussi de la taille au cours du temps nous avons choisi 1h, 6h et 48h comme temps de réaction. Un temps de réaction beaucoup plus long (168 h) nous permettra aussi de voir si la réduction du réservoir du Pt peut se compléter. A une heure, on observe un mélange de différentes formes et tailles de particules (Fig. 17) : de très petites particules de tailles inférieures au nanomètre que l'on voit en arrière-plan, correspondent probablement au platine moléculaire décomposé sous le faisceau, dont nous avons déjà parlé auparavant ; de petites particules (environ 1-3nm) n'ayant pas une géométrie bien définie ; et des particules de taille plus importante, principalement des cubes concaves mais aussi des tripodes et des objets ayant une surface importante mais d'un faible contraste, probablement des feuillets (en très petite proportion). La taille moyenne des particules dans cet échantillon est de $14,4 \pm 6,9$ nm.

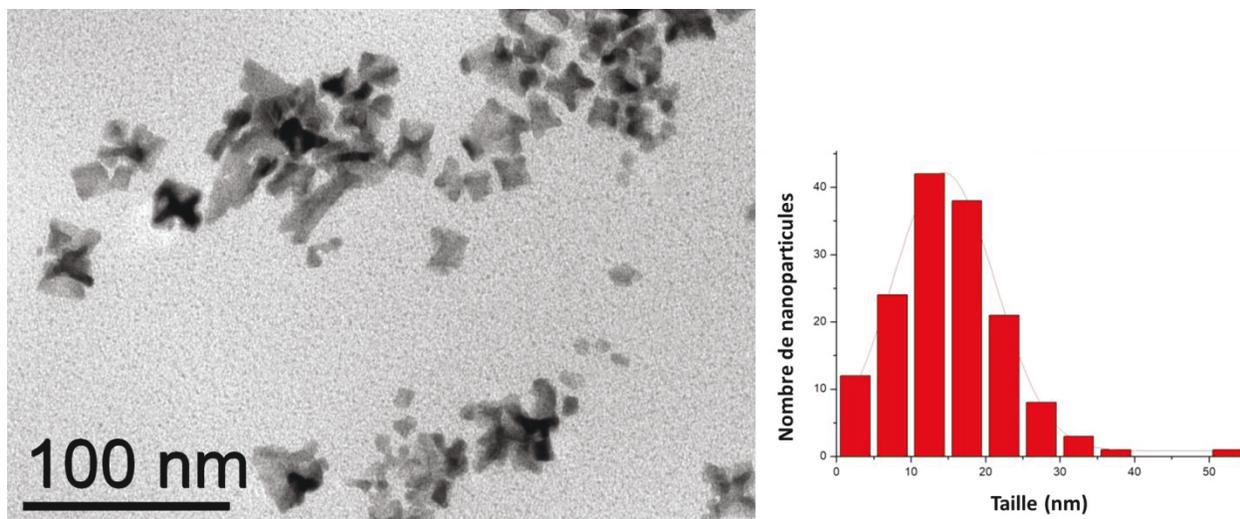


Figure 17 : Cliché MET à 1h de réaction à 20°C. Taille : $14,4 \pm 6,9$ nm.

A six heures, on observe encore la présence des particules sub-nanométriques en arrière plan ainsi qu'une proportion moins importante de petites particules (1-3 nm) de morphologie mal définie (Fig. 18). La présence de cubes concaves dont les facettes (110), semblent encore mal définies est majoritaire mais on note aussi la présence de quelques dendrites. La distribution en taille est bimodale : $5,6 \pm 1,6$ nm et $15,8 \pm 6,5$ nm.

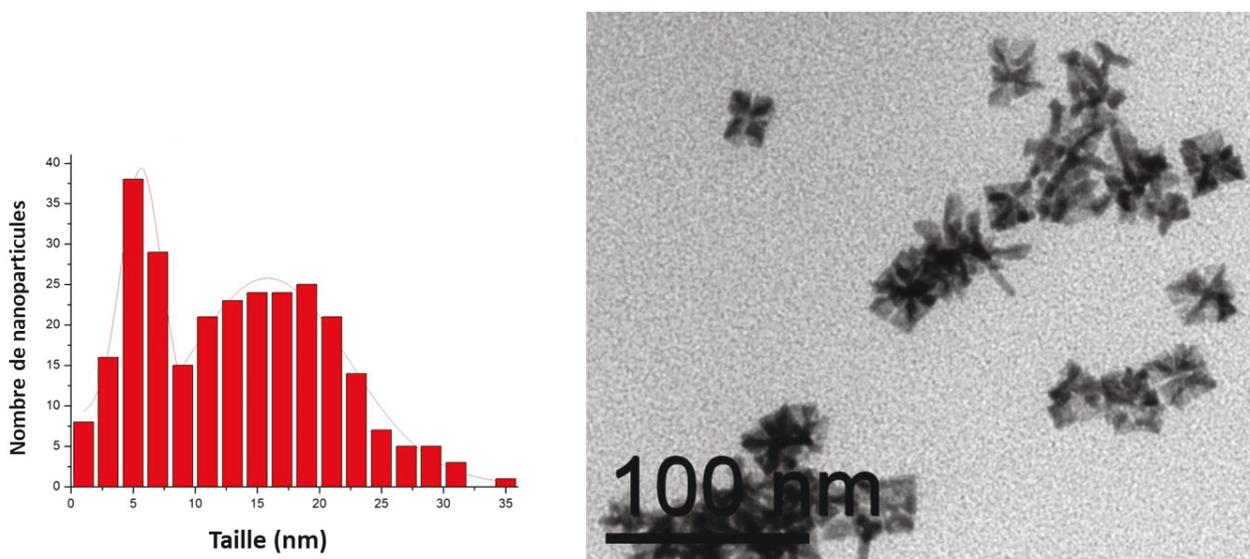


Figure 18 : Cliché MET à 6h de réaction à 20°C. Tailles : $5,6 \pm 1,6$ nm et $15,8 \pm 6,5$ nm.

A 48h, on observe encore la présence de petites particules de morphologies diverses, cependant les cubes concaves sont le produit principal observé dans le milieu (Fig. 19). La présence du platine moléculaire

formant une gangue autour des particules est encore remarquée (Fig. 11), mais dans ce cas on trouve quelques zones où la gangue n'est pas présente, contrairement aux temps inférieurs de réaction (6h et 1h). Les cubes concaves semblent mieux définis, les facettes (110) ont moins de défauts que pour le temps de réaction de 1h et 6h.

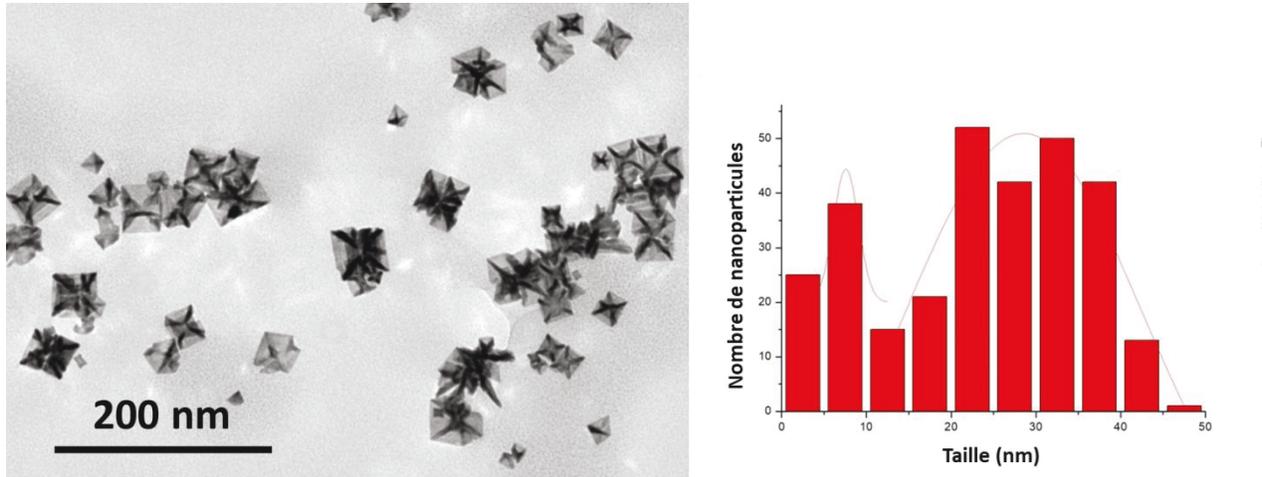


Figure 19 : Clichés MET des particules produites à 20°C pour 48h de réaction. Taille : $7,5 \pm 1,5$ nm et $28,5 \pm 14,0$ nm.

Enfin, à une semaine (168h) de réaction à 20°C, on observe peu de particules dont la taille est inférieure à 15 nm et les cubes concaves sont mieux définis (Fig. 20). La taille des nanoparticules est de $7,5 \pm 2,3$ nm et $37,1 \pm 7,2$ nm avec une majorité de nanoparticules de grande taille. Dans ce cas, la quasi-totalité de la gangue semble être consommée.

A cette température, la cinétique de réduction est très lente. Il faudra une semaine (168h) pour obtenir après lavage un rendement de la réaction en platine de l'ordre de 90% et une teneur en platine variable dans les échantillons, allant de 85% jusqu'à 95% (déterminée par ATG, et ICP). Ici, la quasi-totalité du platine semble donc être sous forme réduite et nous avons pu retirer l'excès de ligands présents.

A partir de ce suivi dans le temps nous n'avons pas pu mettre en évidence une évolution bien claire de la morphologie, puisqu'indépendamment du temps de la réaction, toutes les synthèses produisent des particules de la même morphologie, présentant des facettes (110).

Au fur et à mesure que le réservoir du Pt se consomme, la taille moyenne des particules augmente avec le temps. L'augmentation de taille est très importante dans les premiers stades de la réaction (dans la première heure de réaction) et semble se stabiliser après 48h. La présence de très petits cubes dans tous les échantillons indique que la nucléation est lente et étendue sur toute la durée de la réaction. Il n'y a donc pas une séparation entre la nucléation et la croissance, ce qui est nécessaire pour une monodispersité en taille. Ceci peut expliquer la distribution en taille peu étroite et relativement multimodale.

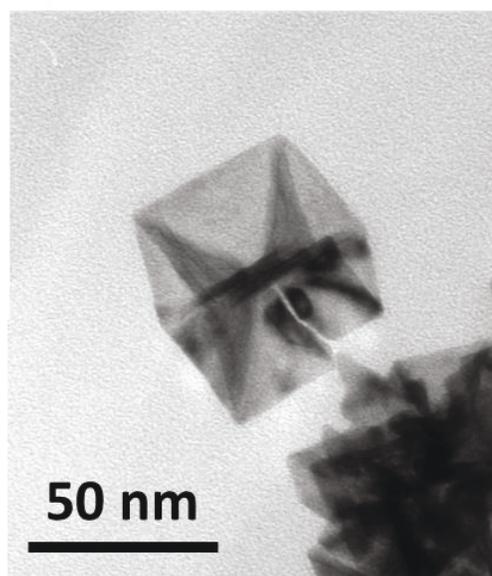
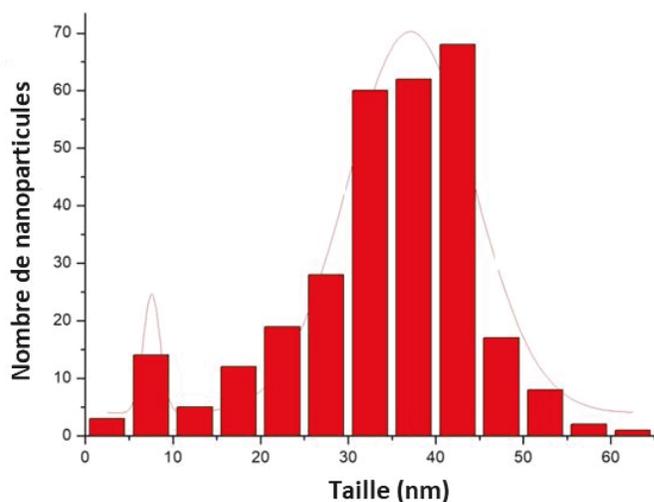
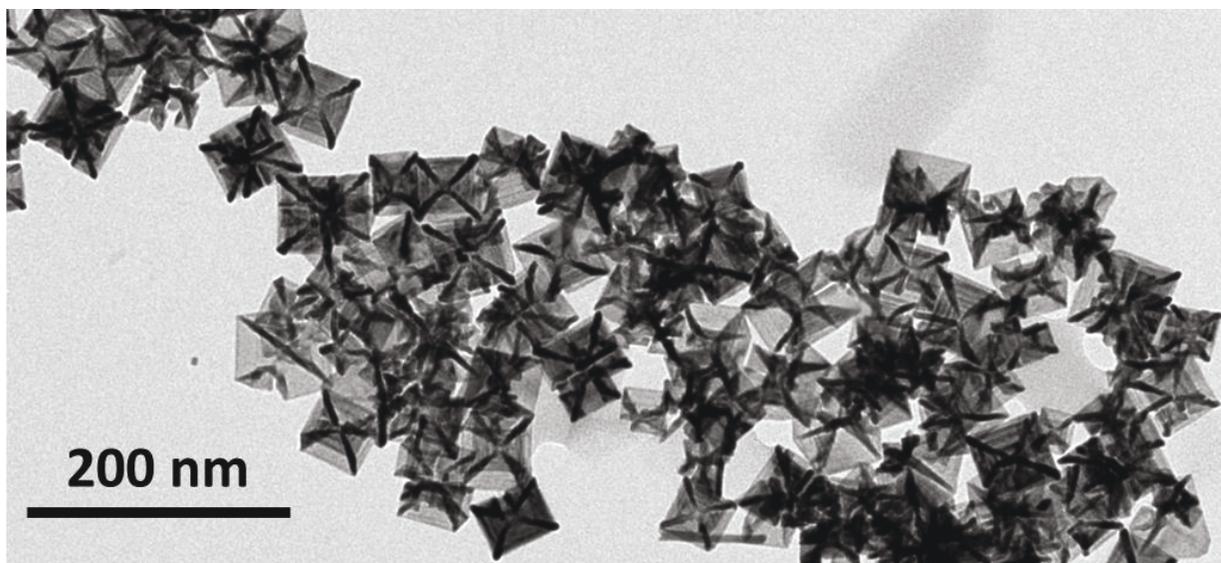


Figure 20 : Clichés MET des particules produites à 20°C pour 168h de réaction. Taille : $7,5 \pm 2,3$ nm et $37,1 \pm 7,2$ nm.

La structure cristalline des cubes concaves de platine, mise en évidence par diffraction des rayons X (DRX), est, comme attendu, la structure *fcc* (ICCD : 00-004-0802) ^[117]. Le diffractogramme de l'échantillon présente les cinq pics de diffraction du platine, correspondants aux plans (111), (200), (220), (311) et (222), classés par ordre croissant de valeur d'angle de diffraction 2θ (Fig. 21). Grâce à la formule de Scherrer, en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, il est possible de calculer la taille des cristallites, donc la taille des particules pour des particules isotropes. Cependant, dans notre cas, la morphologie originale adoptée par les nanocristaux nous oblige à considérer cette information avec prudence. Nous utiliserons donc cette formule pour la suite comme confirmation de la taille des particules (l'analyse DRX permettant une analyse statistique sur tout l'échantillon, donc moins locale que la MET).

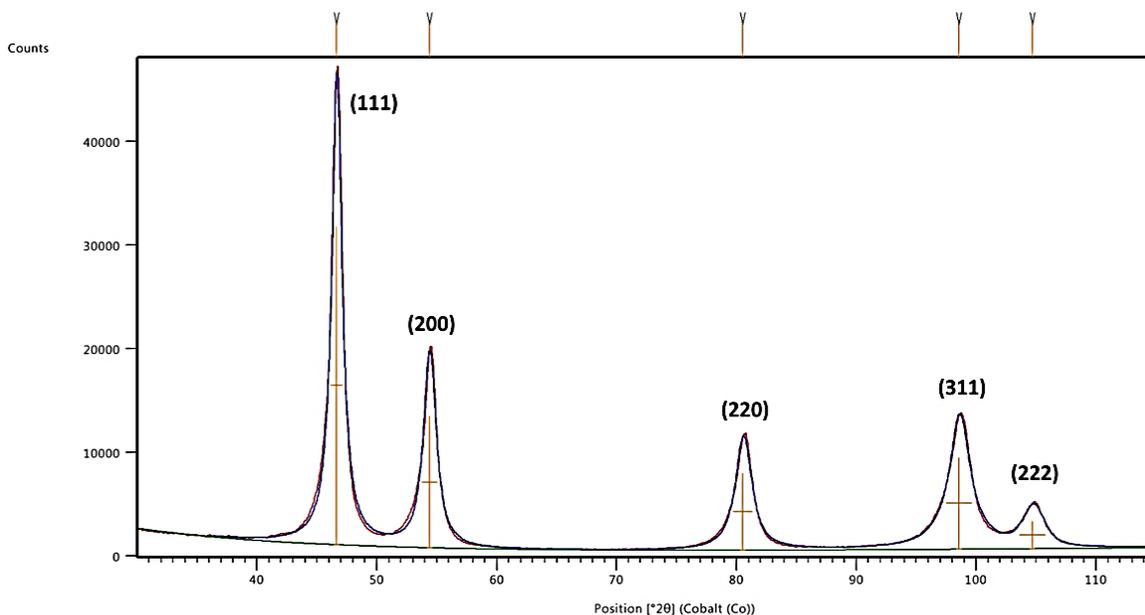


Figure 21 : Diffractogramme DRX des cubes concaves. On peut y distinguer les plans de diffraction (111), (200), (220), (311) et (222).

Il est possible que la valeur calculée par DRX soit plus faible que celle mesurée en MET à cause des feuillets extérieurs des cubes concaves pouvant être trop fins pour diffracter les rayons, réduisant ainsi la taille moyenne apparente des cubes concaves. De plus, le calcul étant valable pour des particules isotropes, il est difficile d'évaluer l'impact de la morphologie concave sur la valeur de taille obtenue grâce à la formule de Scherrer. Concernant l'échantillon caractérisé par DRX, la taille de cristallites mesurée est de 13,9 nm pour une taille mesurée en MET de $37,1 \pm 7,2$ nm.

Suivant nos résultats et les propositions dans la bibliographie, la formation de cubes concaves est basée sur un rapport bien balancé entre les vitesses de dépôt et de diffusion des monomères actifs sur la surface des germes. La basse température employée pour la synthèse de nos cubes concaves implique de faibles vitesses de nucléation et de croissance. Comme nous l'avons constaté, la nucléation qui doit donner lieu à des germes de forme cubique s'étend pendant toute la durée de la réaction, et n'est donc pas séparée de l'étape de croissance. L'équilibre entre la vitesse de dépôt sur les sommets-arêtes des germes et la vitesse de diffusion sur la surface est tel que les atomes qui se déposent lentement n'arrivent pas à diffuser assez rapidement sur la surface pour occuper des sites plus stables en énergie, tels que les facettes (100) du cube. Ceci est aussi probablement lié à une stabilisation préférentielle des surfaces des germes par les ligands présents dans le milieu (ODA, Cl, H₂).

Pour explorer la possibilité de modifier la forme et, si possible, mieux comprendre le processus menant à la formation de ces objets originaux, plusieurs paramètres ont été modifiés.

3.2. Modification de paramètres de réaction

3.2.1. Préparation sous air de la solution initiale

Comme déjà mentionné, la préparation du mélange ODA-PtCl₂ est effectuée en boîte à gants puis la suspension est transférée dans un réacteur Fischer-Porter et mise sous pression d'hydrogène. Nous avons vérifié si cette précaution était nécessaire, en réalisant l'étape de préparation à l'air, dans du toluène commercial, sans étapes de purification (filtration, distillation ou dégazage). Une atmosphère non contrôlée signifie la présence d'oxygène et de dioxyde de carbone dans le milieu. Or, suivant la bibliographie, ces deux espèces moléculaires peuvent jouer un rôle dans la réaction. Dans un premier temps, la présence de dioxygène dans une synthèse de nanocristaux de platine en milieu aqueux, en combinaison avec l'ajout d'HCl concentré, a pu permettre la formation de structures branchées^[91]. En augmentant la quantité d'acide chlorhydrique ajouté, le nombre de branches sur les particules peut être modulé allant de trois branches (tripodes) sans ajout d'acide jusqu'à huit branches (octopodes) à forte concentration en HCl. L'ion Cl⁻ a, dans ce cas un rôle double : un rôle d'oxydant permettant de jouer sur la cristallinité des germes mais aussi sur la vitesse de réduction-dépôt des atomes de Pt depuis la solution sur la surface des germes, et un rôle protecteur des facettes (001) en s'y coordonnant. Rappelons que le platine est un métal qui est très peu sensible à l'oxydation et, dans ce cas, c'est le couple Cl⁻/O₂ en milieu acide qui vient oxyder les atomes des joints de grains des germes polycristallins, c'est à dire des atomes de haute énergie. Lorsque les particules sont monocristallines et/ou de taille plus importante, l'énergie nécessaire pour former un défaut sur une surface de platine (oxyder un atome d'une surface permet d'induire une re-dissolution par corrosion) est trop haute pour avoir lieu^[90].

Le CO₂, quant à lui, peut réagir spontanément avec l'ODA et former un ammonium et un carbamate ayant des propriétés gélifiantes (Fig. 22)^[118] suivant la réaction:



Figure 22 : réaction possible entre le CO₂ et l'ODA.

Dans ce cas, l'interaction avec les espèces moléculaires de Pt, mais aussi les interactions entre les chaînes carbonées des amines seront fortement modifiées, ce qui pourrait conduire à une perte du contrôle sur la morphologie. Bien que cet effet ne doive pas être important dans notre cas (l'atmosphère de la synthèse est purgée avant introduction du H₂), il est possible que du CO₂ résiduel présent dans le solvant induise une légère perturbation du milieu. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 23, la forme globale caractéristique de ce type de particules est conservée (cubes concaves), mais on observe une distribution de tailles élargie, avec de nombreuses particules de plus de 50 nm, et une grande quantité d'objets de morphologie moins régulière ou une agrégation entre eux-ci.

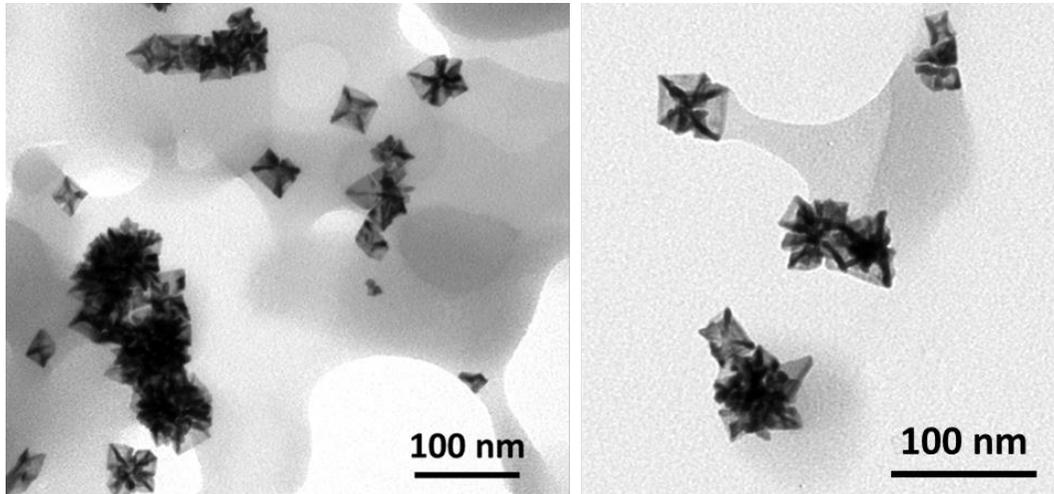


Figure 23 : Clichés MET de nanoparticules obtenues par préparation de la solution initiale à l'air, réaction à 20°C pour 48h.

Nous avons donc réalisé la préparation de toutes les synthèses sous atmosphère contrôlée et en boîte à gants.

3.2.2. Variation de la température

Lorsque l'on fait varier la température, nous modifions les cinétiques des réactions. Les vitesses de réduction, de diffusion des espèces en solution et en surface des particules changent, ainsi que l'étendue et la durée de chaque étape de formation de nanoparticules (nucléation, croissance). À haute température, le produit le plus stable est favorisé et les vitesses de réduction et diffusion des atomes vers ou sur la surface de la nanoparticule augmentent. Il faut aussi noter, qu'en augmentant la température, certaines réactions non observées à basse température deviennent possibles et parfois dominantes.

Lorsque l'on diminue la température à 15°C, et avec un temps de réaction de 168h, la morphologie cube concave est majoritairement conservée mais on observe une diminution de la taille des particules ainsi qu'une large distribution en taille (taille : $10,2 \pm 6,0$ nm) (Fig. 24). De façon marginale, on note la présence de nano-objets de forme allongée et de cubes simples de petite taille qui sont probablement des germes à partir desquels les cubes concaves croissent.

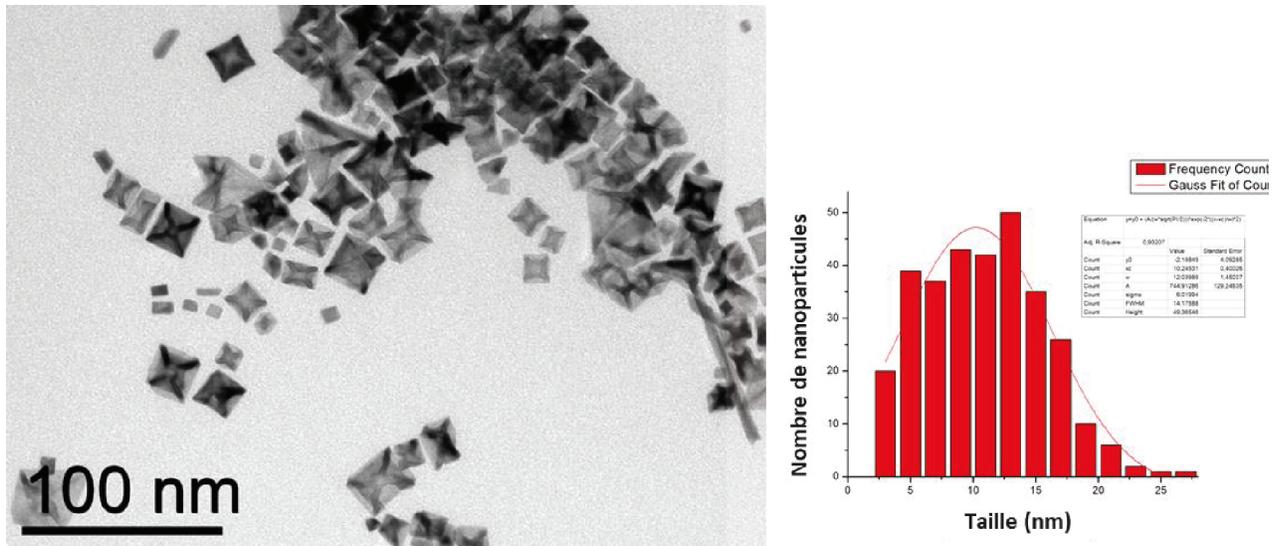


Figure 24 : Cliché MET et distribution en taille des particules produites à 15°C pour 168h de réaction.

Par contre lorsque l'on augmente la température à 30°C, on perd l'homogénéité de forme. En plus des cubes concaves, on observe la production d'une quantité de tripodes qui semblent provenir d'une croissance du Pt sur des germes de morphologies différentes (Fig. 25 encart (A)). Des tripodes similaires ont été observés dans la littérature. Des prismes triangulaires maclés ont été proposés comme germes permettant leur formation (Fig. 25 encart (B)) ^[119].

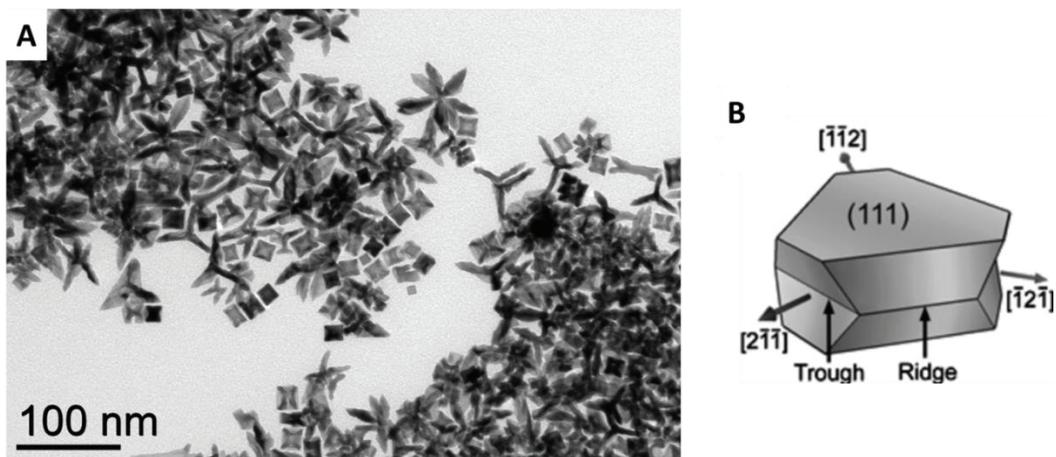


Figure 25 : (A) Cliché MET des particules produites à 30°C pour 168h de réaction. (B) Germes proposés pour permettre la formation de tripodes, depuis ^[119].

Il semble donc qu'une réduction de la température ralentit la réaction, et que la nucléation se fait sur de longues périodes en même temps que la croissance. En revanche, une faible augmentation de la température modifie drastiquement l'homogénéité de la forme des nano-objets. Il est probable que cette

petite différence de température permette la formation de germes de morphologie inhomogène. Par la suite nous avons augmenté la température et nous avons fixé le temps de réaction à 48h. A 60°C, on observe un mélange d'octopodes, et quelques tripodes ayant des longues branches (Fig. 26, encart (A)). A 80°C, on constate la formation de multipodes et d'octopodes. Ici, la proportion de multipodes dendritiques est plus importante que celle d'octopodes (Fig. 26, encart (B)).

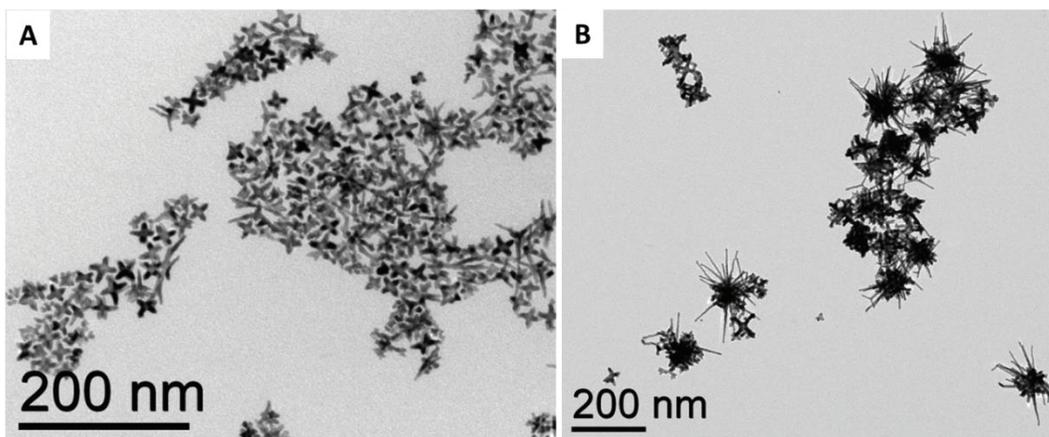


Figure 26 : Clichés MET des morphologies de particules obtenues en faisant varier la température. Réactions sur 48h à (A) 60°C où l'on voit un mélange d'octopodes et de tripodes à longues branches et (B) 80°C où l'on observe un mélange d'octopodes et de multipodes.

A 100°C et pour 24h de réaction, deux types d'objets sont formés (Fig. 27) : des octopodes (Fig. 27 encart (A)) sur lesquels une surcroissance dendritique de Pt est engagée et qui ressemblent aux cubes dendritiques récemment obtenus dans notre laboratoire ^[51] et des multipodes (Fig. 27 encart (B)) ayant de longs « bras » (de longueur variable, jusqu'à 200 nm de long, et de largeur inférieure à 10 nm, en moyenne autour de 5 nm). Les multipodes sont, à cette température, le produit majoritaire. Contrairement à la réaction à basse température, le mélange, après homogénéisation aux ultrasons, se solubilise complètement lorsqu'on le place dans le bain d'huile à haute température (60, 80 et 100°C). La solution, beige opaque à température ambiante, devient jaunâtre et complètement transparente et tourne rapidement au noir opaque (signe de la formation des nanoparticules) en environ une minute dans le cas de la synthèse à 100°C.

Au cours de la synthèse, à 100°C, on observe une consommation des 3bar de dihydrogène introduit pour réduire le platine. Cette consommation correspond à l'hydrogénation du toluène catalysée par le Pt. Pour confirmer cette hypothèse, le milieu de la réaction a été prélevé, après décantation des particules, puis analysé par chromatographie en phase gazeuse. Nous avons observé effectivement la présence de méthyl cyclohexane en plus du toluène dans le milieu après synthèse.

Après lavages (identiques à ceux effectués pour les cubes concaves : 4 lavages toluène/éthanol puis un dernier au pentane), la poudre récupérée contient un pourcentage métallique important (jusqu'à 98,6% en Pt dans l'échantillon), pour un rendement en Pt généralement supérieur à 90%.

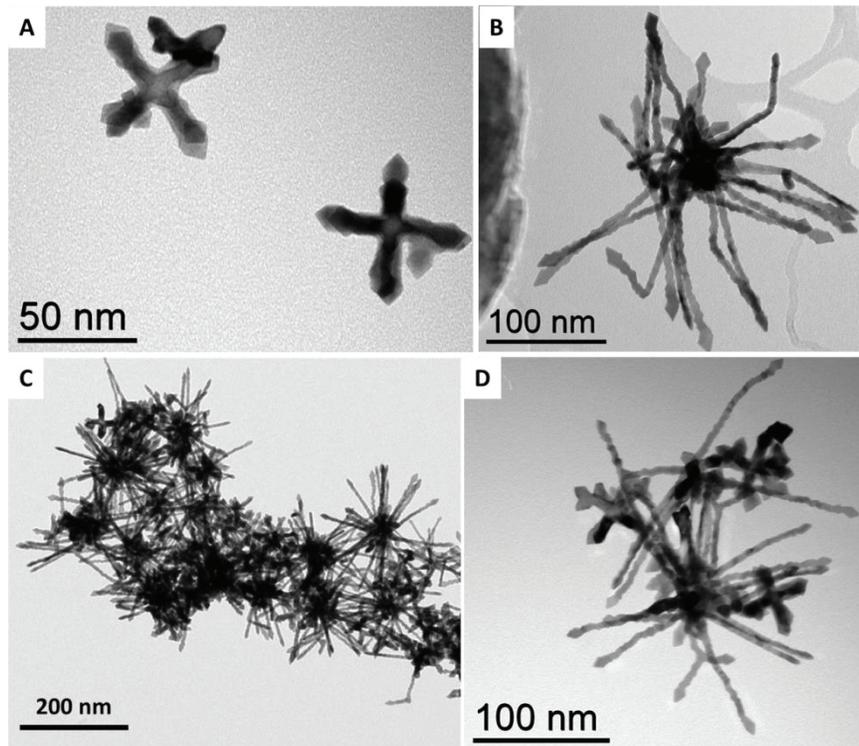


Figure 27 : Photo MET des particules produites à 100°C pour 24h de réaction : (A) les octopodes, (B) les multipodes, (C) et (D) mélange des deux particules observé généralement.

De même que pour les cubes concaves, l'analyse par diffraction des rayons X révèle la structure *fcc* du platine (Fig. 28) ^[117].

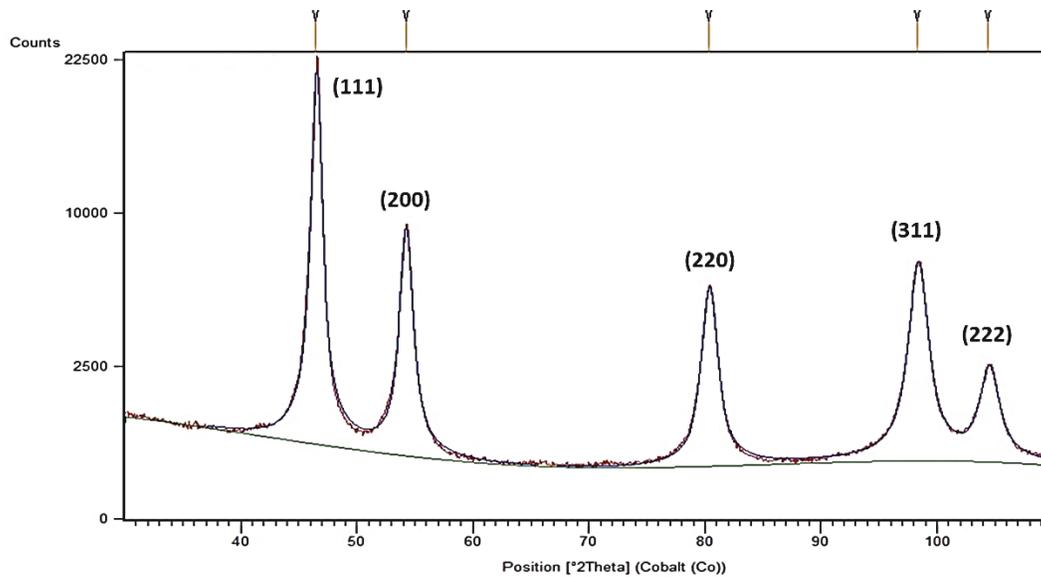


Figure 28 : Diffractogramme provenant d'une analyse DRX des multipodes.

Comme dans le cas des cubes concaves, une observation par HREM a été réalisée par *Cécile Marcelot-Garcia* au CEMES (Fig. 29). Le cœur semble être de forme cubique mais il est difficile à observer à cause de l'interposition des bras. Les bras sont, quant à eux, bien visibles. Suivant l'orientation sous laquelle on les observe, deux formes différentes apparaissent. Observés dans une direction, les bras ont une morphologie crantée. Dans une autre direction, plus rare à observer et correspondant à l'axe de zone [011], les bords sont droits et une macle (« twin plane ») coupe la surface en deux parties identiques (Fig. 29 encart (B)).

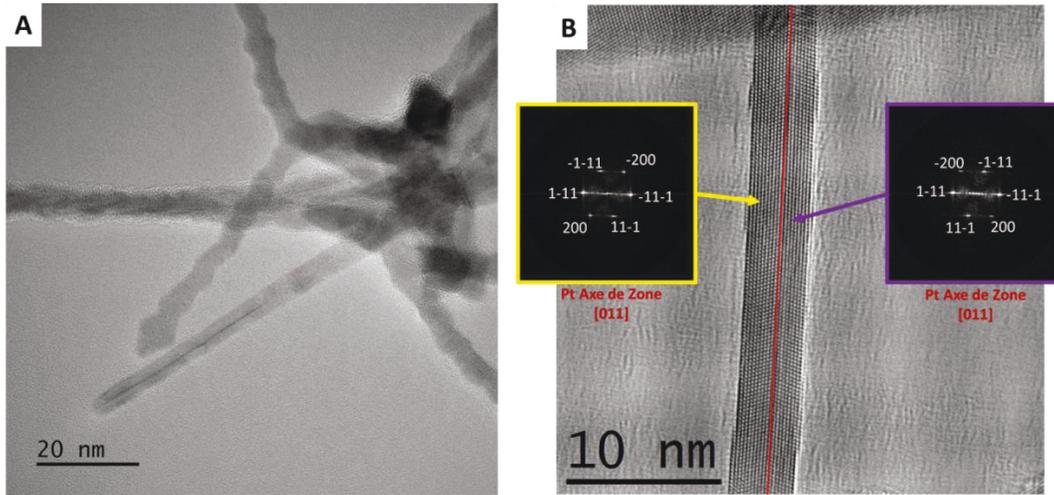


Figure 29 : Observation en HREM des multipodes où on y voit les deux orientations différentes de leurs bras. (A) On peut clairement observer la projection crantée de la majorité des bras des multipodes, mais aussi un bras orienté suivant une autre direction nous permettant de voir le contour lisse du bras, avec la présence claire d'une macle. (B) Le même bras en agrandissement où la macle est visible, tracée en rouge, axes de zone : [011]. Le contraste inhomogène et périodique correspond à la variation périodique de l'épaisseur tout au long du bras.

Des structures semblables ont été observées au laboratoire dans le cas du platine, où l'indexation des facettes a déjà été réalisée (Fig. 30) ^[51].

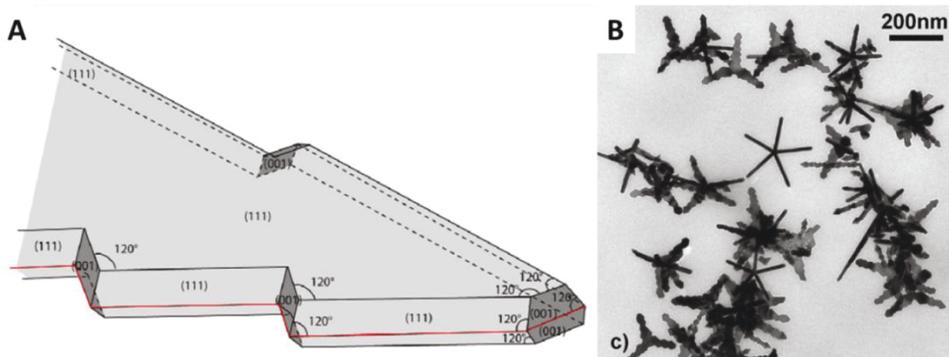


Figure 30 : Morphologies obtenues dans l'équipe précédemment pour des nanoparticules de platine. (A) Indexation des facettes exposées par les bras des multipodes. (B) Image MET représentative de la morphologie des objets synthétisés. Depuis ^[51].

Nous nous appuyons donc sur cette description pour décrire les bras des multipodes, bien que dans notre cas, les bras soient plus fins et moins aplatis. La direction de croissance des bras est suivant la direction $\langle 111 \rangle$. On remarque que le principal type de facette exposée est la facette (111) avec une petite proportion de facettes (001). Nous voyons que la température de réaction joue un rôle très important. En impactant directement la cinétique, elle permet la formation de particules de formes différentes. À haute température (100°C), on observe la formation majoritaire de multipodes dont les bras exposent essentiellement des facettes (111), facettes les plus stables pour le platine. Néanmoins, l'effet le plus impressionnant est la transition morphologique qui surgit entre 20 et 30°C. Nous pouvons penser qu'à 30°C des germes de structures différentes sont produits pendant la nucléation, ce qui n'est pas le cas à 20°C où l'homogénéité de forme des particules indique la production de germe d'une structure beaucoup plus homogène.

Il est donc probable qu'en augmentant la température : (a) l'on forme des germes de formes autres que les cubes simples et (b) l'on favorise largement la vitesse de dépôt sur les sommets des germes qui n'ont pas le temps de diffuser vers des sites plus stables (arêtes et surfaces). Pour la réaction à 100°C comme nous avons mentionné, l'hydrogénation du toluène consomme du H_2 . Par conséquent, la cinétique de la réduction du Pt, doit être impactée. Il est possible que le développement des longs bras fins commence à partir d'une particule déjà formée (d'octapode ou tripode), après que la pression de H_2 ait chuté suffisamment pour ralentir la réduction, et donc le mode de croissance.

3.2.3. Variation du rapport Pt/ODA

Nous rappelons que pour la synthèse à 20°C des cubes concaves, le rapport molaire Pt/ODA est fixé à un 1/25 équivalents (et la concentration de la solution en Pt est de 8,5 mM). Au cours de cette partie, deux rapports Pt/ODA sont employés : 1/10 et 1/100. Il faut noter que dans ces deux cas, comme pour le rapport Pt/ODA = 1/25, il y a formation d'une phase contenant le Pt qui se sépare lentement après sonication.

Si l'on considère que la réaction entre le $PtCl_2$ et l'ODA forme en principe un complexe de formule générale $PtCl_2ODA_2$, une augmentation du rapport Pt/ODA (1/10) devrait assurer un nombre suffisant d'ODA pour s'associer à chaque atome de Pt. Sur les clichés MET il apparaît plusieurs types d'objets : des cubes concaves (de petite et de grosse taille) quelques formes tétraédriques de faible contraste, ainsi que des dendrites qui semblent issus de surcroissance sur des cubes concaves (Fig. 31). La diminution de la quantité d'octadécylamine ne permet donc pas de conserver l'uniformité en termes de forme.

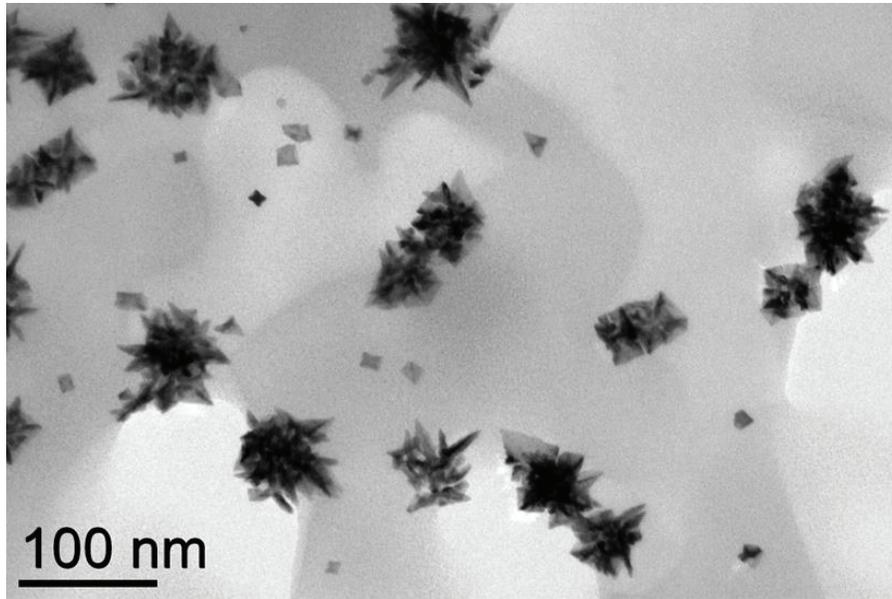


Figure 31 : Clichés MET des particules produites pour 48h à 20°C en utilisant un rapport Pt/ODA : 1/10. [Pt] = 8,5 mM et [ODA] = 85 mM.

Par la suite nous avons quadruplé la concentration en octadécylamine, Pt/ODA : 1/100. Dans ce cas, nous observons la formation de cubes concaves mais de taille inférieure aux particules produites pour un rapport de 1/25 et un même temps de réaction (environ 9 nm pour un rapport 1/100, contre 28,5 nm pour un rapport 1/25) ainsi qu'une large distribution en taille (Fig. 32).

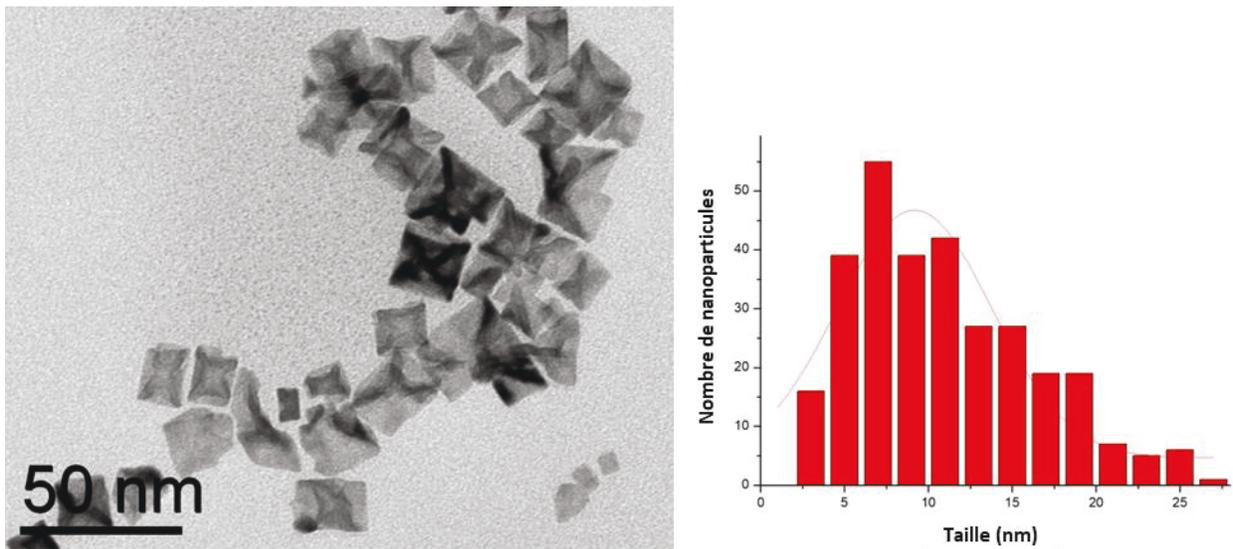


Figure 32 : Cliché MET des particules produites à 20°C pour 48h, le rapport Pt/ODA est fixé à 1/100. Taille des particules : $9,2 \pm 4,6$ nm.

On remarque ici que la concentration en ODA joue un grand rôle pour permettre la formation des cubes concaves. Si elle est trop faible (rapport Pt/ODA = 1/10), bien que l'ODA soit encore en excès par rapport au Pt, on observe la formation de dendrites, ainsi que de cubes concaves de différentes tailles. Lorsque la concentration en ODA est multipliée par quatre, la morphologie de type concave est conservée, mais la taille des objets diminue. Nous constatons, que l'augmentation de concentration en ODA a un effet similaire à une légère diminution de la température de réaction (Fig. 24), une taille diminuée et un élargissement de la distribution. Une concentration minimale d'ODA est donc nécessaire pour permettre la formation des cubes concaves, mettant en avant le rôle de l'ODA comme stabilisant de la surface des nanocubes. Lors de la production de cubes concaves homogènes en termes de forme (donc pour des rapports Pt/ODA de 1/25 et 1/100), le ligand est présent en large excès, on peut donc envisager un encombrement plus important sur les facettes des nanoparticules. De cette façon, les vitesses de dépôt des atomes de Pt sur les germes ainsi que de diffusion à la surface de ces germes sont en équilibre pour permettre la formation des cubes concaves.

3.2.4. Modification des concentrations

Les différentes cinétiques de chaque processus pendant la réaction de formation des nanoparticules étant dépendantes des concentrations des réactifs en solution, mais aussi en phase gaz, il est d'intérêt de varier ces concentrations dans le milieu. Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus en doublant ou divisant par deux les concentrations en Pt et ODA.

Dans un premier temps, nous avons multiplié par deux les concentrations du précurseur et du ligand (Fig. 33). Ici, l'augmentation de la concentration n'a pas d'effets notables puisque des cubes concaves d'une taille similaire sont observés (taille : $29,5 \pm 5,5$ nm).

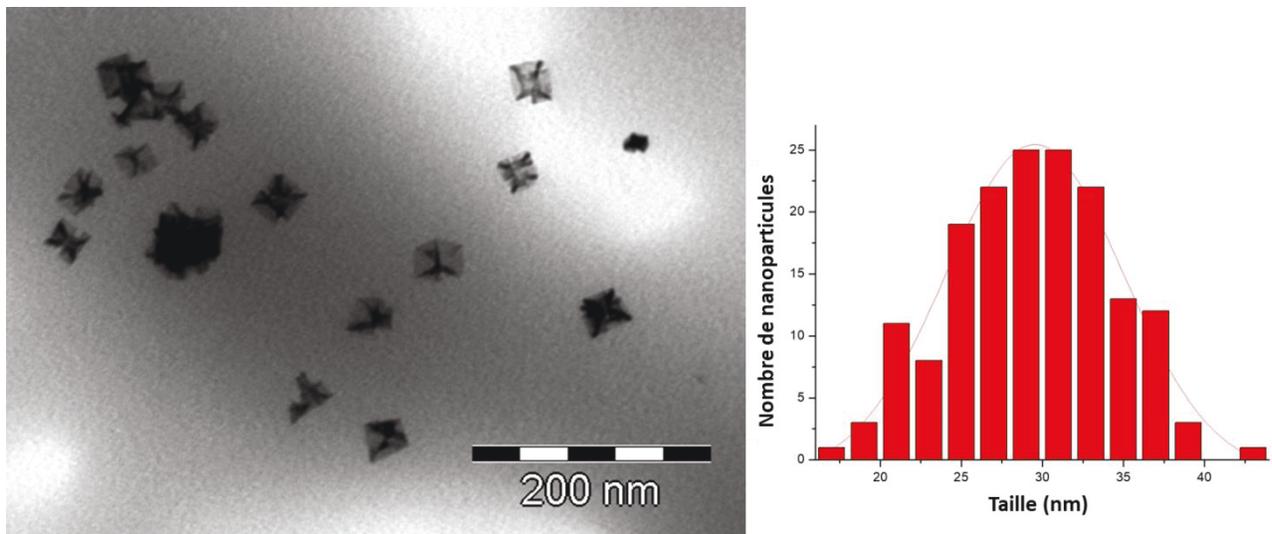


Figure 33 : Cliché MET des particules produites à 20°C pour 48h, la concentration en Pt et ODA est doublée [Pt] = 17 mM et [ODA] = 425 mM. Taille des particules : $29,5 \pm 5,5$ nm.

Cependant, lorsque l'on diminue par deux les concentrations, deux types d'objets sont formés : des cubes concaves ainsi que des dendrites (Fig. 34). Les particules produites dans ce cas ressemblent à celles que l'on a pu observer pour un rapport Pt/ODA = 1/10 (où [ODA] = 85 mM). Notons ici que les concentrations en ODA sont proches dans les deux systèmes (105 mM dans le cas présenté ici), indiquant une fois de plus l'importance de la concentration du ligand pour le contrôle de la forme des nanoparticules.

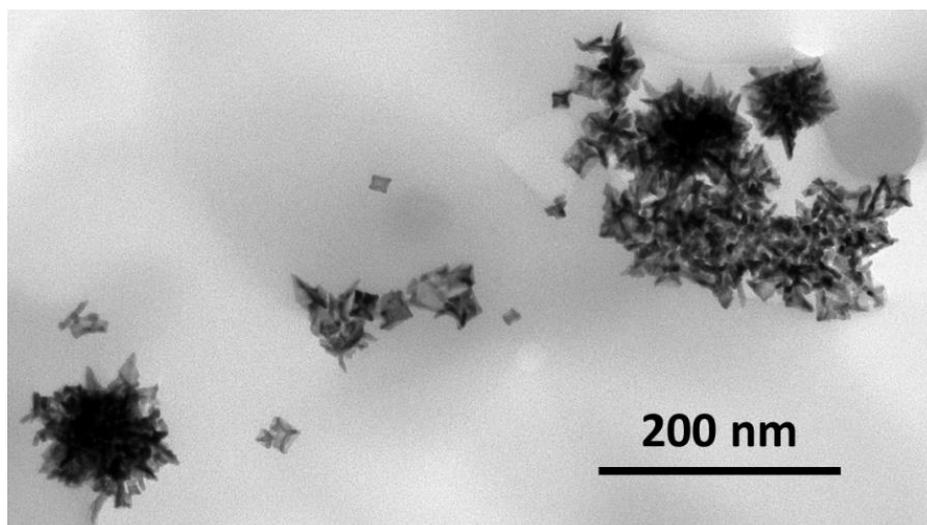


Figure 34 : Cliché MET des particules produites à 20°C pour 48h, la concentration en Pt et ODA est divisée par deux [Pt] = 4,2 mM et [ODA] = 105 mM.

Nous avons pour la suite cherché à modifier la pression en dihydrogène afin d'observer l'effet de l'agent réducteur.

3.2.5. Modification de la pression

La pression de H₂ dans le réacteur permet de jouer sur la concentration en agent réducteur dans le milieu, impactant la vitesse de réduction du précurseur (nucléation et croissance), mais aussi probablement l'état de surface des nanoparticules formées, puisque l'hydrogène peut s'associer à la surface du Pt et même favoriser sa reconstruction [23, 105, 106].

En diminuant la pression en H₂ à 1 bar (pour rappel, dans la synthèse standard P_{H₂} = 3 bars), la formation de cubes concaves, tétraèdres et d'objets dendritiques est observée (Fig. 35). Ces derniers sont probablement issus d'une surcroissance sur les sommets des cubes creux.

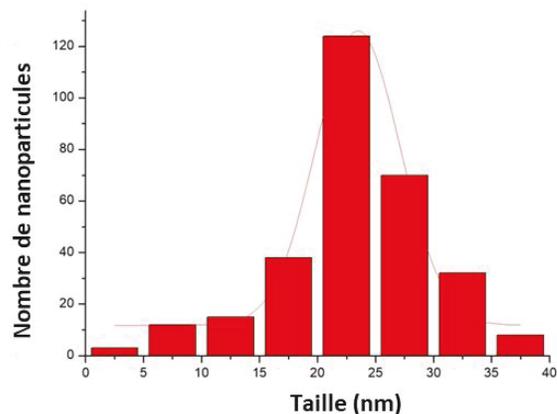
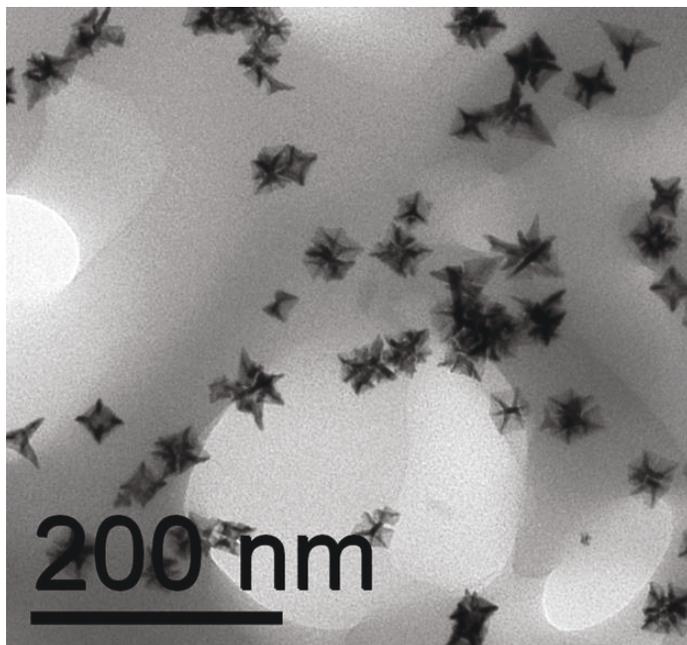


Figure 35 : Cliché MET des particules produites à 20°C pour 48h, la pression en H₂ est fixée à 1 bar. Taille : 23,5 ± 3,6 nm.

L'augmentation de la pression à 4bar n'a pas d'impact sur la morphologie des particules produites (Fig. 36). La taille est du même ordre de grandeur que dans le cas de la synthèse sous 3 bars d'H₂ (taille à 4 bars : 24,8 ± 7,5 nm et à 3 bars : 28,5 ± 14,0 nm).

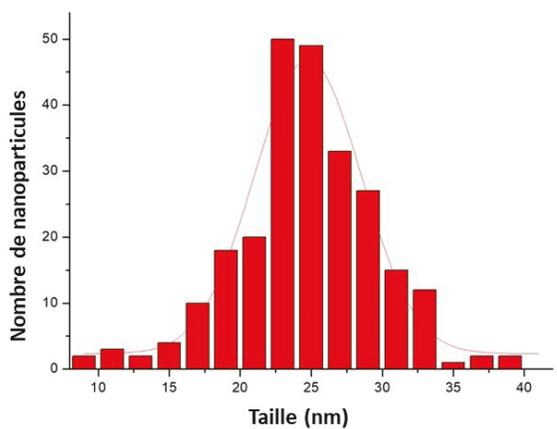
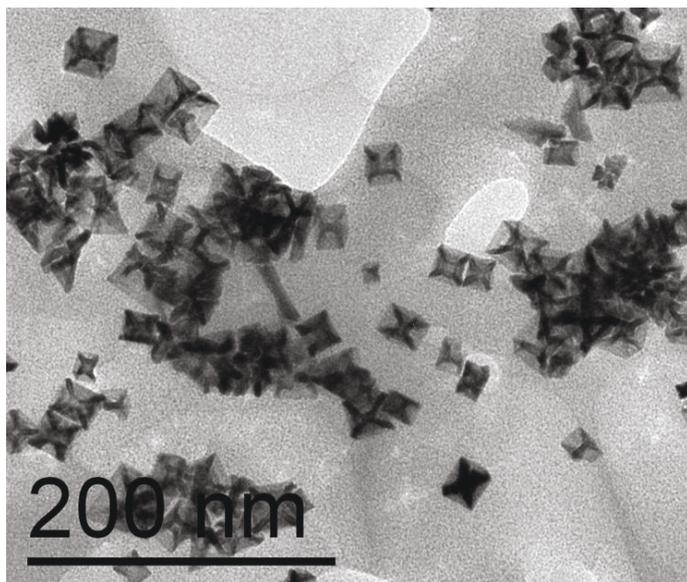


Figure 36 : Cliché MET des particules produites à 20°C pour 48h, la pression en H₂ est fixée à 4 bars. Taille : 24,8 ± 7,5 nm.

Enfin, nous avons réalisé la synthèse en autoclave à 20°C sous 20 bars de dihydrogène (Fig. 37). Généralement, plus la concentration en réducteur est importante, plus l'étape de nucléation est étendue. En résulte un nombre plus important de germes et donc de particules plus petites. Or, ici, le contraire est observé : uniquement la formation de grosses particules de forme mal définie et de tailles allant de 20 nm à plus de 100nm. Il est aussi envisageable qu'à cette pression, les surfaces soient saturées d'hydrogène^[120], ne permettant pas une protection suffisante contre l'agrégation. Il faut prendre en compte qu'à cette pression élevée une production très rapide de Pt(0) ne permettrait pas une diffusion sur la surface des germes, induisant une croissance mal contrôlée en plus de l'agrégation.

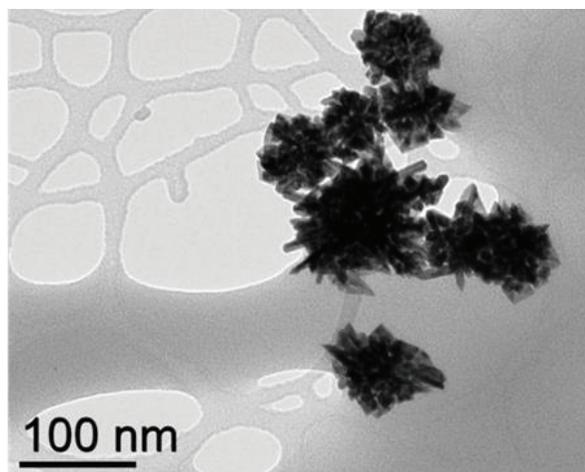


Figure 37 : Cliché MET des particules produites à 20°C pour 48h, la pression en H₂ est fixée à 20 bar.

Nous voyons ici qu'une variation trop importante de la pression induit un changement de morphologie et de taille des particules, cependant une variation plus fine n'induit pas de changements très importants. Il est donc probable que pour de basses pressions (1-4 bars), les processus et les vitesses de production d'espèces dans le milieu et de diffusion sur les germes ne soient pas trop impactés, de façon à conserver l'équilibre entre les vitesses de chaque étape conduisant à la formation des cubes concaves. Néanmoins la surcroissance sur les sommets des objets en basse pression de H₂, est probablement une indication du rôle du H₂ sur l'accélération de la diffusion des atomes vers les sites les plus stables.

3.2.6. Changement de l'amine

La longueur de la chaîne carbonée ainsi que le type d'amine peuvent aussi influencer le résultat de la réaction. Nous avons testé 2 amines différentes : une amine à plus courte chaîne carbonée (l'octylamine) et une amine avec une double liaison (l'oleylamine). Le rapport Pt/amine a été maintenu à 1/25.

L'utilisation d'oleylamine, amine primaire à longue chaîne carbonée (18 carbones) possédant une double liaison en position 9, permet la formation de cubes concaves ainsi que de dendrites (Fig. 38 encart (A)). Les cubes concaves observés dans ce cas sont moins bien définis.

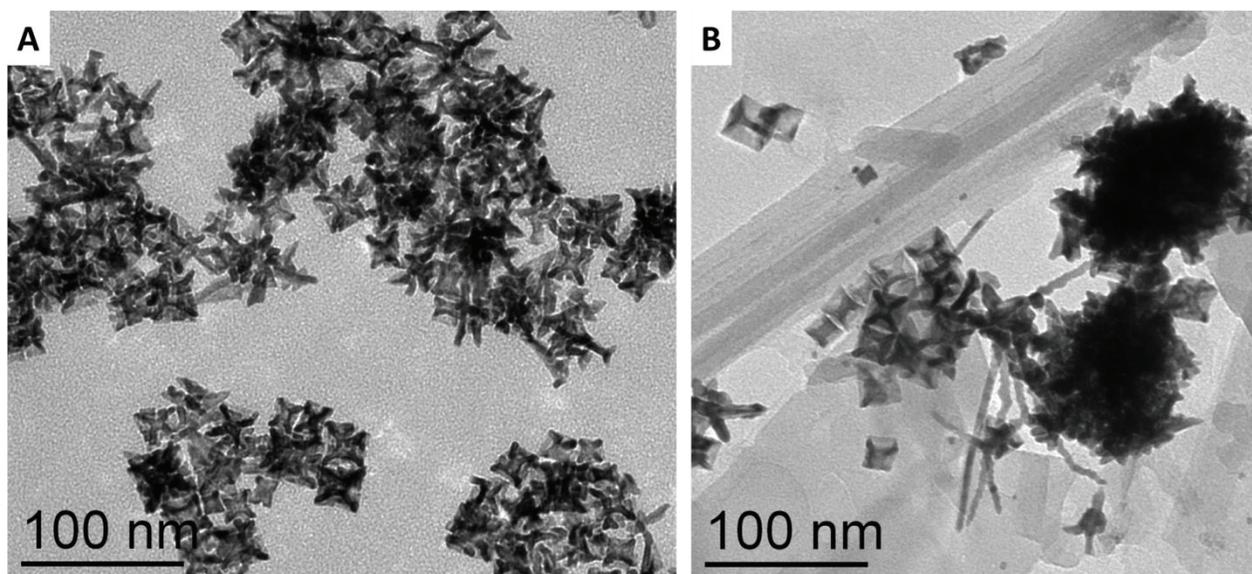


Figure 38 : Clichés MET des particules produites à 20°C pour 48h en utilisant : (A) l'oleylamine comme ligand ; (B) l'octylamine.

Les facettes latérales semblent moins bien cristallisées, en effet sur les clichés MET, on y observe de nombreux défauts. Dans ce cas, la présence de la double liaison peut offrir un mode supplémentaire de coordination aux atomes de platine ou sur la surface des particules pouvant induire un changement des vitesses de dépôt et de diffusion sur la surface des nanocristaux des atomes venant de la solution. La formation de cubes concaves possédant de nombreux défauts et de dendrites peut être ainsi expliquée. La balance entre vitesse de dépôt et de diffusion à la surface des nanocristaux ne permet plus la formation de cubes concaves homogènes. Il faut aussi noter que l'oleylamine possède une double liaison qui pourrait être réduite pendant la réaction avec le Pt fonctionnant comme catalyseur. Dans ce cas, outre une consommation de H₂ que l'on doit prendre en compte, il est important de considérer que le produit de cette hydrogénation est l'ODA.

Réduire la longueur de chaîne du ligand, donc dans le cas de l'utilisation de l'octylamine (8 carbones), permet d'évaluer l'importance des interactions entre les chaînes carbonées, la nature et la force de l'interaction métal-groupe NH₂ ne changeant pas. Pour une même quantité molaire d'octylamine que d'octadecylamine, on observe la formation de cubes plus ou moins concaves et de toutes tailles, ainsi que de structures dendritiques d'une taille variable, allant jusqu'à cinq cents nanomètres pour l'octylamine (Fig. 38 encart (B)).

L'ajout d'un groupement fonctionnel, dans le cas de l'oleylamine une double liaison C=C, sur le ligand principal semble avoir moins d'impact puisque l'on observe encore la formation des cubes concaves, bien qu'ils aient une morphologie moins bien définie.

Le changement de la nature de l'amine utilisée a donc un impact important sur les morphologies des objets obtenus. Le type de groupements fonctionnels présents mais aussi la longueur de chaîne carbonée sont des paramètres importants, néanmoins une corrélation entre la structure de l'amine et son effet sur la morphologie des nano-objets formés, n'est pas facile.

Après avoir examiné l'effet de la nature de l'amine utilisée nous allons maintenant présenter les résultats obtenus en changeant la nature du précurseur de platine.

3.2.7. Changement du précurseur

Le choix du précurseur peut aussi jouer un rôle déterminant sur le résultat de la réaction, puisque la réactivité de chaque précurseur est différente. Ceci influence le type d'espèces qui se forment pendant la réaction et leur stabilité vis-à-vis de la réduction. Les ligands natifs du précurseur sont présents dans la solution et peuvent eux aussi influencer les étapes de nucléation et de croissance, ainsi que le type de surfaces exposées, en s'associant sélectivement sur certaines d'elles.

Cinq différents précurseurs sont utilisés : un précurseur organométallique, le $[\text{PtMe}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$, trois halogénures de platine, les H_2PtCl_6 , PtBr_2 et PtI_2 , ainsi que le $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$.

Nous avons tout d'abord testé un précurseur généralement utilisé pour la synthèse de nanoparticules de platine en milieu aqueux, le H_2PtCl_6 , qui est proche de notre précurseur de choix du point de vue de la nature de l'halogène présent sur le métal. Néanmoins, le nombre d'ions Cl^- par métal ainsi que la présence de H^+ pourrait influencer les morphologies produites. De plus, le Pt(IV) est plus difficile à réduire que le Pt(II). On observe sur les clichés MET de très rares nano-objets, parmi eux, des dendrites mesurant plus de 100 nm ainsi que des dendrites cubiques plus petites issues des cubes concaves par surcroissance (Fig. 39). Notre conclusion est qu'à 20°C les espèces formées à partir de ce précurseur ne sont pas facilement réduites, impliquant la formation d'un nombre réduit de nano-objets possédant une grande taille.

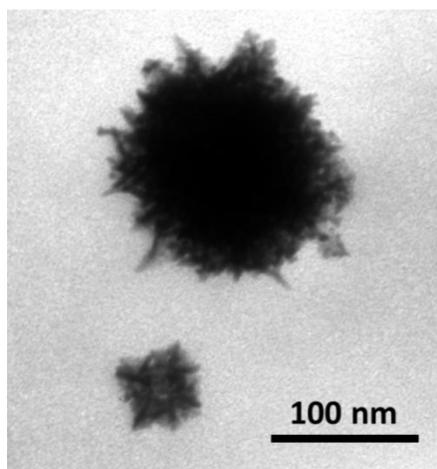


Figure 39 : Cliché MET des particules produites à 20°C pour 48h en utilisant H_2PtCl_6 comme précurseur.

Par la suite nous avons choisi un précurseur organométallique le platine bis-méthyl cyclo-octadiène ($[\text{PtMe}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$). Ce précurseur est utilisé dans notre laboratoire pour obtenir des nanoparticules de Pt avec un état de surface libre de ligands provenant du précurseur^[45]. En effet, durant l'étape de réduction ses ligands sont hydrogénés et ne peuvent plus agir comme stabilisants de la surface des nanoparticules. Dans

nos conditions, après 71 heures de réaction nous formons des particules de formes très différentes (Fig. 40).

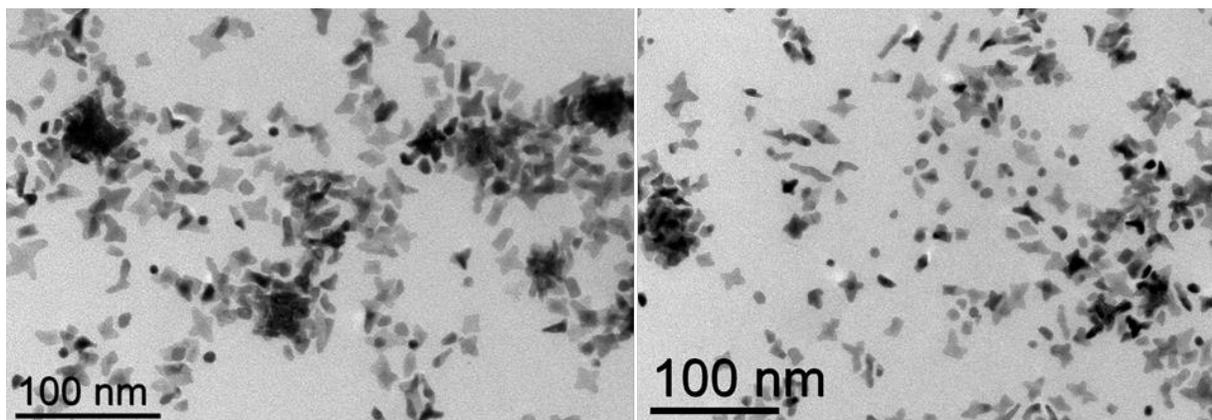


Figure 40 : Clichés MET des particules produites à 20°C pour 71h en utilisant $[\text{PtMe}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ comme précurseur.

Ces résultats sont similaires aux résultats obtenus avec comme amine stabilisante l'hexadécylamine (HDA) et avec un rapport $\text{Pt}/\text{HDA} = 1/10$ [69]. Dans cette publication, la réaction à 110°C en présence d'une proportion moins importante d'amine conduit à des objets similaires pour des temps courts de réaction. Cependant, ces objets se transforment au cours du temps en des objets plus gros et de forme cubique, produit favorisé du point de vue thermodynamique. En revanche, pour le rapport $\text{Pt}/\text{HDA}=1/10$ les auteurs attribuent la formation des nano-objets métastables à la quantité importante de HDA dans le milieu réactionnel. La persistance du produit cinétique dans notre cas, doit être liée à la température basse à laquelle nous travaillons ainsi qu'à la grande proportion de ligands utilisée.

Un des précurseurs les plus couramment utilisé, ne contenant pas d'halogènes, est le platine acétylacétonate ($[\text{Pt}(\text{acac})_2]$). Nous avons pu voir dans l'état de l'art que ce précurseur a déjà été employé pour générer des structures concaves exposant des surfaces à hautes énergies (hk0) ou (hh0) [39, 66, 82, 85]. À 20°C et sous les mêmes conditions qu'avec le PtCl_2 nous observons par MET uniquement la formation de ce qui semble être des amas de platine plus ou moins épais composés de gros feuillets, supportant des cubes d'une légère concavité (Fig. 41). Dans ce cas, la vitesse de réduction est très faible et la solution reste jaune opaque pendant presque deux jours. Il faut 40h avant d'observer une teinte de plus en plus foncée, virant au noir.

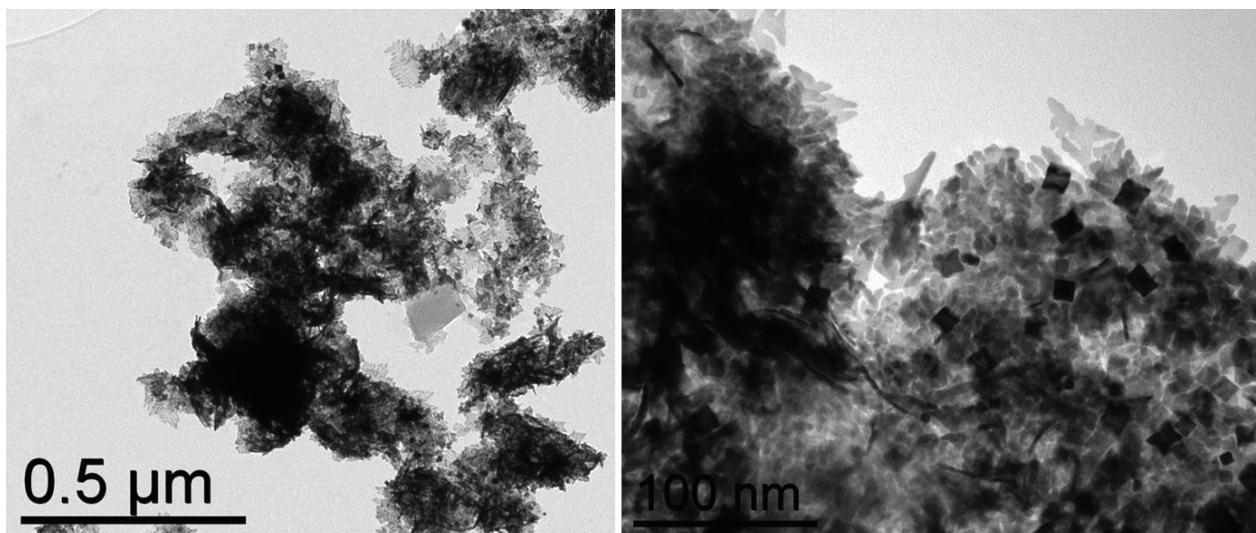


Figure 41 : Cliché MET des particules produites à 20°C pour 49h en utilisant $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ comme précurseur. Echelle de l'image de droite : 100 nm.

Lorsque des temps plus longs sont appliqués, nous observons à peu près le même mélange avec des feuillets dendritiques de platine, cubes simples et cubes de différentes concavités (en dehors des feuillets) (Fig. 42). Ici les rendements sont très faibles, il reste encore beaucoup de platine sous forme moléculaire après une semaine de synthèse (dans ce cas on calcule un rendement de 19%).

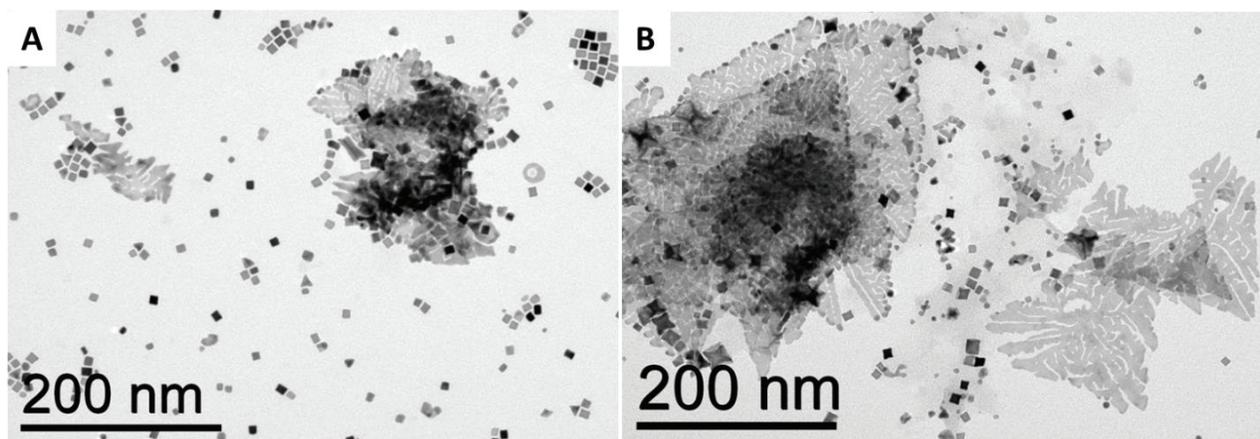


Figure 42 : Clichés MET montrant les particules obtenues en utilisant $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ comme précurseur pour (A) 96h de synthèse et (B) 168h de synthèse.

Nous avons déterminé, par HREM, l'orientation cristallographique de ces feuillets de platine (Fig. 43). L'axe de zone $[111]$ est identifié. En considérant que ces feuillets sont plans, on peut en déduire qu'ils présentent une orientation cristallographique (111) .

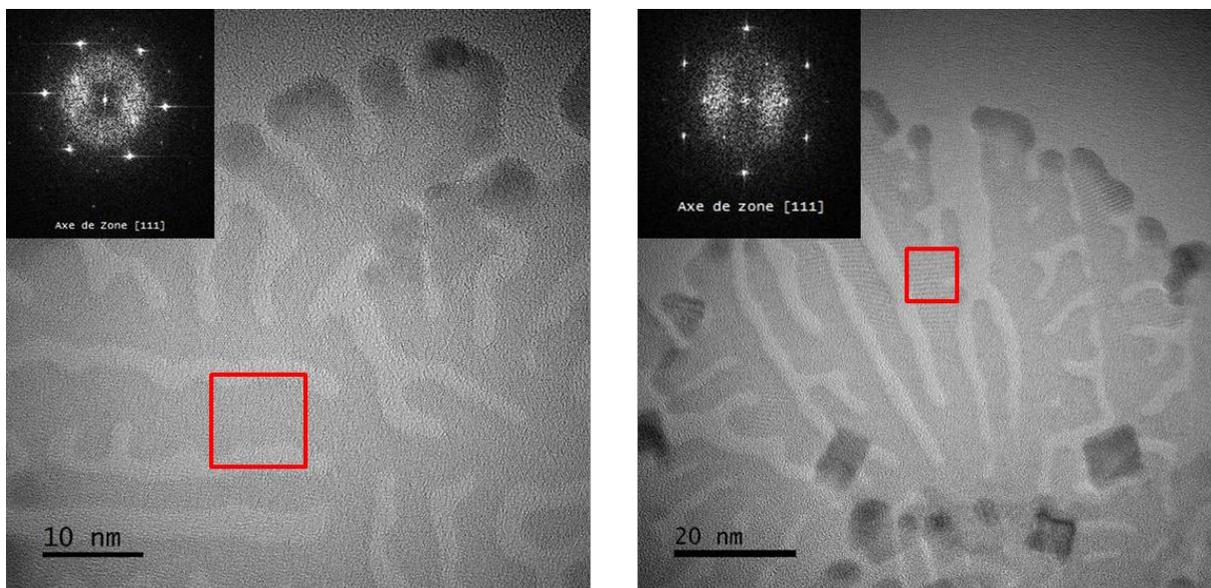


Figure 43 : Observation en HREM par Cécile Marcelot-Garcia, des feuillets de platine produits à partir du précurseur $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ à 20°C pour 96h de réaction. Dans le cadre en rouge, aire sur laquelle la transformée de Fourier est effectuée, qui est dans l'axe de zone [111], si l'on considère la surface comme étant plane, l'exposition cristallographique des feuillets est (111).

Les feuillets 2D de métaux sont très rares dans la bibliographie. Dans le cas du Pt nous n'avons répertorié que deux cas de feuillets de Pt ^[121, 122]. Dans la publication la plus récente, des feuillets dendritiques ont été synthétisés dans un milieu biphasique (eau-acide oléique) en présence d'un copolymère tribloc et à température ambiante à partir du précurseur H_2PtCl_6 . La quantité d'acide oléique ainsi que celle du copolymère tribloc jouent sur la formation des feuillets. Néanmoins, aucune suggestion n'est donnée pour l'explication de ces effets. Bien qu'une rationalisation de la formation de ces objets intéressants et rares ne soit pas possible, on peut noter la forme globalement triangulaire de leur contour. Il est donc possible que leur formation commence par une croissance anisotrope des germes adoptant une forme de prisme triangulaire (Fig. 25 encart (B)). Une passivation des facettes (111) par les ions acétylacétonate combinée à une passivation des autres facettes par l'ODA, qui est labile et permet une stabilisation envers la coalescence mais n'empêche pas pour autant le dépôt d'atomes de Pt, pourrait expliquer la formation des feuillets.

Bien que les ions des halogènes soient généralement considérés comme stabilisants préférentiels de certaines facettes des métaux nobles ^[6], leur rôle exact n'est pas clair ^[123]. Ils sont souvent présents dans le milieu réactionnel provenant du précurseur métallique ou comme contre ions des agents de transfert de phase. Nous avons donc cherché à explorer l'effet des différents halogènes en utilisant des halogénures de platine existant dans le commerce. Le fluorure n'étant pas disponible commercialement, nous avons essayé deux précurseurs : le bromure et l'iodure de platine. La littérature indique que pour une surface de Pt (110) l'énergie d'adsorption de l'halogène suit l'ordre : $\text{I} > \text{F} > \text{Br} > \text{Cl}$ ^[80].

Pour analyser la nature des facettes exposées lors de la production de structures concaves, des mesures d'angles entre le bord du cube et la projection des facettes dont on veut estimer l'orientation (parallèles à l'axe de zone), ont été effectuées. Nous avons essayé de sélectionner les cubes posés sur un de leurs côtés, en considérant que lorsqu'ils sont positionnés de cette façon (donc quand les facettes du haut et du bas du cube se superposent parfaitement) on se situe autour de l'axe de zone [001]. On observe que c'est rarement le cas, car en suivant les contours de la particule nous ne formons pas un carré mais plutôt un losange. Donc, les valeurs d'angles sont souvent approximatives. De plus, aucune statistique n'a été effectuée. Les valeurs d'angles ne sont donc pas exactes mais peuvent donner une indication sur la nature des facettes exposées.

En utilisant le PtBr_2 comme précurseur à 20°C , nous observons la formation de quelques cubes concaves mais surtout de nano-objets des formes irrégulières (Fig. 44). Il est aussi évident que la concavité des cubes n'est pas la même que dans le cas de l'utilisation du PtCl_2 . Ici, on trouve un angle systématiquement plus petit (inférieur à 30°), et des valeurs non homogène d'un angle à l'autre du même cube et d'un cube à l'autre (Fig.44). Il semble donc que lorsque l'halogène présent est le brome, la formation de facettes de hautes énergies (hk0) soit favorisée. Néanmoins, une analyse qualitative montre qu'il n'y a pas de formation sélective d'un seul type de facette.

Dans le cas du PtBr_2 , la réaction à 100°C pendant 24h permet d'obtenir un mélange de cubes et de tripodes avec des branches (dont le contour est cranté) qui nous rappellent les branches des multipodes obtenus à 100°C en utilisant le PtCl_2 (Fig. 45). Ce type de nano-objets est déjà connu dans la bibliographie [51, 119]. Des prismes triangulaires maclés sont probablement dans ce cas les germes donnant lieu aux tripodes (Fig. 25 encart (B)).

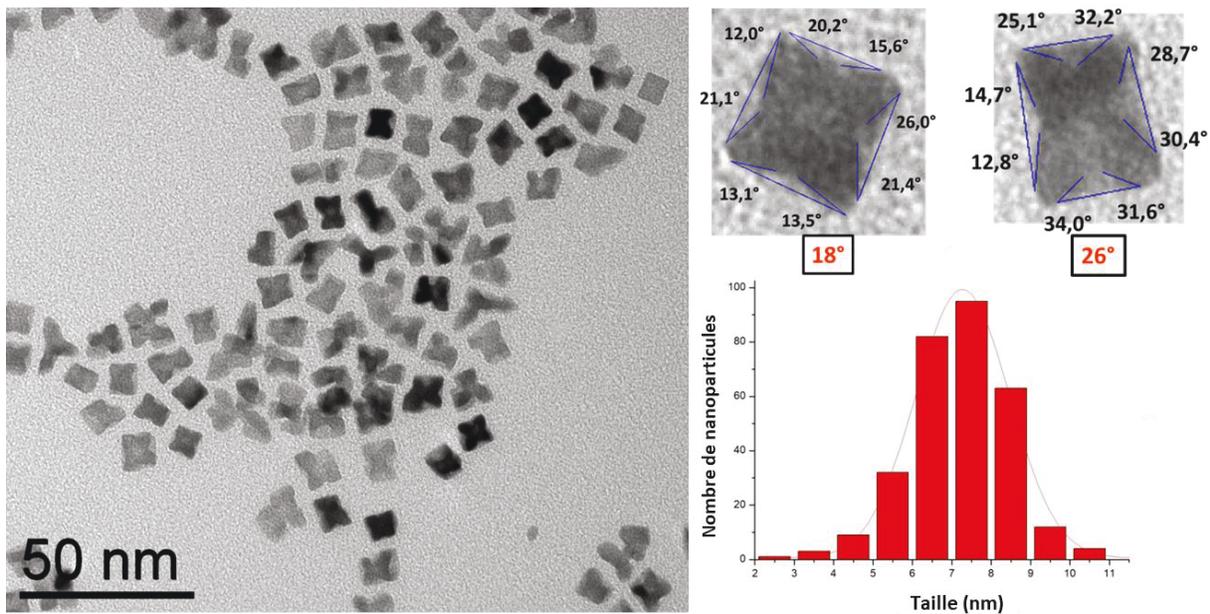


Figure 44 : Clichés MET montrant les particules obtenues en utilisant PtBr_2 comme précurseur à 20°C pour 48h de réaction. Les mesures d'angles entre les bords de deux cubes et la projection des facettes dont on veut estimer l'orientation donnent une moyenne de 18° et 26° indiquant respectivement des facettes (310) et (210) (Fig. 14). Taille des cubes concaves : $7,3 \pm 1,2$ nm.

Les nanoparticules formées après 48 h de réaction en utilisant le PtI_2 semblent aussi présenter des facettes concaves, mais nous ne sommes pas en présence de cubes, du moins la symétrie cubique n'est pas évidente à percevoir (Fig. 46).

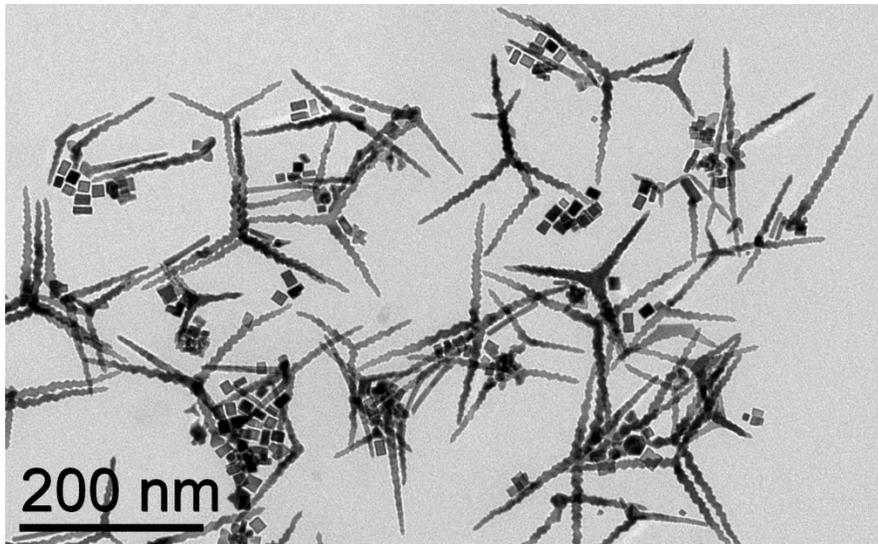


Figure 45 : Clichés MET montrant les particules obtenues après 24h de synthèse à 100°C en utilisant PtBr_2 comme précurseur.

Les objets semblent plus arrondis et on note même la présence d'objets de forme quasi-sphérique. L'utilisation d'iodure de platine est un exemple déjà reporté dans littérature, où par différents mécanismes (formation d'iodures de platine ralentissant la vitesse de réduction et protection des facettes) la croissance de « pétales » est favorisée [79]. La morphologie des nanoparticules obtenues dans notre cas est similaire à celles obtenues dans la publication pour des concentrations moyennes d'ions I^- ajoutées dans le milieu. Nous pouvons donc penser que l'aspect plus arrondi des nano-objets obtenus avec le PtI_2 pourrait être le résultat d'une différence moins importante entre la vitesse de la production et la vitesse de dépôt d'atomes de $\text{Pt}(0)$ par rapport à la vitesse de diffusion sur les germes, associé à une forte coordination de l'iode à la surface des particules permettant de former les excroissances (« pétales »).

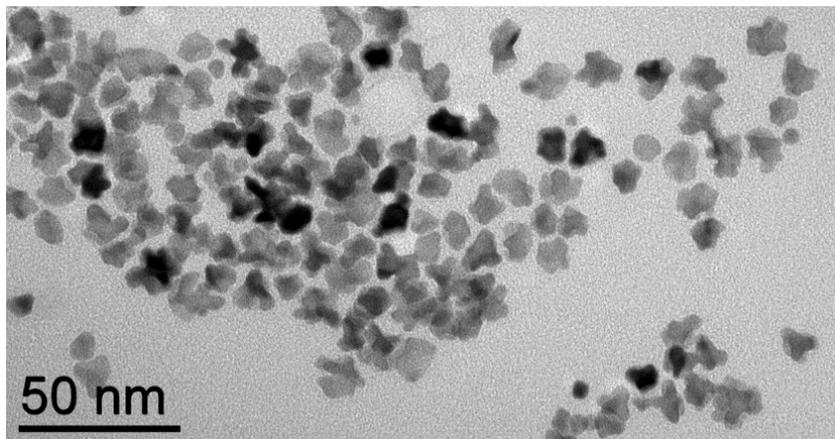


Figure 46 : Clichés MET montrant les particules obtenues après 48h de réaction à 20°C avec PtI_2 .

En conclusion, nous avons pu voir que la morphologie des nanoparticules obtenues est très dépendante du précurseur de platine utilisé. Le degré d'oxydation du précurseur ainsi que la nature des ligands présents sur le métal ont un fort impact.

Après avoir évalué l'effet du précurseur, nous allons présenter les résultats obtenus en faisant varier le solvant de la réaction.

3.2.8. Changement du solvant

Jusqu'ici, le toluène est le solvant que nous avons utilisé pour la synthèse de nos nano-objets. Lorsque l'on change de solvant, il est possible de changer la solubilité des espèces moléculaires et donc des vitesses de réactions. Dans le cas des solvants coordinants, il est aussi possible d'avoir une coordination du solvant sur le métal soit sous sa forme moléculaire, soit sur la surface des nanoparticules.

Nous avons testé trois solvants différents du toluène : le nonane, le 2,2,4-triméthyl-pentane et l'anisole (Fig. 47).

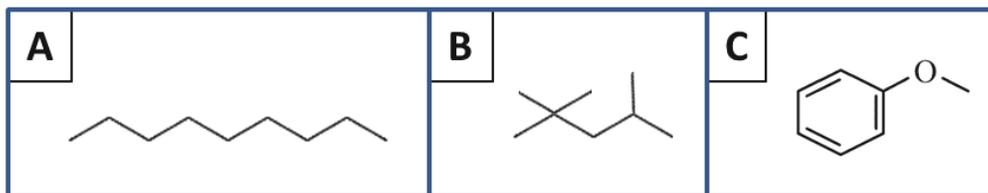


Figure 47 : Formule topologique des solvant utilisés : (A) le nonane, (B) le 2,2,4-triméthyl-pentane et (C) l'anisole.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 48. Pour comparaison, les nanocubes concaves obtenus avec le toluène sont présentés aussi (Fig. 48 encart (A)). Dans l'anisole, solvant plus polaire que le toluène mais possédant aussi un cycle aromatique, on observe la formation de cubes concaves de tailles diverses et moins homogènes en terme de forme (Fig. 48 encart (B)). Si l'on utilise le nonane (Fig. 48 encart (C)) ou le 2,2,4-triméthyl-pentane (Fig. 48 encart (D)), deux solvants apolaires, on forme des cubes mais aussi des particules allongées (en grande proportion dans le 2,2,4-triméthyl-pentane) ne présentant pas de morphologie bien définie et des agrégats.

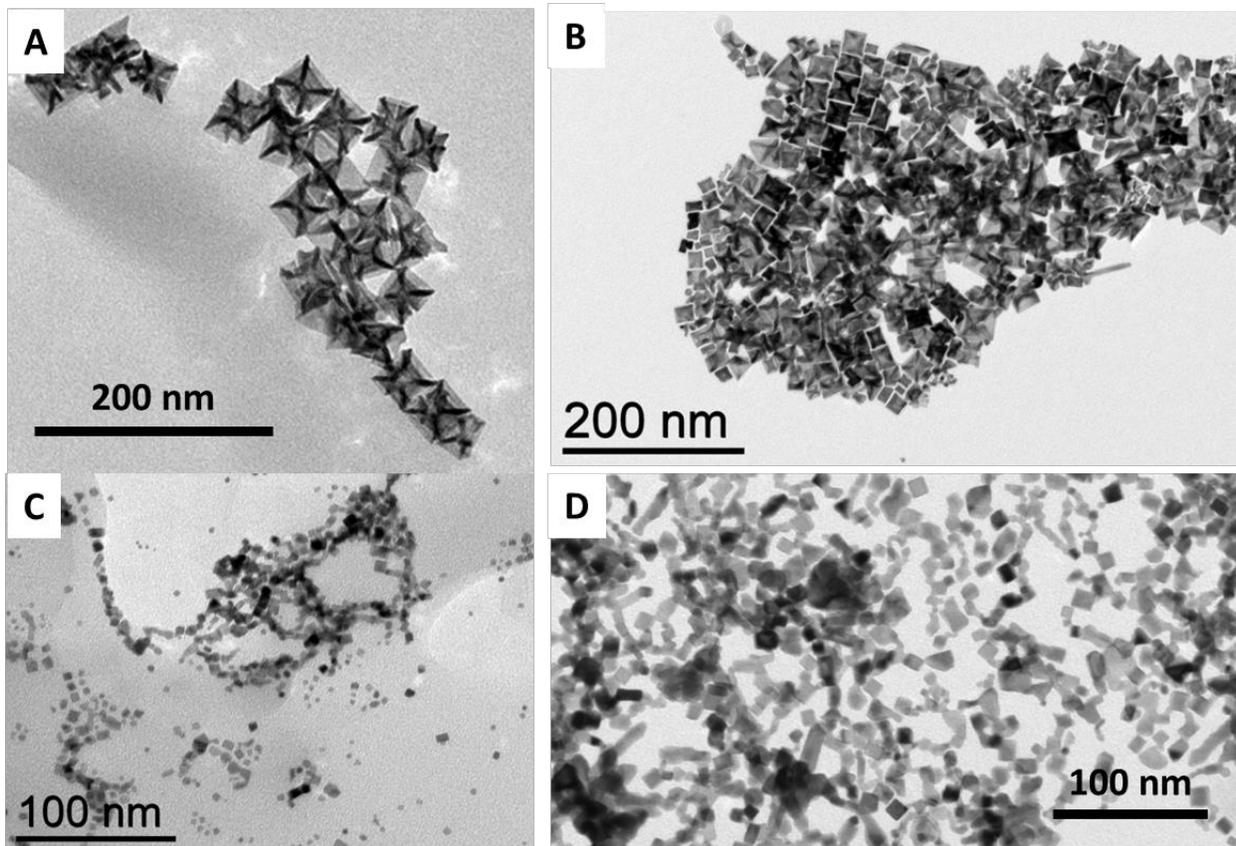


Figure 48 : Clichés MET des particules obtenues à 20°C pour 48h de réaction en utilisant le PtCl_2 : (A) dans le toluène ; (B) dans l'anisole ; (C) dans le nonane et (D) dans le 2,2,4-triméthyl-pentane.

Un point commun entre l'anisole et le toluène est la présence de l'anneau aromatique qui peut interagir avec la surface des nanoparticules ^[124], mais aussi une polarité plus importante vis-à-vis des alcanes, qui peut contribuer à une meilleure solubilité des espèces moléculaires. En effet, le mélange des réactifs donne lieu à un précipité d'aspect beaucoup plus compact que la phase formée dans le toluène et l'anisole. En ce qui concerne la morphologie adoptée, ce qui est intéressant est que les objets semblent provenir d'une coalescence entre nanoparticules de différentes formes et tailles. Il est possible que la réduction se fasse sur le solide, et leur proximité facilite la coalescence.

3.2.9. Résumé sur les variations de paramètres de réaction

Nous avons pu voir au cours de cette partie que tous les paramètres peuvent jouer un rôle important pour la synthèse de nanocristaux de platine de forme non sphérique. Par exemple, une variation de la température de 10°C divise par deux la proportion de cubes concaves dans le milieu.

Lorsque l'on effectue la réaction à haute température, la formation de nanoparticules en forme d'octopodes et de multipodes à longues branches exposant principalement des facettes (111) est observée. A ces températures (60, 80 et 100°C), les produits formés sont énergétiquement plus stables que les cubes concaves, néanmoins ils sont tous des produits cinétiques métastables.

Les variations de concentrations (en ODA ou ODA + Pt) montrent un seuil inférieur au-dessous duquel les formes sont fortement modifiées. De plus, le remplacement de l'ODA par deux amines (octylamine et oleylamine) permet de confirmer le rôle primordial qu'a l'amine dans cette réaction : de par la coordination au Pt, mais peut-être aussi comme agent de structuration du milieu réactionnel (importance de la longueur de chaîne carbonée de l'amine).

Cependant, il ne faut pas oublier la présence des ligands contenus dans le précurseur, ni le type de solvant utilisé. En effet, la production de nanocristaux concaves homogènes en termes de forme est dépendante de tous ces paramètres et des petites variations d'un seul paramètre peuvent modifier les morphologies des nanoparticules produites. Bien que les résultats présentés montrent déjà une forte complexité quant aux paramètres déterminants permettant la formation des cubes concaves (ce qui n'est pas une exception, mais plutôt une généralité dans la synthèse de nanoparticules), nous allons maintenant aborder deux autres facteurs déterminants inattendus, que nous avons pu découvrir au cours de ces travaux.

3.3. Paramètres intrinsèques à l'utilisation du PtCl_2

Le PtCl_2 malgré la simplicité de sa formule, n'est pas un précurseur de structure simple. En réalité, il s'agit d'un polymère ($\alpha\text{-PtCl}_2$) avec une structure assez originale dont l'unité de base est un cluster octaédrique de composition $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ ($\beta\text{-PtCl}_2$) [125, 126, 127]. Il est probable que plus d'une forme existent à l'état solide, et que chaque forme puisse avoir des solubilités différentes.

Abordons maintenant deux paramètres non évoqués jusqu'à maintenant par souci de clarté. Dans un premier temps, nous verrons que la présence d'impuretés, issues du précurseur, ainsi que l'état du précurseur (vieillessement) sont des paramètres supplémentaires impactant la morphologie mais aussi la taille des nanoparticules obtenues.

3.3.1. Pureté du précurseur

Afin d'identifier les éléments présents à la surface des nanoparticules, et par là les ligands importants permettant la stabilisation des surfaces (110), nous avons effectué une analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) des cubes concaves obtenus après 168h à 20°C ainsi que des multipodes formés à 100°C pour 24h de réaction (Fig. 49). Ces deux échantillons ont été purifiés et contenaient 9,3% de ligands pour les cubes concaves et 2,5% pour les multipodes (déterminés par ATG et ICP). Avec surprise, nous nous sommes rendu compte de la présence de fluor dans l'échantillon de cubes concaves. En revanche, nous n'avons pas détecté de fluor sur les multipodes. De façon très étonnante,

nous n'observons ni chlore, ni azote sur les particules. L'analyse répétée sur deux échantillons différents de cubes concaves donne un résultat identique.

L'absence de fluor dans le cas des multipodes peut être liée à la forte proportion de métal (par ICP : 97,5% en platine, contre 90,7% en platine pour le lot de cubes concaves utilisés pour les XPS) dans l'échantillon de multipodes utilisé pour ces analyses, le fluor, si présent sur la surface, doit donc être en quantité très limitée pour être détectée.

Nous nous sommes donc demandé d'où venait le fluor. La première idée fut de tester le complexe de départ. Le chlorure utilisé est un PtCl_2 pur à 98% en métal. Le certificat d'analyse nous révèle la présence d'autres cations, dont les concentrations sont exprimées en ppm (argent, fer, potassium, magnésium et palladium ; certificat d'analyses en annexes), mais il n'évoque pas la possible présence d'anions. Nous avons donc réalisé des analyses ICP sur le précurseur. On y retrouve le fluor à hauteur de moins de 0,05% et l'iode à moins de 0,1%. Dans un échantillon de cubes concaves analysés aussi par ICP, on trouve moins de 0,3% de fluor et moins de 1% de chlore. Moins de 1% de fluor est trouvé aussi par ICP dans le cas des multipodes. Il est donc difficile de confirmer la présence d'autres halogènes que le chlore dans le précurseur ou dans les deux échantillons de nanoparticules utilisés, la mesure étant hors du seuil de détection par ICP.

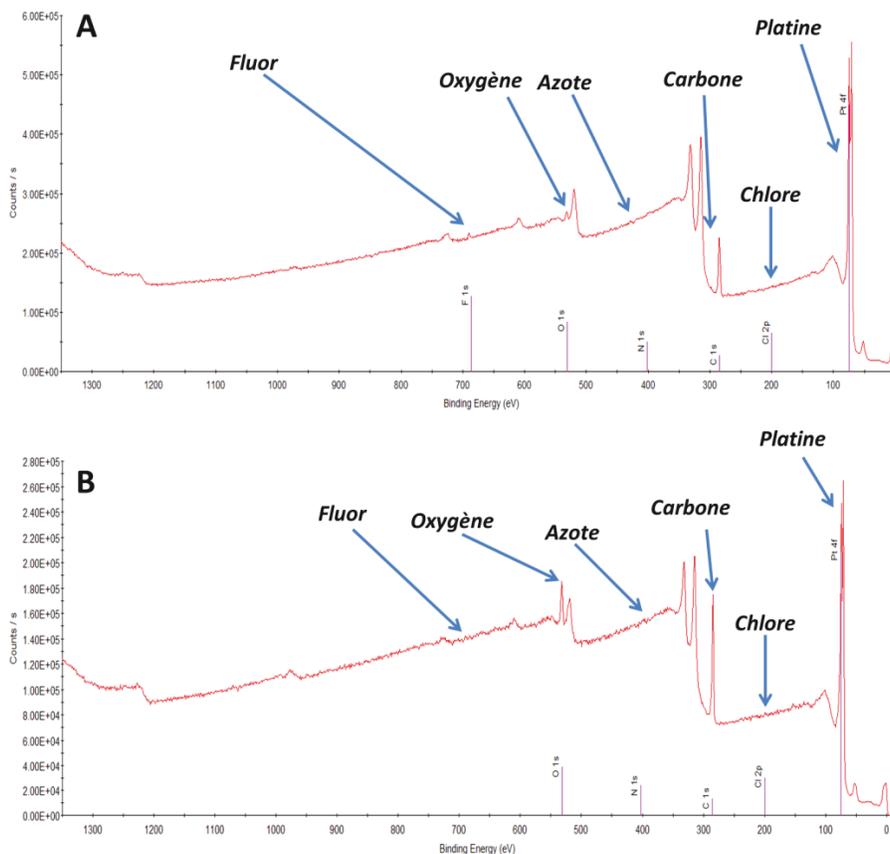


Figure 49 : Spectre XPS (A) des cubes concaves et (B) des multipodes.

Finalement, la RMN du fluor 19 sera utilisée sur l'échantillon de multipodes, pour la grande sensibilité de cette technique au fluor. La mesure a été réalisée par *Yannick Coppel* au service RMN du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC). Cependant, la taille importante des particules leur confère un caractère métallique pouvant être responsable de la production d'arcs électriques dans la chambre de la RMN, empêchant le rotor de tourner suffisamment rapidement pour obtenir un signal fin. Malgré tout, un signal très large est observé entre -100 et -170 ppm, avec un maximum à -123 ppm (Fig. 50). La dilution de l'échantillon avec de la silice permet d'éviter les problèmes issus de la teneur importante en métal et ainsi d'observer un signal très fin à -123 ppm. Les signaux supplémentaires que l'on observe sont des satellites que l'on peut faire disparaître en augmentant la vitesse de rotation du rotor (Fig. 50). Ce déplacement chimique est caractéristique des liaisons C-F dans le téflon mais aussi du fluorure d'octadécylammonium ($C_{18}H_{37}NH_3^+ F^-$)^[128]. Nous pensons donc qu'il provient de ce dernier, produit au cours de la réaction.

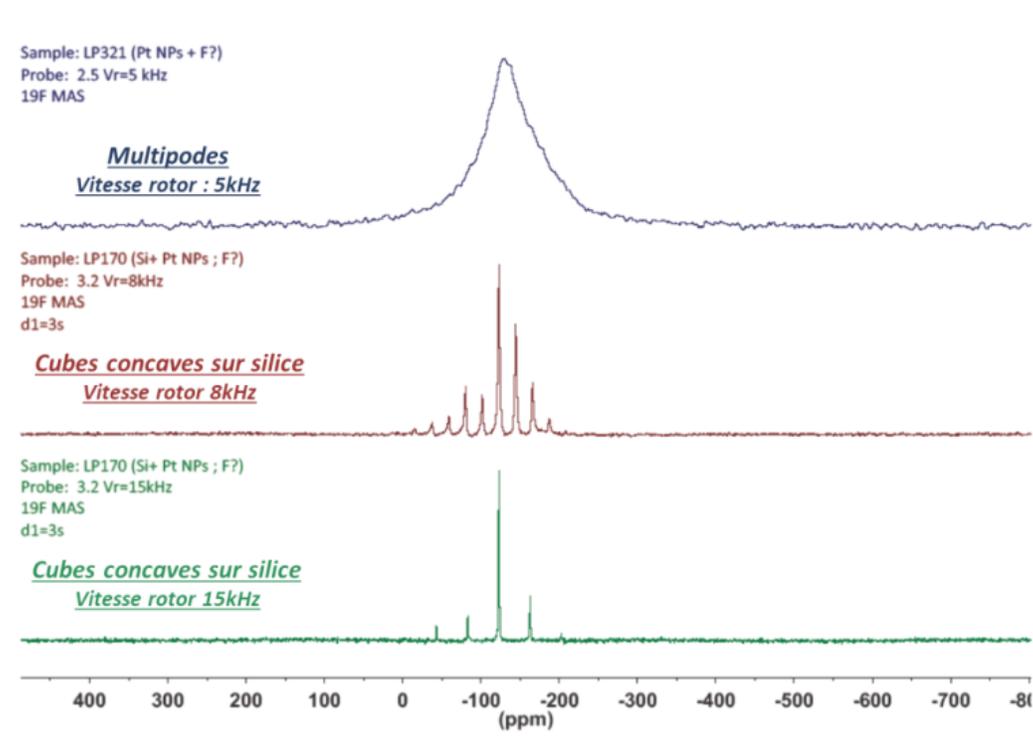


Figure 50 : Mesures en RMN du solide du fluor par *Y. Coppel* au LCC. En haut les multipodes non supportés (vitesse du rotor : 5kHz) et en dessous les cubes concaves supportés sur silice (au milieu vitesse du rotor : 8kHz et en bas vitesse du rotor : 15 kHz).

Le précurseur à 99,9% étant disponible à l'achat, par le même fournisseur que le $PtCl_2$ 98% (*Alfa Aesar*), nous avons essayé de remplacer celui à 98% pour voir si nous formions toujours les cubes concaves à 20°C ou les multipodes à 100°C. Par ICP nous trouvons moins de 0,05% de brome, fluor et iode dans le précurseur le plus pur.

Avec surprise, nous nous sommes rendu compte que les impuretés présentes sont déterminantes quant à la formation des cubes concaves et des multipodes. Sur la Figure 51, nous présentons les résultats obtenus

à 20°C pour le PtCl₂ 98% (Fig. 51, encart (A)), et 99,9% (Fig. 51, encart (B)) ainsi qu'à 100°C pour le PtCl₂ 98% (Fig. 51, encart (C)) et 99,9% (Fig. 51, encart (D)). Pour la synthèse avec le PtCl₂ 99,9% à 20°C, on note la formation de cubes simples et de cubes concaves de concavités très variées, la taille des particules est de $5,7 \pm 1,8$ nm (Fig. 51, encart (B)). A 100°C nous observons un mélange de cubes, tétraèdres, et filaments, avec une majorité de cubes simples mesurant $5,2 \pm 1,3$ nm (Fig. 51, encart (C)).

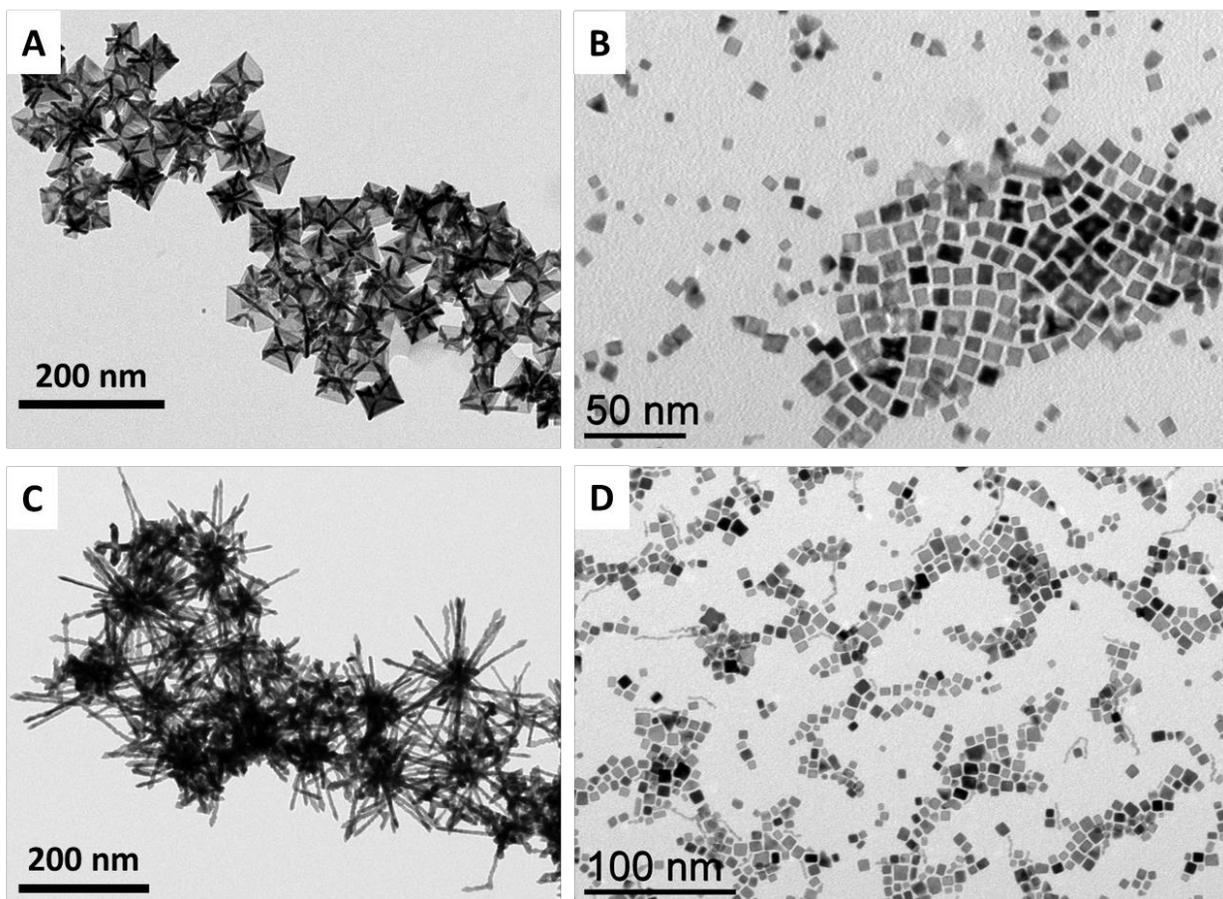


Figure 51 : Clichés MET des particules produites à 20°C et 100°C en utilisant deux précurseurs PtCl₂ de pureté différentes, provenant de *Alfa Aesar*. (A) PtCl₂ 98% à 20°C pour 168h. Tailles des particules : $7,5 \pm 2,3$ nm et $37,1 \pm 7,2$ nm. (B) PtCl₂ 99,9% à 20°C pour 168h. Taille des particules : $5,7 \pm 1,8$ nm. (C) PtCl₂ 98% à 100°C pour 24h. (D) PtCl₂ 99,9% à 100°C pour 24h. Taille des particules : $5,2 \pm 1,3$ nm.

La détection de fluor sur les nanocubes concaves issus du précurseur PtCl₂ 98% pourrait être une indication de l'importance du fluor dans la formation de cette morphologie. Nous avons donc sélectionné le NaF à ajouter dans la réaction pour essayer de reproduire les conditions menant à la production de nanocubes concaves, mais à partir d'un précurseur pur. Pour des raisons de contrôle nous avons aussi utilisé un précurseur de PtCl₂ 99,9% provenant d'une autre compagnie (*Acros Organics*). Le NaF n'étant pas soluble dans le toluène, il a été ajouté en excès : le rapport molaire Pt/F est de 1/4 pour les deux expériences. En Figure 52 nous présentons les résultats obtenus avec les deux précurseurs avant et après l'ajout de NaF. En Fig. 52, encarts (A) et (B) respectivement, sont présentés les résultats sans et avec NaF du précurseur

Alfa Aesar et en (C) et (D) les résultats sans et avec NaF du précurseur *Acros Organics*. Il est intéressant de noter que déjà sans addition de NaF, les deux précurseurs de pureté 99,9%, ne donnent pas les mêmes résultats. De plus, l'addition de NaF ne provoque pas le même effet sur les deux précurseurs. L'addition de NaF en utilisant le PtCl_2 *Alfa Aesar* ne semble pas affecter de façon significative la forme qui présente une légère concavité, alors que la taille est légèrement augmentée ($5,7 \pm 1,8$ nm sans NaF et $7,2 \pm 1,6$ nm avec NaF). L'ajout de NaF dans le milieu de la synthèse utilisant le précurseur de chez *Acros Organics* permet d'observer la formation de quelques cubes concaves alors que sans NaF ce précurseur ne produit aucune nanoparticule concave.

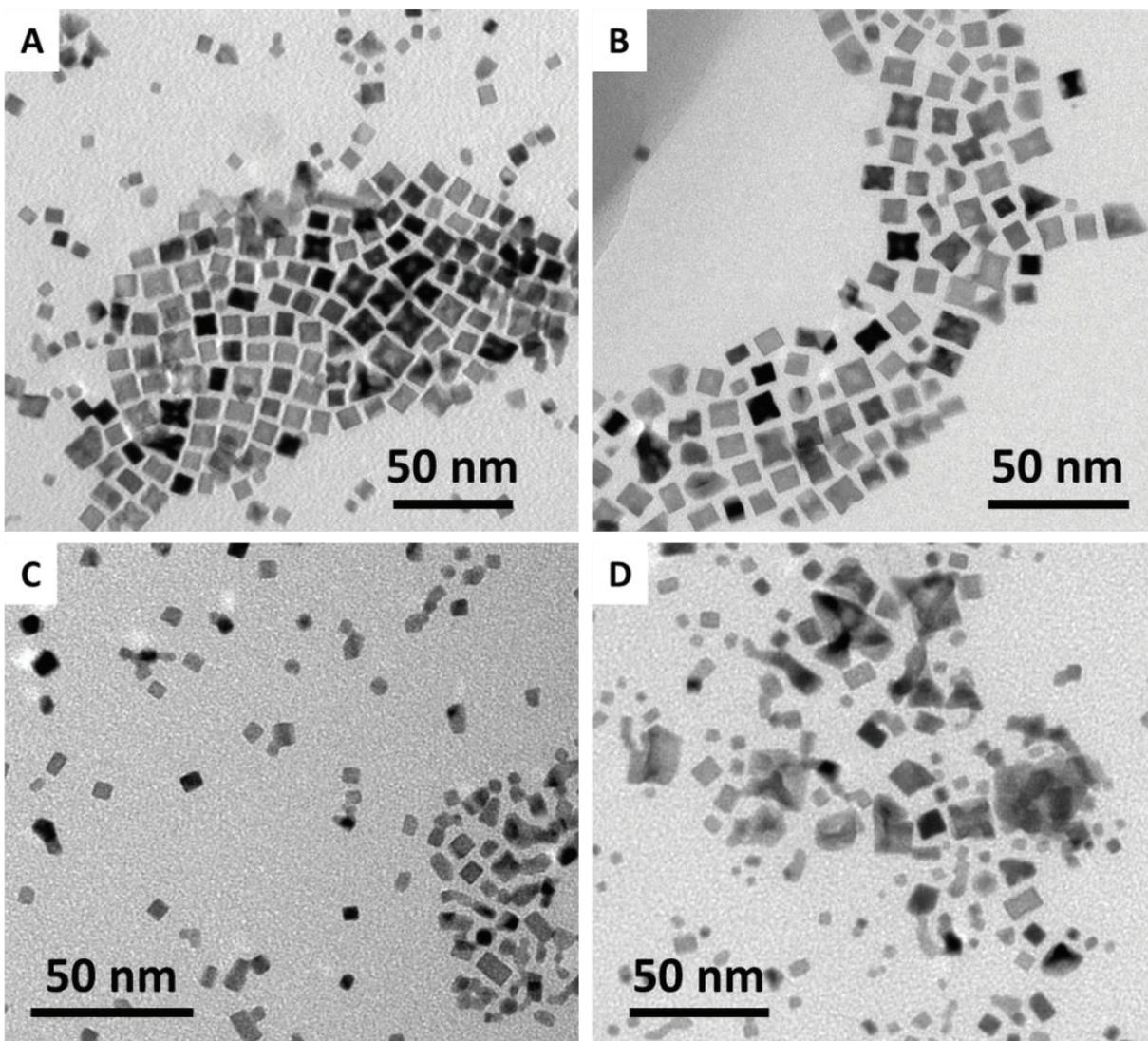


Figure 52 : Clichés MET des particules produites à 20°C en utilisant deux précurseurs PtCl_2 de pureté équivalente, provenant de deux compagnies différentes ainsi que des particules produites dans les mêmes conditions mais en ajoutant du NaF dans la synthèse. (A) PtCl_2 99,9% de *Alfa Aesar* à 20°C pour 168h. Tailles des particules : $5,7 \pm 1,8$ nm. (B) Idem que (A) mais en ajoutant un excès de NaF dans le milieu. Taille des particules : $7,2 \pm 1,6$ nm. (C) PtCl_2 99,9% d'*Acros Organics* à 20°C pour 168h. (D) Idem que (C) mais en ajoutant un excès de NaF dans le milieu.

La présence d'impuretés dans le précurseur est donc un paramètre supplémentaire à prendre en compte pour le contrôle des morphologies des particules. Bien qu'un effet soit observé, l'ajout de fluor dans la synthèse utilisant le précurseur le plus pur (PtCl_2 99,9% de *Alfa Aesar*) ne permet pas de produire les cubes concaves homogènes observés avec le PtCl_2 98%. De plus, suivant la compagnie où le précurseur a pu être acheté, pour un degré de pureté a priori identique, la morphologie des particules produites à basse température peut varier. C'est donc juste avec le précurseur 98% que les cubes concaves sont possibles à synthétiser, bien que l'impureté responsable de la formation de nanoparticules de cette morphologie n'ait pas pu être identifiée.

3.3.2. Stabilité

Au cours de ces trois années de thèse, nous nous sommes aperçus que le précurseur PtCl_2 98% évolue au cours du temps bien qu'il soit stocké en boîte à gants. La couleur du complexe tourne du marron au noir en quelques semaines et la différence est encore plus évidente entre une suspension juste avant la mise sous hydrogène faite d'un précurseur frais (12 jours après ouverture, Fig. 53, encart (A)) et une suspension du même précurseur environ 1 an après (301 jours après ouverture, Fig. 53, encart (B)).

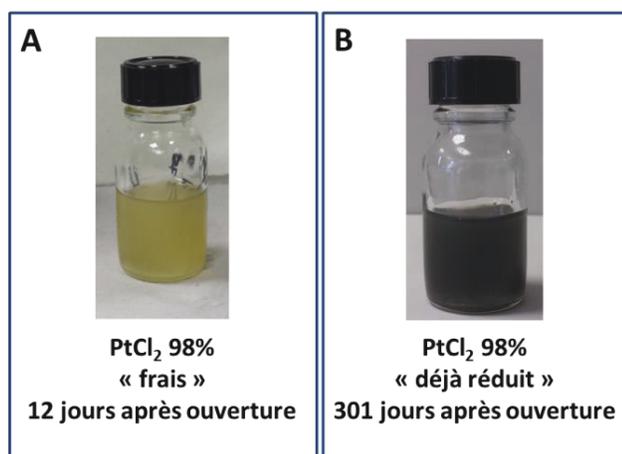


Figure 53 : Evolution dans le temps du PtCl_2 98% : précurseur solubilisé avec 25 équivalents d'octadécylamine dans le toluène (en concentration identique à une synthèse standard de cubes concaves). (A) 12 jours après ouverture d'un nouveau flacon du précurseur, après 20 minutes d'ultrasons. (B) Le même précurseur, 301 jours après ouverture du flacon et ayant subi le même traitement que le précurseur frais.

Ce changement en couleur correspond à une réduction spontanée d'une partie du Pt(II) comme nous avons pu le confirmer par DRX. En effet, les pics caractéristiques du Pt métallique apparaissent pour l'échantillon correspondant au précurseur conservé en boîte à gants dans un flacon fermé pendant une période d'environ un an (Fig. 54).

Cette réduction est accompagnée d'une augmentation de la teneur en Pt au cours du temps. Nous avons effectué des analyses ICP d'un précurseur frais et vieilli. Le pourcentage massique théorique en platine

dans le PtCl_2 est de 73,3%. Le certificat d'analyse du PtCl_2 98% indique un pourcentage en Pt de 73,23%. Lors de l'analyse du précurseur ouvert depuis 76 jours, nous obtenons 77,3% de Pt. A 560 jours après ouverture, le pourcentage en Pt est de 99,0%.

Cette tendance a pu être confirmée sur d'autres lots de précurseurs (voir en annexes). Nous remarquons donc que, pour les précurseurs 98%, le pourcentage en platine augmente au cours du temps. Il faut noter qu'une telle évolution n'est pas observée pour les précurseurs purs (99,9%). Il y aurait donc une « déchloration » du précurseur 98% et les impuretés présentes dans le précurseur sont probablement responsables puisque cet effet n'a pas été observé dans les précurseurs purs.

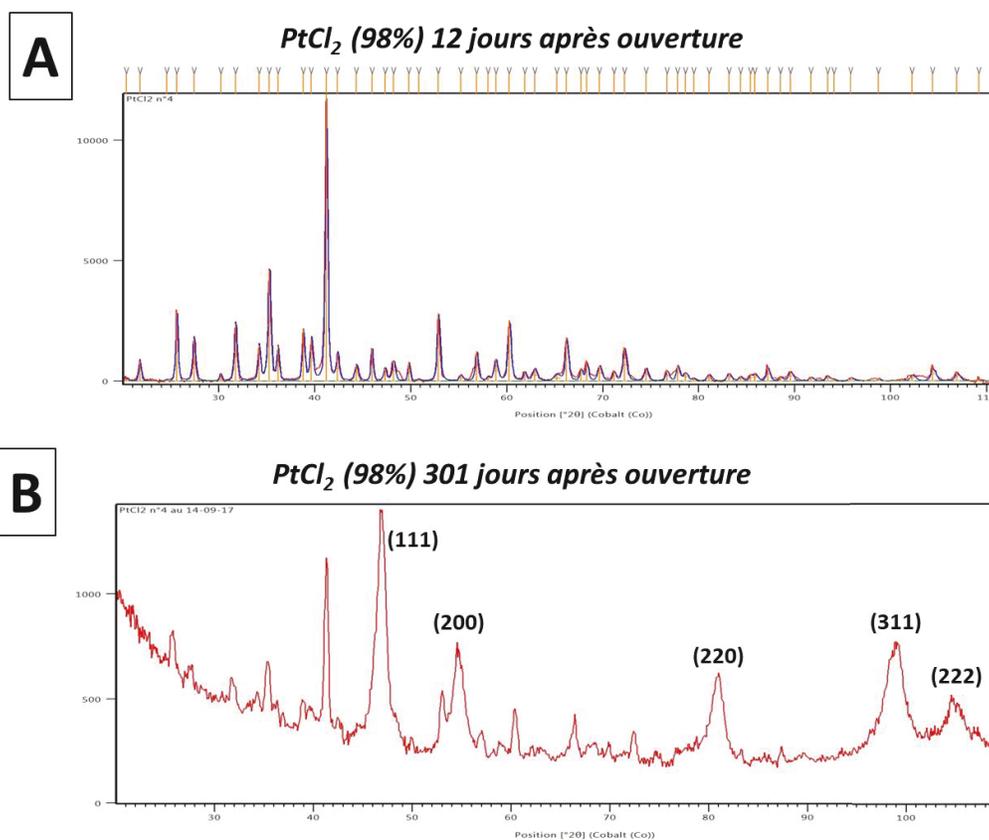


Figure 54 : Mise en évidence du vieillissement du précurseur par DRX. Diffractogrammes DRX du même lot de précurseur de PtCl_2 98% à différents états d'avancement du vieillissement. (A) Précurseur « frais », 12 jours après ouverture où on peut voir la figure de diffraction du PtCl_2 fiche ICCD : 00-046-0902. (B) Précurseur « vieux », 301 jours après ouverture. On y voit les pics du Pt métallique apparaître.

Il faut aussi noter que, dans certains cas, le précurseur livré avait déjà vieilli avant l'ouverture du flacon neuf. Les conséquences de cette « pré-réduction » du platine contenu dans le PtCl_2 sont importantes. Pour un état de « décomposition » trop avancé, la présence de particules visibles à l'œil nu, après homogénéisation aux ultrasons, rend le produit de la synthèse très hétérogène. En effet, la taille et la distribution en taille des particules sont impactées, car dépendantes du nombre de germes créés au début

de la synthèse. Malgré cela, la synthèse à 20°C produit toujours des cubes concaves exposant des facettes (110).

Sur la Figure 55 nous présentons les particules obtenus dans les mêmes conditions expérimentales mais avec deux différents précurseurs à des temps différents après ouverture des flacons.

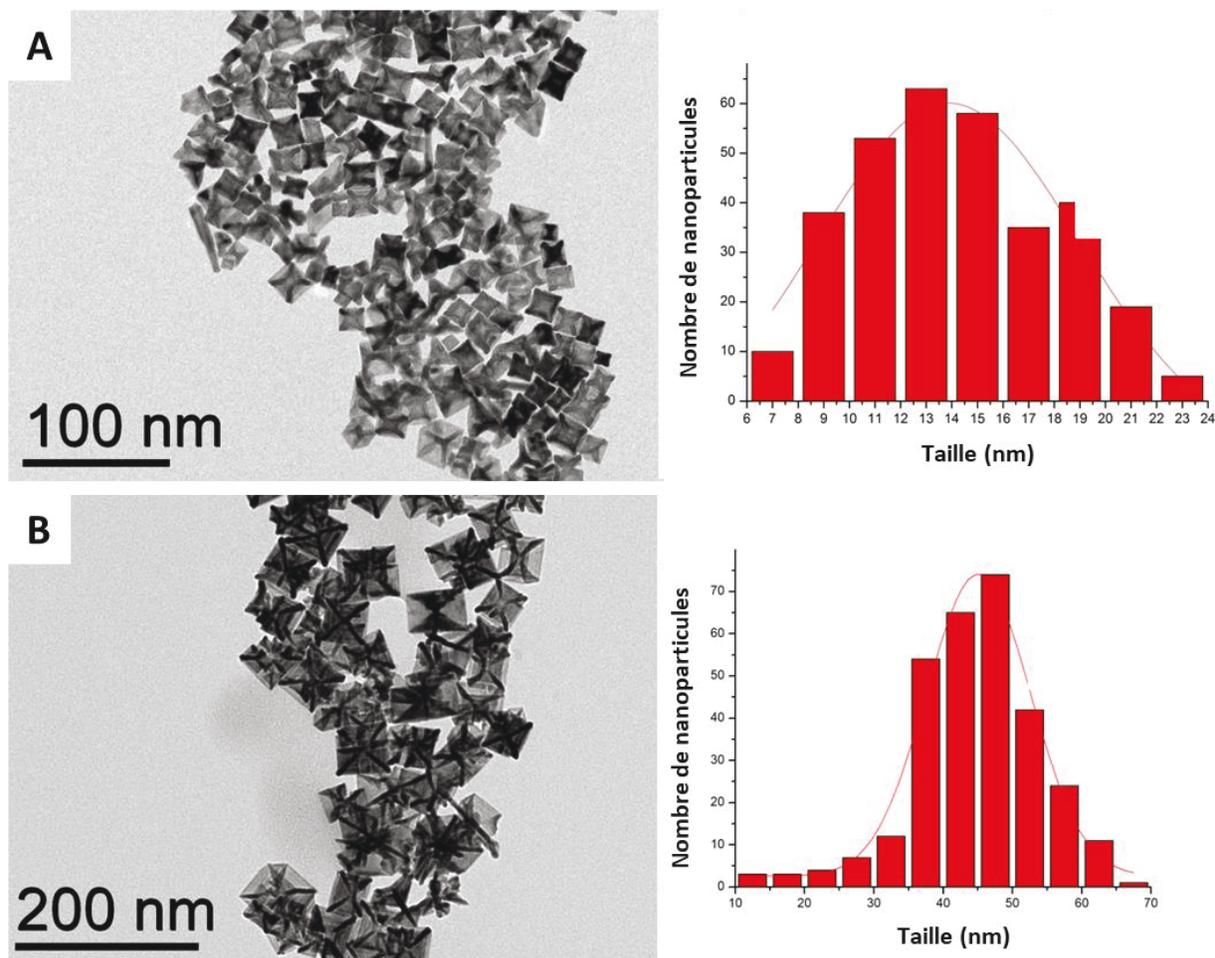


Figure 55 : Clichés MET de deux échantillons de cubes concaves produits après 168h de réaction à 20°C en utilisant deux lots de précurseurs différents. (A) Taille : $13,9 \pm 5,1$ nm. (B) Taille $47,1 \pm 7,5$ nm.

Il faut donc considérer qu'une utilisation du PtCl_2 98% demande de prendre des précautions avant de l'utiliser. La DRX permet par exemple d'évaluer rapidement l'état du précurseur.

Il est nécessaire de préciser que l'analyse faite sur les différents paramètres que nous avons présentés précédemment en utilisant le PtCl_2 98%, est valable. La majorité des expériences ont été effectuées avec un précurseur neuf (le n°6) dans une période courte après ouverture du flacon. Pour les autres, nous avons vérifié que les cubes concaves produits par une synthèse standard dans la même période avaient la même taille que la taille présentée dans la cinétique à 20°C (section 3.1.1). De cette façon, nous pouvons nous assurer que l'impact du vieillissement du précurseur est faible. L'annexe n°1, avec des détails concernant

les lots utilisés pendant toute la thèse et les expériences de contrôle faites pour arriver aux conclusions décrits ci-dessus, est disponible à la fin du manuscrit.

3.4. Synthèse de cubes simples

Comme nous l'avons montré précédemment, la réaction à 100°C en utilisant le précurseur à 99,9% donne lieu à une majorité de nanocubes simples de $5,2 \pm 1,3$ nm de taille. Les cubes simples présentent uniquement des facettes (100).

Pour améliorer l'homogénéité de la forme et de la taille nous avons modifié certains paramètres. Nous avons sélectionné un solvant ne possédant pas de doubles liaisons (ne pouvant donc pas être hydrogéné au cours de la synthèse à 100°C) : le 2,2,4-triméthyl pentane. Nous avons essayé les deux chlorures de platine provenant de la compagnie *Alfa Aesar*, présentant une pureté différente, à 100°C dans ce solvant pour 41h (Fig. 56). Sur les clichés MET, nous observons que l'utilisation du précurseur le moins pur, cette fois-ci, donne accès à un mélange de morphologies, des particules cubiques et d'autres en forme de vers (Fig. 56, encart (A)). Le précurseur le plus pur, produit des cubes (taille : $8,8 \pm 1,3$ nm) plus ou moins réguliers ainsi que quelques tripodes et particules tétraédriques (Fig. 56, encart (B)).

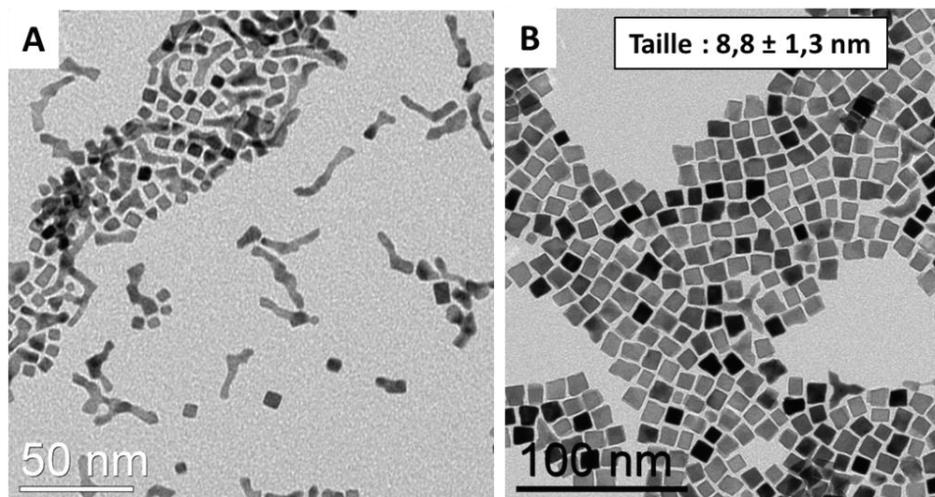


Figure 56 : Clichés MET des particules obtenues pour 41h de synthèse à 100°C dans le 2,2,4-triméthyl pentane en utilisant : (A) le PtCl_2 98% n°3 et (B) le PtCl_2 99,9% (taille des particules : $8,8 \pm 1,3$ nm).

Nous avons cherché à optimiser cette synthèse de cubes en faisant varier le temps de réaction. Une maturation d'Oswald – *Oswald Ripening* – ou, un murissement digestif – *digestive ripening* – pourraient nous permettre d'obtenir des morphologies plus homogènes. Nous avons aussi testé deux pressions différentes d' H_2 pour voir si avec une diminution de la pression, et donc de la vitesse de la réduction, l'on arrivait à obtenir une meilleure homogénéité de forme et de taille en laissant plus de temps pour la diffusion des atomes déposés vers les sites plus stables (facettes 100).

Lorsque l'on change le temps de réaction, le réducteur ou l'augmentant, à 24 ou 168h, on observe très peu de changement (Fig. 57, encart (A) et (B)). Une statistique concernant la forme sur environ 1200 particules par échantillons a été effectuée. On compte pour l'échantillon à 24h : 96,4% de cubes (taille des cubes : $5,9 \pm 0,6$ nm), 3,0% de tétraèdres et 0,6% de parallélépipèdes. Pour l'échantillon à 168h : 93,7% de cubes (taille des cubes : $5,0 \pm 0,6$ nm), 5,4% de tétraèdres et 0,9% de parallélépipèdes. La variation n'étant, à notre avis, pas significative et le rendement de la réaction étant de 93%, un temps de 24h sera gardé pour les synthèses ultérieures de cubes simples.

Il faut noter que pour l'expérience de 41h (Fig. 56, encart (B) et Fig. 57, encart (C)), le temps d'homogénéisation dans le bain à ultrasons est de 20 min tandis que pour des temps de 24h et 168h (Fig. 57, encart (A) et (B)), 10 min d'homogénéisation est effectuée. Lorsque 20 min d'homogénéisation est réalisée, les nano-objets sont beaucoup moins homogènes en termes de morphologie, les cubes semblent être moins réguliers (Fig. 57, encart (C)). On peut observer ici l'importance de la phase de préparation sur la morphologie finale des particules.

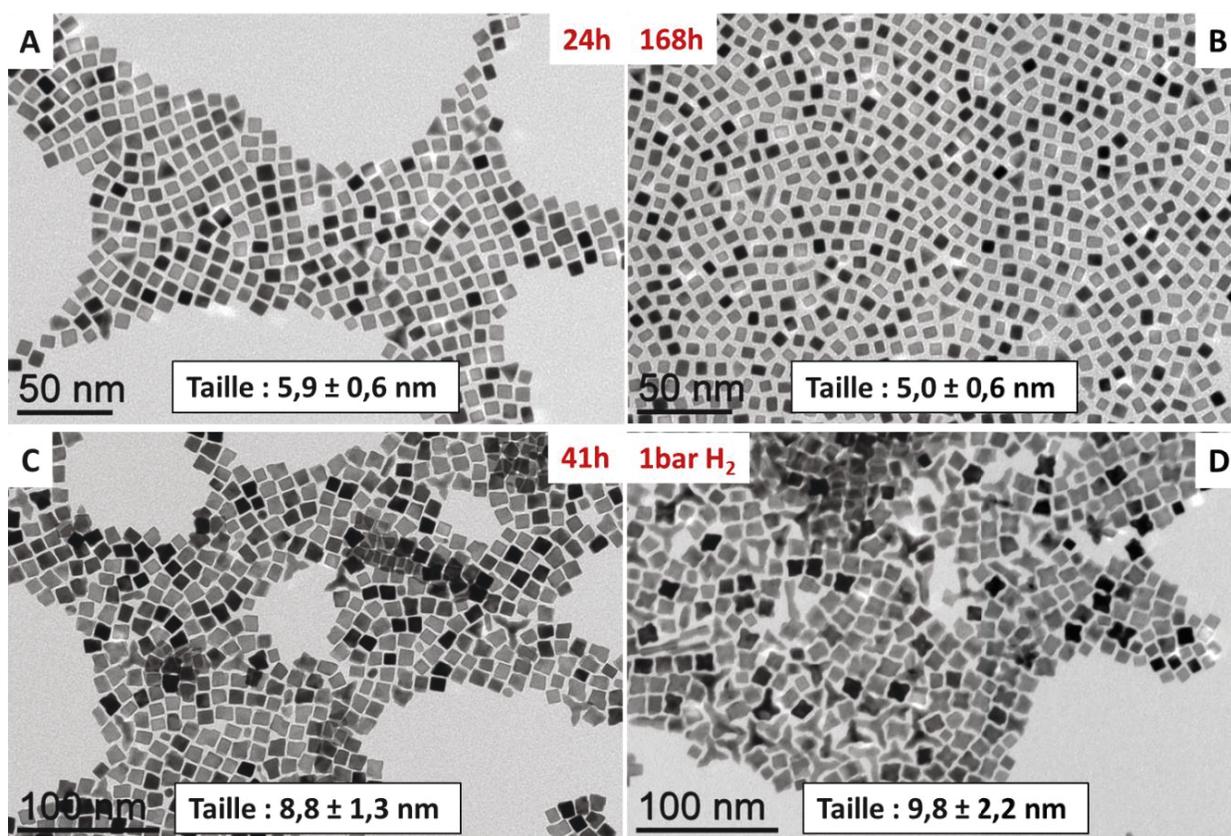


Figure 57 : Optimisation de la synthèse de cubes en utilisant le PtCl_2 à 99,9% à 100°C dans le 2,2,4-triméthyl pentane. (A) 24h de synthèse, taille : $5,9 \pm 0,6$ nm. (B) 167h de synthèse, taille : $5,0 \pm 0,6$ nm. (C) 41h de synthèse (avec plus de temps d'homogénéisation aux ultrasons, 20 minutes contre les 10 minutes pour les trois autres des synthèses de cette figure. taille : $8,8 \pm 1,3$ nm. (D) expérience avec 1bar de dihydrogène contre 3 bars pour le reste des expériences de cette figure pour 24h de synthèse.

Par la suite, nous avons réalisé la synthèse avec 1bar de dihydrogène, en effectuant 10 minutes d'homogénéisation dans le bain à ultrasons (Fig.57, encart (D)). On observe dans ce cas la formation d'une

majorité d'étoiles ou cubes présentant différents degrés de concavité (que nous nommerons octopodes) ainsi que de nombreux tétraèdres et tripodes. De plus, les particules ont des tailles plus grandes que dans le cas de la synthèse avec 3 bars, passant de $5,9 \pm 0,6$ nm à $9,8 \pm 2,2$ nm (Fig. 57, encart (D) à comparer avec la Figure 57, encart (A)), indiquant un nombre de germes plus importants lorsque la pression en hydrogène est plus élevée. Comme mentionné, en diminuant la pression, on voulait induire un ralentissement du dépôt de nouveaux atomes afin que les atomes réduits aient le temps d'arriver vers les sites les plus stables, et ainsi favoriser le rendement en cubes simples. Or, nous observons juste le contraire. Il est donc possible qu'une grande pression de H₂ en plus d'augmenter la vitesse de la réduction, accélère aussi la mobilité des atomes de Pt vers les sites les plus stables ^[129].

Nous avons examiné un échantillon de cubes par DRX pour vérifier la nature de la phase cristalline mais aussi pour mesurer la taille des cristallites à l'aide de la formule de Scherrer (Fig. 58). La taille mesurée en MET est de $5,9 \pm 0,6$ nm et celle mesurée par DRX est de 6,9 nm (en faisant la moyenne sur les trois premiers pics). Dans ce cas, nous avons un accord entre les deux valeurs.

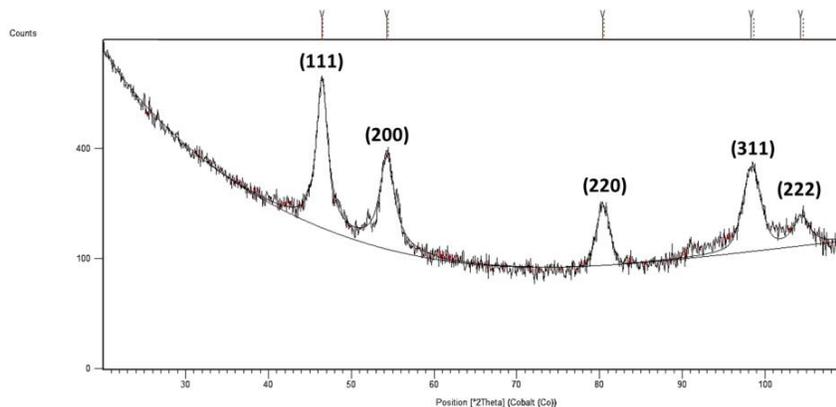


Figure 58 : Diffractogramme DRX d'un lot de cubes. Taille par la formule de Scherrer : 6,9nm. La taille mesurée en MET est de $6,1 \pm 0,6$ nm.

En ayant disponibles des nanocubes simples de taille assez homogène, nous avons voulu les utiliser comme germes pour optimiser la synthèse de cubes concaves, permettant d'obtenir une taille voulue et des formes encore plus homogènes.

3.5. Optimisation du protocole de synthèse

Pour avoir un meilleur contrôle de la taille des particules, nous avons effectué quelques expériences exploratoires vers la fin de la thèse. De façon générale, pour obtenir une taille homogène il est nécessaire de séparer la phase de nucléation de la phase de croissance des nanoparticules. Ayant dorénavant disponibles des cubes simples d'une distribution de taille suffisamment étroite, nous les avons utilisés comme germes pour faire une surcroissance de cubes concaves de taille contrôlée. Nous avons ainsi

introduit avant les ultrasons deux quantités différentes de cubes simples, de taille de $8,8 \pm 1,3$ nm (préparés à partir de PtCl_2 99,9%, Fig. 59 encart (A)), dans un mélange permettant de produire des cubes concaves (dans le toluène et à partir de PtCl_2 98%, pour les deux expériences). Dans les deux cas nous observons la formation de cubes concaves dont la taille dépend de la quantité de germes introduits. Pour le premier (Fig. 59, encart (B)), 1,3mg de cubes ont été introduits pour une taille finale de cubes concaves de $26,8 \pm 3,3$ nm. Dans le deuxième cas (Fig. 59, encart (C)), 3,3 mg de germes de cubes simples ont été utilisés produisant une taille finale de cubes concaves de $17,8 \pm 4,9$ nm. Bien que l'homogénéité en forme ainsi que la dispersion en taille soient similaires à celles des réactions sans introduction de germes (*one-pot*), nous voyons ici qu'il est possible de moduler la taille des particules produites en insérant des germes dans le milieu. Ce résultat est dû à une croissance sur les germes cubiques introduits mais aussi sur des germes créés au cours de la réaction, on ne supprime donc pas la nucléation homogène en introduisant des germes cubiques dans la synthèse.

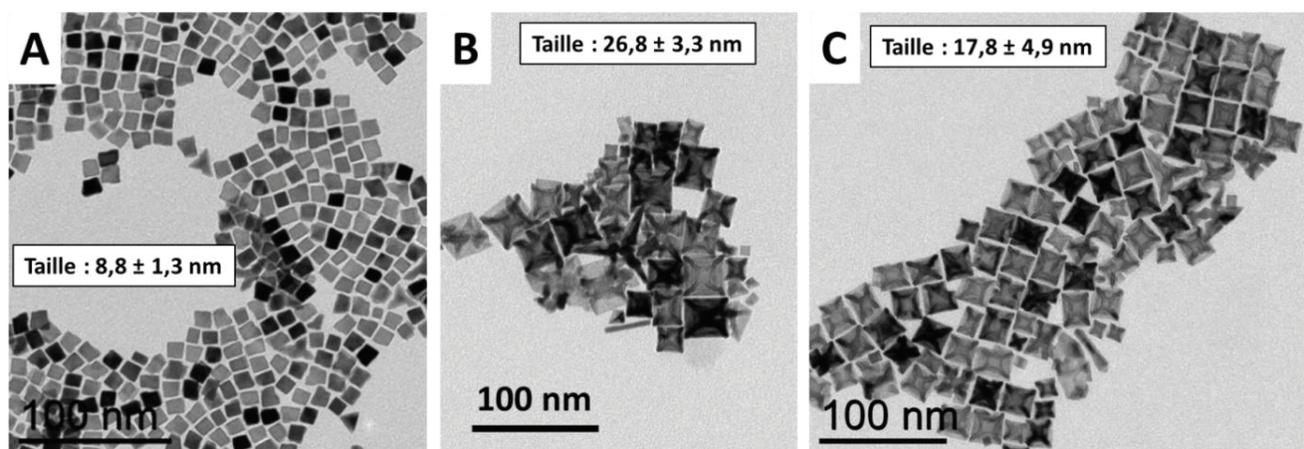


Figure 59 : Synthèse de cubes concaves *seeded-growth* (PtCl_2 98%, 168h à 20°C en ajoutant des germes cubiques). (A) Germes cubiques (taille des cubes : $8,8 \pm 1,3$ nm). (B) 1,3mg de germes cubiques introduits pour une taille finale de cubes concaves de $26,8 \pm 3,3$ nm. (C) 3,3mg de germes cubiques introduits pour une taille finale de cubes concaves de $17,8 \pm 4,9$ nm.

De même, nous avons essayé d'introduire des germes cubiques de taille de : $8,8 \pm 1,3$ nm (Fig. 60, encart (A)) pour la synthèse des multipodes. De cette façon, il est possible de produire de façon contrôlée presque uniquement des octopodes, que ce soit avec le chlorure le plus pur (PtCl_2 99,9%, Fig.60, encart (B)) ou le moins pur (PtCl_2 98% Fig.60, encart (C)). Dans les deux cas, la masse de germes pesée est différente, cependant si on la ramène au nombre de mole de PtCl_2 introduit dans chaque cas pour effectuer la surcroissance (exprimée en équivalents en platine), elle est proche : 2,8mg, soit 0,22 équivalents en platine dans le précurseur dans la synthèse avec PtCl_2 99,9% et 3,8mg, soit 0,25 équivalents platine dans le précurseur dans la synthèse avec le PtCl_2 98%. Les tailles des nanoparticules obtenues sont très proches, en mesurant le côté d'un octapode (PtCl_2 99,9% : $21,1 \pm 4,6$ nm et PtCl_2 98% : $19,6 \pm 7,8$ nm). Dans ce cas, l'intérêt de la stratégie « *seeded growth* » est de permettre un bon contrôle de la forme, alors que ceci n'est pas possible sans germes. Pour rappel, sans germes, nous obtenons plutôt des multipodes de tailles différentes. Très peu de multipodes sont détectés dans les cas où nous utilisons des germes. Il semble

donc que dans ce cas, tout le réservoir de Pt introduit en solution est rapidement consommé sur les germes préexistants sans étape de nucléation parasite.

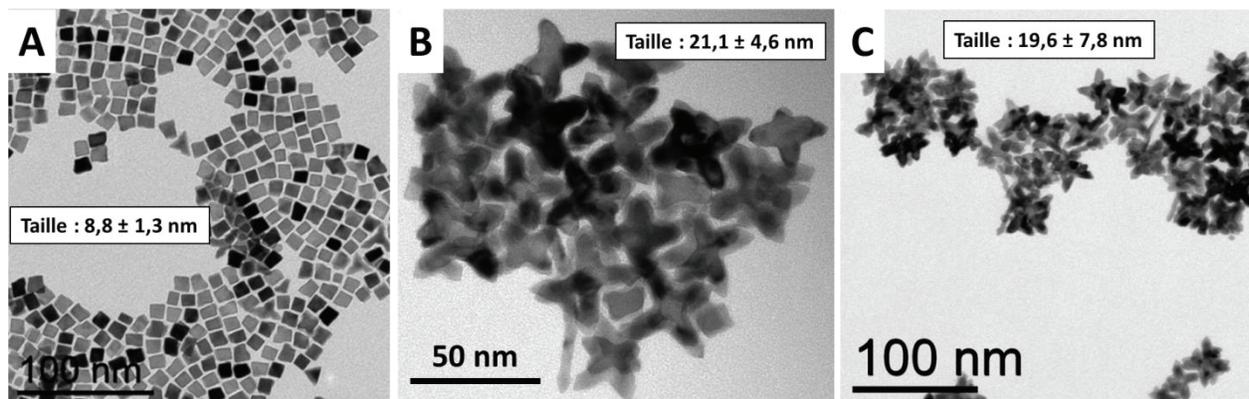


Figure 60: Synthèse à 100°C en *seeded-growth* dans le toluène. (A) Germes cubiques (taille des cubes : $8,8 \pm 1,3$ nm). (B) en utilisant 2,8mg de germes cubiques et le PtCl_2 99,9%, taille des octopodes : $21,1 \pm 4,6$ nm.). (C) en utilisant 3,8mg de germes cubiques et le PtCl_2 98%, taille des octopodes : $19,6 \pm 7,8$ nm.

Ces expériences préliminaires nous ont montré que dans le cas des réactions à 20°C, l'introduction de germes dans une solution contenant du PtCl_2 98% n'améliore pas vraiment la distribution en tailles, cependant, c'est un premier pas pour obtenir des tailles contrôlées. A notre avis, la nucléation des nouveaux objets et la croissance sur des objets préexistants se font en même temps, tout le long de la réaction. Néanmoins les synthèses par *seeded growth* à 100°C combinant les deux précurseurs PtCl_2 de puretés différentes semblent être assez efficaces pour le contrôle de la forme et de la taille des nanoparticules.

4- Récapitulatif et discussion

Au cours de ces trois années, un effort particulier a été porté à l'étude du mécanisme de formation des nanostructures présentées et donc à la compréhension des différents processus permettant leur formation. Cette compréhension est nécessaire afin de concevoir des architectures complexes et, ainsi, ne plus découvrir par « hasard », ou plutôt par sérendipité, de nouvelles structures d'intérêt, comme le disent C. Engelbrekt et al. : "*Understanding the formation mechanism lifts the synthesis from "alchemy" to chemistry*"^[130].

Les différents problèmes que l'on a pu rencontrer, comme la découverte de l'importance des impuretés dans le précurseur ou de la pré-réduction du chlorure de platine avant réaction, ont ajouté des difficultés supplémentaires pour l'analyse des résultats de nos expériences. Néanmoins, nous pouvons avancer quelques interprétations sur le rôle que certains paramètres jouent dans la synthèse.

Tout d'abord rappelons les différents rôles que les réactifs présents dans le milieu réactionnel peuvent jouer :

- ✓ Le ligand, utilisé pour stopper la croissance à un stade permettant de former les nanoparticules, peut intervenir de nombreuses façons : (a) en se coordinant au métal pour former un/des nouveaux complexes, changeant de ce fait les cinétiques de réduction ; (b) en se coordinant à une facette pour la stabiliser ou la déstabiliser ou encore bloquer son accès, forçant ainsi la croissance dans une direction différente ; (c) en structurant le milieu (comme dans le cas de la formation de micelles en milieu aqueux), formant un gabarit mou permettant une croissance anisotrope des nanoparticules.
- ✓ Le degré d'oxydation du platine ainsi que le potentiel d'oxydo-réduction est à prendre en compte pour évaluer la vitesse de décomposition du complexe. Il ne faut pas oublier que les ligands natifs du complexe peuvent aussi jouer un rôle de ligand pour la croissance des nanocristaux.
- ✓ Le réducteur peut jouer un rôle dual. Son choix permet de contrôler la vitesse de réduction du métal (en modulant sa force de réduction). Certains réducteurs jouent aussi le rôle des ligands.
- ✓ L'action du solvant est indirecte, puisque son principal rôle est de solubiliser les différentes espèces suivant sa polarité et la polarité des espèces présentes dans le milieu réactionnel, il permet donc de ralentir ou d'accélérer certaines étapes de la réaction. Il est souvent inerte et n'intervient pas dans la réaction, sauf dans le cas de l'emploi de solvants possédant un groupement fonctionnel permettant de s'associer à certaines espèces (moléculaires ou sur une surface), et modifier leur réactivité. Il peut aussi permettre de séparer les événements de croissance et de nucléation, par exemple en milieu biphasique avec un agent de transfert.

Dans notre cas, on peut recenser six constituants pouvant jouer un rôle déterminant dans le mécanisme de formation des particules :

- L'octadécylamine : groupe fonctionnel (amine) et longue chaîne carbonée, possibilité d'agir comme réducteur.
- Le toluène : solvant apolaire, portant un anneau aromatique hydrogénable à haute température.
- L'hydrogène : réducteur puissant et stabilisant possible de la surface des nanoparticules, pouvant aussi faciliter la diffusion des atomes de Pt sur la surface des nanoparticules.
- Les halogènes : oxydants possibles et ligands pour le Pt moléculaire et de surface.
- Les impuretés présentes (ions métalliques, halogènes) : oxydants possibles et stabilisants possibles de certaines surfaces d'orientation précise.
- Le PtCl_2 qui n'est pas un précurseur simple, malgré la simplicité de sa formule.

En ce qui concerne le ligand principal, l'octadécylamine, rappelons que nous utilisons 25 équivalents par rapport au platine. Sans avoir identifié les espèces moléculaires qui se forment lors de la réaction du platine avec l'ODA, cet excès est suffisant pour transformer tout le PtCl_2 en $[\text{PtCl}_2(\text{ODA})_2]$. Néanmoins, il

est possible que différentes formes de PtCl_2 réagissent plus ou moins facilement avec l'ODA. Expérimentalement, la formation d'espèces de Pt autre que le PtCl_2 contenant de l'ODA ne fait pas de doute, grâce à l'observation de l'apparition d'une couleur jaune-beige ou marron beige dans la suspension, suivi de la séparation d'une phase quasi solide marron, contenant la totalité du platine et qui décante sans agitation à cause de sa mauvaise solubilité dans le toluène. L'ODA en excès peut aussi participer à des liaisons hydrogène avec le Cl. On peut aussi envisager la formation d'halogénures d'ammonium (principalement chlorés) au cours du traitement aux ultrasons qui pourraient modifier la structuration du milieu par interaction avec l'ODA qui se trouve en excès.

Plusieurs questions se posent sur le rôle de la phase contenant le Pt moléculaire. Est-ce que cette phase constitue un milieu confiné qui module la formation des nanoparticules en régulant les vitesses de différents événements qui se déroulent principalement à l'intérieur de cette phase? Ou au contraire, est-il possible que cette phase presque insoluble soit seulement un réservoir qui libère au fur et à mesure dans la solution des espèces moléculaires du Pt, qui se réduisent dans la solution homogène?

Les ligands forment une dense couverture sur la surface des particules, en échange avec des ligands libres en solution (de la même façon que lors d'une étude RMN précédente sur un système HDA - platine ^[120]). Ils ont un effet d'encombrement moins important au niveau des sommets des germes cubiques, permettant un accès favorisé et le dépôt de nouveaux atomes réduits ^[46, 67].

Concernant le rôle du solvant, on remarque qu'entre les solvants utilisés, seuls le toluène et l'anisole permettent d'obtenir des cubes concaves. Le réservoir moléculaire formé est moins soluble dans les alcanes utilisés, ce qui perturbe l'équilibre fin nécessaire entre les différentes vitesses des étapes impliquées dans la formation des cubes concaves.

L'hydrogène, agent réducteur utilisé lors de la synthèse, a aussi son importance. Sa concentration permet de moduler la vitesse de réduction et ainsi d'impacter la nucléation et la croissance des nanocristaux. Si la nucléation s'accélère en augmentant la pression, il en résulte un grand nombre de nucléis et donc moins de métal dans le réservoir pour la croissance. De ce fait les particules obtenues sont plus petites. L'hydrogène peut aussi jouer sur la vitesse de diffusion des atomes de Pt sur la surface des nanocristaux pendant la croissance ^[106]. On voit que, lors de l'optimisation de la synthèse de cubes simples, à 1 bar (section 3.4. Fig. 57, encart (D)), on forme une majorité de cubes concaves et des tétrapodes provenant d'une croissance sur les sommets des cubes simples et des tétraèdres, respectivement. A 3 bar de pression d'hydrogène (Fig. 57, encart (A)), les objets sont majoritairement des cubes simples et des tétraèdres. Si la différence en taille entre les deux expériences peut s'expliquer en considérant que la nucléation est plus étendue dans le cas de la pression à 3 bars, la forme peut s'expliquer par une diffusion plus lente des atomes déposés sur les sommets des germes cubiques et tétraédriques vers des sites plus stables lorsque la pression est plus basse. La promotion de la diffusion par H_2 est moins visible mais néanmoins présente dans le cas de l'utilisation du PtCl_2 98% (section 3.2.5, Fig. 35 et 36). Il ne faut pas oublier que d'autres phénomènes peuvent avoir lieu, l'adsorption de l'hydrogène étant plus favorable sur les facettes (001) et ayant une action "nettoyante" sur les surfaces de nanoparticules de platine ^[23,120]. Nous voyons par exemple qu'en employant des pressions beaucoup plus importantes (20 bar) pour la synthèse de

nanocristaux, un phénomène d'agrégation a lieu (probablement au cours de la nucléation ou lors du début de la croissance) (section 3.2.5, Fig. 37).

Grâce à ces observations, nous pouvons essayer d'envisager un mécanisme global pour la formation des cubes concaves de platine mais aussi de certaines des autres morphologies produites.

Un des points importants est la température de réaction. Dans le cas des synthèses à 20°C, les vitesses sont très réduites (réduction lente du platine, peu de diffusion sur les facettes). La faible solubilité de la phase contenant le Pt dans le toluène à cette température semble ralentir la réduction. La nucléation semble s'étirer sur une longue période, en même temps que se déroule la croissance. Nous avons mis en évidence la présence de Pt moléculaire encore après 48h de réaction. La réduction lente de ce Pt induit un dépôt préférentiel sur les sites les plus actifs (les sommets) des nanoparticules déjà formées qui jouent le rôle de germes. Par la suite, les atomes qui se réduisent diffusent vers les arêtes pour les faire croître et développer les surfaces (110).

A des températures plus hautes que 60°C, nous n'observons plus la formation de la phase insoluble, tout le mélange semble solubilisé. La formation de tétrapodes, octopodes et de multipodes peut être expliquée en admettant qu'avec avec la température, la vitesse de réduction augmente plus rapidement que celle de diffusion. La nucléation ici ne donne pas seulement naissance à des germes cubiques mais aussi à des tétraèdres. Pendant la croissance, les atomes restent sur leurs sites d'adsorption (les sommets) sans qu'ils aient le temps de diffuser vers des sites plus stables avant qu'un autre atome ne vienne se déposer dessus. Bien que la diffusion soit aussi accélérée avec la montée en température, l'augmentation de la vitesse de dépôt est beaucoup plus importante. La vitesse de diffusion, ne permettant pas la migration sur les facettes des germes (tétraédriques ou cubiques) la croissance est faite dans la direction <111>, permettant la formation de tétrapodes et d'octopodes, respectivement (que l'on peut observer à 60°C (section 3.2.2., Fig. 26))^[62]. La croissance des multipodes à 100°C peut être liée à la capacité de l'H₂ pour l'hydrogénation du toluène qui a été observée. L'impact de cette modification de la pression est double : une diminution de la vitesse de réduction, donc du dépôt ainsi qu'une réduction de la vitesse de diffusion. Il semble que la vitesse de diffusion soit la plus impactée, puisque l'on observe l'apparition de bras longs et fins, qui est indicative d'une immobilisation des atomes sur les sites de dépôt les plus favorables, *i.e.* les arêtes et les sommets des particules.

Tout cela pourrait expliquer les processus opérant durant la formation des différents objets, néanmoins cela n'explique pas pour quelle raison la formation de certaines morphologies nécessite la présence d'une ou plusieurs impuretés.

La présence d'impuretés métalliques ou de fluor sont des éléments clés pour la formation des facettes (110) des cubes concaves, ainsi que pour une homogénéité du type de facettes exposées. L'utilisation du PtCl₂ 99,9% montre la formation de cubes réguliers et de cubes de concavités moins prononcées (Fig. 51), indiquant des vitesses de dépôt et de diffusion proches en absence d'impuretés (section 2.3., Fig. 5).

Les effets possibles de la présence d'impuretés sont les suivants :

- a) la stabilisation des facettes (110) au fur et à mesure qu'elles se forment,

- b) le blocage des facettes (100) des germes cubiques, empêchant la diffusion des atomes entrants vers les facettes (100) plus stables,
- c) une augmentation de la vitesse de dépôt vis-à-vis de celle de diffusion, impliquant par exemple une espèce moléculaire, associée à l'impureté, qui se réduit plus facilement. La croissance a lieu sur les sommets, et la diffusion seulement vers les arêtes, conduisant à des cubes concaves homogènes exposant des facettes (110).

Le rôle des halogènes dans la synthèse de nanocristaux (mais aussi plus généralement dans les recherches associées aux états de surfaces des métaux, comme en catalyse, en électrocatalyse ou en détection, est encore sujet de débats et de réflexions ^[123,131,132]. Par exemple, la formation de différents halogénures de métaux, complexes très stables, peut induire une vitesse de réduction moins importante ^[77, 79]. Il est aussi admis que le brome stabilise les facettes (001) du platine ou d'autres métaux en s'y coordonnant, permettant ainsi la formation de cubes ^[75, 78]. On peut donc imaginer que la formation de certains types de facettes puisse être liée à la stabilisation de celles-ci par des halogènes. Enfin, la forte coordination d'un halogène peut aussi complètement bloquer l'accès à cette surface, si l'énergie apportée (souvent thermique) n'est pas suffisante pour permettre aux atomes déposés sur les sommets ou les arêtes de diffuser sur les facettes, forçant la croissance dans la direction des arêtes ou sommets des nanoparticules ^[18].

Dans notre cas, la détection de fluor par RMN (fluorure d'ammonium) et par XPS sur les multipodes, mais aussi sur les cubes concaves dilués avec de la silice, nous a fait penser que le fluor pourrait être un élément déterminant pour la formation des cubes concaves (Partie 3.3.1). Après analyse ICP du fluor sur les chlorures de platine, moins de 0,05% est détecté. En effectuant un calcul de quantité de matière, en considérant des nanoparticules cubiques de 8 nm, pour évaluer le nombre d'atomes de fluor par atomes de platine en surface des nanocristaux (voir en annexes, calculs de la quantité d'atomes), nous trouvons, pour un maximum de 0,05% massique de fluor dans le précurseur, une proportion de 0,05 atomes de fluor par atome de platine de surface pour une nanoparticule cubique de 8nm de côté. Il est donc surprenant qu'une aussi petite quantité puisse avoir un effet. En effet, l'addition de NaF dans un mélange contenant du PtCl₂ 99,9% n'a pas pu confirmer ce rôle déterminant.

Par ailleurs, nous avons vu qu'une des différences entre les PtCl₂ 98% et 99,9% est la présence d'impuretés métalliques dans le précurseur le moins pur. Bien que les quantités soient notées en ppm, on ne peut pas ne pas prendre en compte ces métaux présents dans le précurseur. On peut envisager deux effets : le plus rarement considéré est la possibilité d'une ré-oxydation du métal principal par un autre métal ajouté dans le milieu, comme une sorte de tampon, ayant pour conséquence la diminution de la vitesse de réduction du platine ^[7, 28]. Le processus le plus souvent invoqué est l'UPD (pour *underpotential deposition*), souvent dans le cadre de la synthèse de nano-bâtonnets d'or, où l'impureté métallique vient couvrir la surface du métal principal et la stabiliser ^[29, 30]. Dans notre cas, les deux effets peuvent venir jouer un rôle : l'effet « tampon » peut permettre de réduire un peu plus la vitesse de réduction du Pt, pour être dans un intervalle convenable pour former des cubes concaves, et l'effet « stabilisant » peut permettre de stabiliser les facettes voulus, ici les (110), et ainsi favoriser leur formation.

Pour résumer, c'est une combinaison fine des différents paramètres qui permet de former les cubes concaves exposants des facettes (110). Tout d'abord, la température de réaction ainsi que la formation d'un réservoir de Pt très peu soluble dans le toluène sont des conditions clés pour se placer dans un régime cinétique permettant la formation de structures concaves. De plus, la présence d'impuretés dans le précurseur PtCl₂ 98%, offre la possibilité de former les facettes (110) de façon homogène. Cependant, il ne nous est pas possible, à ce stade, d'attribuer la formation de ces facettes à un seul de deux types d'impuretés (ions métalliques autres que le Pt, ou fluor). De ce fait, nous ne pouvons pas aujourd'hui identifier le rôle de l'impureté ou des impuretés dans l'adoption des formes observés.

5- Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la synthèse de nanocristaux de platine avec une morphologie de type cubes concaves. Ces cubes présentent des facettes concaves ayant une orientation cristallographique (110). A notre connaissance, aucune étude ne montre la production de ce type de facettes dans le cas du platine pur. Pour étudier le mécanisme de formation de ces objets, nous avons fait varier de nombreux paramètres. De cette façon, nous avons réussi à produire différentes morphologies de particules: des cubes exposant des facettes (001) (en utilisant PtCl₂ 99,9% dans le 2,2,4-triméthylpentane à 100°C), des multipodes exposant un mélange de facettes avec une majorité de (111) (en utilisant PtCl₂ 98% dans le toluène à 100°C), mais aussi d'autres type de morphologies, telles que des octopodes, des tripodes, des dendrites, des feuillets de Pt ... Suivant la différence entre les vitesses des différentes étapes de la réaction (réduction, nucléation, dépôt et de diffusion), différents types de morphologies pourront être obtenues. La difficulté réside dans la possibilité de modifier à volonté la vitesse de chaque étape séparément sans impacter les autres. Différentes stratégies ont pu être mises au point dans la littérature. Dans le cas présent, une basse température ainsi que la structuration du milieu par les ligands (en grande partie due à la faible solubilité du mélange), semblent être les paramètres les plus importants.

La production de la morphologie concave avec l'exposition de facettes spécifiques est le résultat d'un grand nombre d'effets synergiques entre les paramètres que nous venons de mentionner. Néanmoins, nous avons découvert qu'un des paramètres les plus importants est la présence d'impuretés dans le précurseur, puisqu'un précurseur pur ne permet pas l'accès aux nanocubes concaves présentant des facettes (110) de façon homogène (ni d'ailleurs aux multipodes/octopodes). La combinaison de tous ces paramètres permet donc de réunir toutes les conditions nécessaires à une modulation des cinétiques de la réaction pour former le produit voulu, ici le cube concave exposant des facettes (110).

La chimie associée au précurseur utilisé (PtCl₂ 98%) pour la formation des cubes concaves, considérée simple au début est pourtant assez complexe. En effet, la présence d'impuretés est accompagnée d'une instabilité qui induit une modification de la composition du précurseur au cours du temps. Ceci est un problème majeur dont nous n'avons pris conscience que tardivement et qui a, de fait, compliqué l'interprétation des résultats. Néanmoins, nous ne regrettons pas de l'avoir choisi, car, pour le moment, il est le seul à pouvoir donner accès au nanocubes concaves exposant des facettes (110).

Une optimisation préliminaire des paramètres de synthèse nous a permis d'obtenir de façon plus homogène des cubes concaves, cubes simples et octopodes, en ajoutant des germes dans le milieu.

En perspective, il serait souhaitable de trouver une méthode qui utilise un, ou une combinaison, de précurseurs purs et stables dans le temps. Il serait aussi très intéressant d'étudier plus en avant le rôle de chaque halogène dans cette synthèse. Nous avons vu que l'utilisation des précurseurs chloré et bromé donne accès à des cubes concaves, présentant des facettes d'indices différents. La décomposition du PtI_2 , quant à elle, conduit à des excroissances induisant des facettes concaves probablement de hautes énergies. Dans un premier temps, nous pourrions mélanger les différents précurseurs ($PtCl_2 + PtBr_2$ ou $PtCl_2 + PtI_2$) pour évaluer l'effet du mélange de deux halogènes dans la réaction. Les résultats de calculs théoriques de la coordination d'halogènes (ou halogénures d'ammoniums) sur différentes surfaces, pourraient nous donner des informations quant à stabilité thermodynamique de ces configurations. Il serait alors envisageable d'évaluer la part de la cinétique dans la formation des nano-objets concaves.

Pour modifier les propriétés des nanoparticules, on peut jouer sur leur taille et sur leur forme. Un sujet très en vogue actuellement concerne la modification de composition et plus précisément la formation de nanoparticules bimétalliques (ou multi-métalliques) : alliages, cœur@coquille, janus, etc. Dans notre cas, nous avons vu que l'ajout de germes dans la solution permet d'apporter un certain contrôle de la taille et de la forme des particules. Une première stratégie, que nous avons commencé à développer, concerne l'utilisation de germes de métaux différents, avec une préférence pour les matériaux de plus bas coût, pour permettre la formation de particules bimétalliques cœur@coquille M@Pt exposant des facettes (110). Nous avons par exemple pensé à utiliser des particules d'autres métaux exhibant des propriétés intéressantes, et permettant d'accéder à des bimétalliques M@Pt ou alliage M-Pt qui pourraient avoir de nombreuses applications, comme par exemple une sélectivité ou activité accrue en catalyse ^[109, 134, 135]. En utilisant un métal magnétique comme germe on pourrait faciliter le recyclage du catalyseur ainsi obtenue, idée déjà développée dans la littérature ^[136], ou encore en catalyse par induction magnétique en utilisant le champ magnétique pour chauffer le milieu réactionnel, sujet très étudié dans notre équipe ^[137].

De plus, l'utilisation d'un métal différent comme germe, pourrait peut-être nous permettre d'élucider de façon plus précise le mécanisme de la formation des cubes concaves quant au rôle du germe, ou encore il serait possible de déterminer si la nucléation homogène a encore lieu lorsque l'on ajoute des nucléis.

Bibliographie

1. Chen, H., Shao, L., Li, Q. & Wang, J. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2679–2724 (2013).
2. Lohse, S. E. & Murphy, C. J. The quest for shape control: A history of gold nanorod synthesis. *Chem. Mater.* **25**, 1250–1261 (2013).
3. Xia, Y., Xia, X. & Peng, H. C. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7947–7966 (2015).
4. Fan, Z. & Zhang, H. Crystal phase-controlled synthesis, properties and applications of noble metal nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 63–82 (2016).
5. Watt, J., Cheong, S. & Tilley, R. D. How to control the shape of metal nanostructures in organic solution phase synthesis for plasmonics and catalysis. *Nano Today* **8**, 198–215 (2013).
6. Sau, T. K. & Rogach, A. L. Nonspherical noble metal nanoparticles: Colloid-chemical synthesis and morphology control. *Adv. Mater.* **22**, 1781–1804 (2010).
7. Niu, W. & Xu, G. Crystallographic control of noble metal nanocrystals. *Nano Today* **6**, 265–285 (2011).
8. Eigler, D. *et al.* Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. *Science (80-.)*. **272**, 1924–1925 (1996).
9. Sau, T. K. & Rogach, A. L. *Complex-shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications*. (Willey-VCH, 2012).
10. Vitos, L., Ruban, A. V., Skriver, H. L. & Kollár, J. The surface energy of metals. *Surf. Sci.* **411**, 186–202 (1998).
11. Singh-Miller, N. E. & Marzari, N. Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 1–9 (2009).
12. Zhang, J., Kuang, Q., Jiang, Y. & Xie, Z. Engineering high-energy surfaces of noble metal nanocrystals with enhanced catalytic performances. *Nano Today* **11**, 661–677 (2016).
13. Gilroy, K. D. *et al.* Thermal Stability of Metal Nanocrystals: An Investigation of the Surface and Bulk Reconstructions of Pd Concave Icosahedra. *Nano Lett.* **17**, 3655–3661 (2017).
14. Beija, M., Marty, J. D. & Destarac, M. RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 845–886 (2011).
15. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55 (1951).
16. Duchene, J. S. *et al.* Halide anions as shape-directing agents for obtaining high-quality anisotropic gold nanostructures. *Chem. Mater.* **25**, 1392–1399 (2013).
17. Wang, C. *et al.* Pt₃Co concave nanocubes: Synthesis, formation understanding, and enhanced catalytic activity toward hydrogenation of styrene. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 1753–1759 (2014).

18. Qi, Y. *et al.* Kinetically controlled synthesis of Pt-Cu alloy concave nanocubes with high-index facets for methanol electro-oxidation. *Chem. Commun. (Camb)*. **50**, 560–2 (2014).
19. Goris, B. *et al.* Atomic-scale determination of surface facets in gold nanorods. *Nat. Mater.* **11**, 930–935 (2012).
20. Katz-Boon, H. *et al.* Three-dimensional morphology and crystallography of gold nanorods. *Nano Lett.* **11**, 273–278 (2011).
21. Baer, D. R. *et al.* Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. **31**, 50820 (2013).
22. Wu, Y. *et al.* Templated Synthesis of Highly Ordered Mesostructured Nanowires and Nanowire Arrays. *Nano Lett.* **4**, 2337–2342 (2004).
23. Lu, B.-A. *et al.* Hydrogen adsorption-mediated synthesis of concave Pt nanocubes and their enhanced electrocatalytic activity. *Nanoscale* **8**, 11559–11564 (2016).
24. Wang, J. G., Tian, M. L., Mallouk, T. E. & Chan, M. H. W. Microstructure and interdiffusion of template-synthesized Au/Sn/Au junction nanowires. *Nano Lett.* **4**, 1313–1318 (2004).
25. Payne, E. K., Shuford, K. L., Park, S., Schatz, G. & Mirkin, C. A. Multipole resonances in gold nanorods. *J. Phys. Chem. B* **110**, 2150–2154 (2006).
26. Cui, C.-H. & Yu, S.-H. in *Complex-Shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications* (eds. Sau, T. K. & Rogach, A. L.) 91–117 (Willey-VCH, 2012).
27. Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Cozzoli, P. D. & Kappe, C. O. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 11312–11359 (2011).
28. Bilecka, I. & Niederberger, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* **2**, 1358 (2010).
29. Grzelczak, M. & Liz-Marzán, L. M. The relevance of light in the formation of colloidal metal nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2089–2097 (2014).
30. Jin, R. *et al.* Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature* **425**, 487–490 (2003).
31. Huang, X. *et al.* Photochemically controlled synthesis of anisotropic Au nanostructures: Platelet-like Au nanorods and six-star Au nanoparticles. *ACS Nano* **4**, 6196–6202 (2010).
32. Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S. K. & Poinern, G. E. J. Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials (Basel)*. **8**, 7278–7308 (2015).
33. Riddin, T. L., Gericke, M. & Whiteley, C. G. Analysis of the inter- and extracellular formation of platinum nanoparticles by *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* using response surface methodology. *Nanotechnology* **17**, 3482–3489 (2006).
34. Gardea-Torresdey, J. L. *et al.* Formation and Growth of Au Nanoparticles in live side Live Alfalfa Plants. *Nano Lett.* **2**, 397–401 (2002).

35. Duan, H., Wang, D. & Li, Y. Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 5778–5792 (2015).
36. Gedanken, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason. Sonochem.* **11**, 47–55 (2004).
37. Wang, C., Peng, S., Chan, R. & Sun, S. Synthesis of AuAg alloy nanoparticles from core/shell-structured Ag/Au. *Small* **5**, 567–570 (2009).
38. Zhang, J., Liu, H., Wang, Z. & Ming, N. Shape-selective synthesis of gold nanoparticles with controlled sizes, shapes, and plasmon resonances. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3295–3303 (2007).
39. Huang, X., Tang, S., Zhang, H., Zhou, Z. & Zheng, N. Controlled Formation of Concave Tetrahedral / Trigonal Bipyramidal Palladium. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13916–13917 (2009).
40. Soumare, Y. *et al.* Kinetically controlled synthesis of hexagonally Close-Packed cobalt nanorods with high magnetic coercivity. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1971–1977 (2009).
41. Anagnostopoulou, E. *et al.* Dense arrays of cobalt nanorods as rare-earth free permanent magnets. *Nanoscale* **8**, 4020–4029 (2016).
42. Dong, H., Chen, Y.-C. & Feldmann, C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chem.* **17**, 4107–4132 (2015).
43. Chen, J., Herricks, T. & Xia, Y. Polyol synthesis of platinum nanostructures: Control of morphology through the manipulation of reduction kinetics. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 2589–2592 (2005).
44. Coskun, S., Aksoy, B. & Unalan, H. E. Polyol synthesis of silver nanowires: An extensive parametric study. *Cryst. Growth Des.* **2**, 2–5 (2011).
45. Amiens, C. *et al.* Organometallic approach for the synthesis of nanostructures. *New J. Chem.* **37**, 3374 (2013).
46. Leong, G. J. *et al.* Shape-directed platinum nanoparticle synthesis: Nanoscale design of novel catalysts. *Appl. Organomet. Chem.* **28**, 1–17 (2014).
47. Dumestre, F. *et al.* Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **42**, 5213–5216 (2003).
48. Wetz, F., Soulantica, K., Respaud, M., Falqui, A. & Chaudret, B. Synthesis and magnetic properties of Co nanorod superlattices. *Mater. Sci. Eng. C* **27**, 1162–1166 (2007).
49. Liakakos, N. *et al.* Co – Fe Nanodumbbells: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Nano Lett.* **14**, 2747 (2014).
50. Lacroix, L., Lachaize, S., Falqui, A. & Chaudret, B. Iron Nanoparticles Growth in Organic Super-Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 549–557 (2009).
51. Lacroix, L. M. *et al.* Tuning complex shapes in platinum nanoparticles: From cubic dendrites to fivefold stars. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 4690–4694 (2012).
52. Vekilov, P. G. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. *Nanoscale* **2**, 2346–

2357 (2010).

53. Thanh, N. T. K., Maclean, N. & Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **114**, 7610–7630 (2014).
54. Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm* **17**, 6809–6830 (2015).
55. Becker, R. & Doring, W. Kinetic treatment of germ formation in supersaturated vapour. *Ann. Phys.* **24**, 719–752 (1935).
56. LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
57. LaMer, V. K. Nucleation in Phase Transitions. *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1270–1277 (1952).
58. Ostwald, W. Z. On the supposed isomerism of red and yellow mercury oxide and the surface tension of solid substances. *Phys. Chem.* 495 (1900).
59. Cao, Y. *et al.* Large-scale template-free synthesis of ordered mesoporous platinum nanocubes and their electrocatalytic properties. *Nanoscale* **7**, 19461–19467 (2015).
60. Xu, X. *et al.* Synthesis of pt-ni alloy nanocrystals with high-index facets and enhanced electrocatalytic properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 12522–12527 (2014).
61. Su, N., Chen, X., Yue, B. & He, H. Formation of palladium concave nanocrystals via auto-catalytic tip overgrowth by interplay of reduction kinetics, concentration gradient and surface diffusion. *Nanoscale* **8**, 8673–8680 (2016).
62. Xia, X. *et al.* On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **110**, 6669–73 (2013).
63. Xia, B. Y., Wu, H. Bin, Wang, X. & Lou, X. W. Highly concave platinum nanoframes with high-index facets and enhanced electrocatalytic properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 12337–12340 (2013).
64. Huang, X., Zhao, zipeng, Fan, Y. & Zheng, N. Amine-Assisted Synthesis of Concave Polyhedral Platinum Nanocrystals Having {411} High-Index Facets. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4718–4721 (2011).
65. Lai, J. *et al.* A Platinum Highly Concave Cube with one Leg on each Vertex as an Advanced Nanocatalyst for Electrocatalytic Applications. *ChemCatChem* **7**, 1064–1069 (2015).
66. Jia, Y. *et al.* Unique Excavated Rhombic Dodecahedral PtCu₃ Alloy Nanocrystals Constructed with Ultrathin Nanosheets of High-Energy {110} Facets. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 3748–3751 (2014).
67. Chen, Q. *et al.* Rational design and synthesis of excavated trioctahedral Au nanocrystals. *Nanoscale* **7**, 10728–10734 (2015).
68. Zhang, Q. *et al.* Faceted Gold Nanorods: Nanocuboids, Convex Nanocuboids, and Concave Nanocuboids. *Nano Lett.* **15**, 4161–4169 (2015).
69. Axet, M. R. *et al.* TEM and HRTEM evidence for the role of ligands in the formation of shape-controlled platinum nanoparticles. *Small* **7**, 235–241 (2011).

70. Yu, S., Zhang, L., Zhao, Z.-J. & Gong, J. Structural evolution of concave trimetallic nanocubes with tunable ultra-thin shells for oxygen reduction reaction. *Nanoscale* **8**, 16640–16649 (2016).
71. Zhang, Z. *et al.* Glycine-Mediated Syntheses of Pt Concave Nanocubes with High- Index {hk0} Facets and Their Enhanced Electrocatalytic Activities. *Langmuir* **28**, 14845–14848 (2012).
72. Yu, T., Kim, D. Y., Zhang, H. & Xia, Y. Platinum concave nanocubes with high-index facets and their enhanced activity for oxygen reduction reaction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 2773–2777 (2011).
73. Niu, W., Zhang, W., Firdoz, S. & Lu, X. Controlled synthesis of palladium concave nanocubes with sub-10-nanometer edges and corners for tunable plasmonic property. *Chem. Mater.* **26**, 2180–2186 (2014).
74. Bai, Y. *et al.* Activation of specific sites on cubic nanocrystals: a new pathway for controlled epitaxial growth towards catalytic applications. *J. Mater. Chem. A* **1**, 4228–4235 (2013).
75. Zhang, H. *et al.* Controlling the morphology of rhodium nanocrystals by manipulating the growth kinetics with a syringe pump. *Nano Lett.* **11**, 898–903 (2011).
76. Xie, S. *et al.* Synthesis of Pd-Rh core-frame concave nanocubes and their conversion to Rh cubic nanoframes by selective etching of the Pd cores. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 10266–10270 (2012).
77. Xie, X. *et al.* Large-Scale Synthesis of Palladium Concave Nanocubes with High-Index Facets for Sustainable Enhanced Catalytic Performance. *Sci. Rep.* **5**, 8515 (2015).
78. Jin, M., Zhang, H., Xie, Z. & Xia, Y. Palladium concave nanocubes with high-index facets and their enhanced catalytic properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 7850–7854 (2011).
79. Yin, J., Wang, J., Li, M., Jin, C. & Zhang, T. Iodine ions mediated formation of monomorphic single-crystalline platinum nanoflowers. *Chem. Mater.* **24**, 2645–2654 (2012).
80. Migani, A. & Illas, F. A systematic study of the structure and bonding of halogens on low-index transition metal surfaces. *J. Phys. Chem. B* **110**, 11894–11906 (2006).
81. Lu, Y., Jiang, Y. & Chen, W. Graphene nanosheet-tailored PtPd concave nanocubes with enhanced electrocatalytic activity and durability for methanol oxidation. *Nanoscale* **6**, 3309–15 (2014).
82. Chen, Q. *et al.* Excavated Cubic Platinum–Tin Alloy Nanocrystals Constructed from Ultrathin Nanosheets with Enhanced Electrocatalytic Activity. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 9021–9025 (2016).
83. Miyake, M. & Miyabayashi, K. Shape and Size Controlled Pt Nanocrystals as Novel Model Catalysts. *Catal. Surv. from Asia* **16**, 1–13 (2012).
84. Serp, P., Hernandez, M., Richard, B. & Kalck, P. A Facile Route to Carbonylhalogenometal Complexes (M = Rh, Ir, Ru, Pt) by Dimethylformamide Decarbonylation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2327–2336 (2001).
85. Ren, J. & Tilley, R. D. Shape-controlled growth of platinum nanoparticles. *Small* **3**, 1508–1512 (2007).
86. Cheong, S., Watt, J., Ingham, B., Foney, M. F. & Tilley, R. D. In Situ and Ex Situ Studies of Platinum

Nanocrystals : Growth and Evolution in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14590–14595 (2009).

87. Nigg, H. L. & Masel, R. I. Temperature-programmed desorption study of the etching of Ni(110) with 2,4-pentanedione. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2581 (1998).
88. Chen, Y. *et al.* Manipulating the concavity of rhodium nanocubes enclosed by high-index facets via site-selective etching. *Chem. Commun.* **50**, 1617–1766 (2014).
89. Wu, Y. *et al.* A strategy for designing a concave Pt-Ni alloy through controllable chemical etching. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 12524–12528 (2012).
90. Long, R., Zhou, S., Wiley, B. J. & Xiong, Y. Oxidative etching for controlled synthesis of metal nanocrystals: atomic addition and subtraction. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6288 (2014).
91. Ma, L. *et al.* Control over the branched structures of platinum nanocrystals for electrocatalytic applications. *ACS Nano* **6**, 9797–9806 (2012).
92. Herrero, E., Buller, L. J. & Abruna, H. D. Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials. *Chem. Rev.* **101**, 1897–1930 (2001).
93. Personick, M. L., Langille, M. R., Zhang, J. & Mirkin, C. A. Shape control of gold nanoparticles by silver underpotential deposition. *Nano Lett.* **11**, 3394–3398 (2011).
94. Desantis, C. J. & Skrabalak, S. E. Core values: Elucidating the role of seed structure in the synthesis of symmetrically branched nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10–13 (2013).
95. Elechiguerra, J. L., Reyes-Gasga, J. & Yacaman, M. J. The role of twinning in shape evolution of anisotropic noble metal nanostructures. *J. Mater. Chem.* **16**, 3906 (2006).
96. Zhang, H., Jin, M. & Xia, Y. Noble-metal nanocrystals with concave surfaces: Synthesis and applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 7656–7673 (2012).
97. Weiner, R. G., Desantis, C. J., Cardoso, M. B. T. & Skrabalak, S. E. Diffusion and seed shape: Intertwined parameters in the synthesis of branched metal nanostructures. *ACS Nano* **8**, 8625–8635 (2014).
98. Wang, Z. *et al.* Lattice-mismatch-induced twinning for seeded growth of anisotropic nanostructures. *ACS Nano* **9**, 3307–3313 (2015).
99. Barron, H., Opletal, G., Tilley, R. & Barnard, A. S. Predicting the Role of Seed Morphology in the Evolution of Anisotropic Nanocatalysts. *Nanoscale* **9**, 1502–1510 (2016).
100. Peng, H. C., Park, J., Zhang, L. & Xia, Y. Toward a Quantitative Understanding of Symmetry Reduction Involved in the Seed-Mediated Growth of Pd Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6643–6652 (2015).
101. Lee, S. R. *et al.* Palladium@Platinum Concave Nanocubes with Enhanced Catalytic Activity toward Oxygen Reduction. *ChemCatChem* **8**, 3082–3088 (2016).
102. Liao, H.-G. *et al.* Facet development during platinum nanocube growth. *Science* **345**, 916–919 (2014).

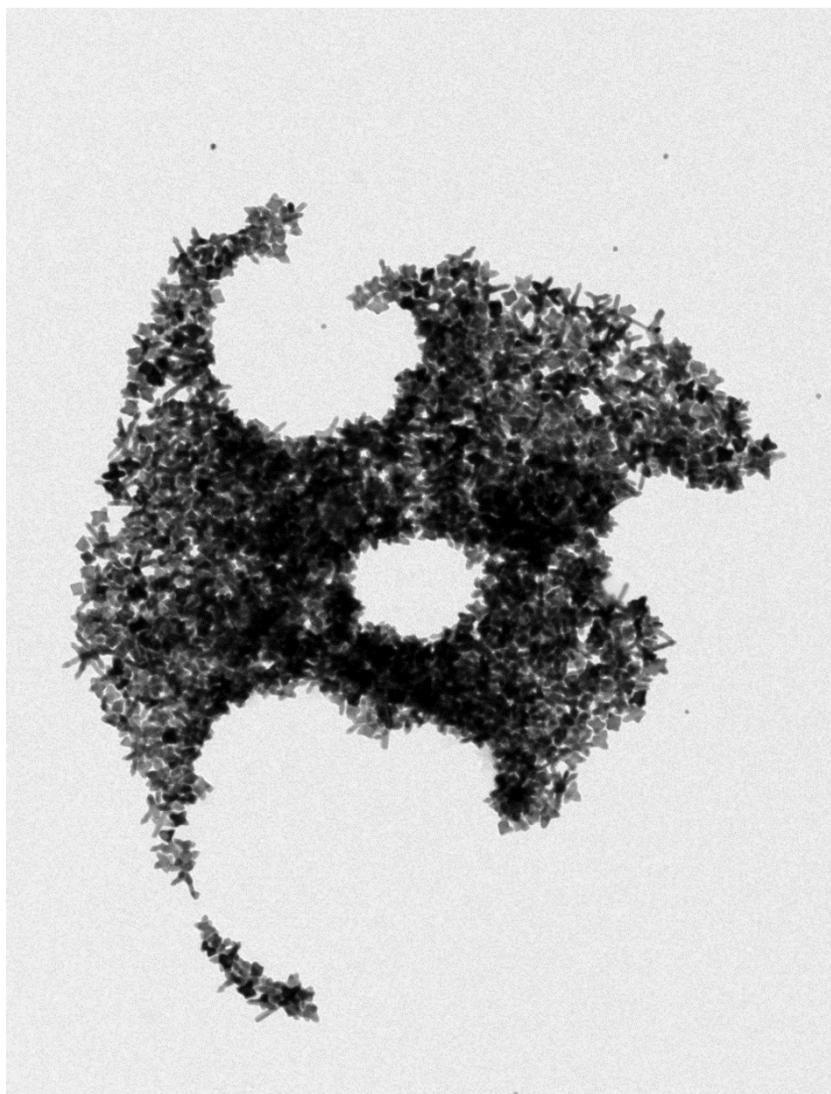
103. Peng, Z. & Yang, H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. *Nano Today* **4**, 143–164 (2009).
104. Porter, N. S., Wu, H., Quan, Z. & Fang, J. Shape-control and electrocatalytic activity-enhancement of pt-based bimetallic nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1867–1877 (2013).
105. Salzemann, C. & Petit, C. Influence of hydrogen on the morphology of platinum and palladium nanocrystals. *Langmuir* **28**, 4835–4841 (2012).
106. Aguilera-Porta, N., Calatayud, M., Salzemann, C. & Petit, C. Understanding how in situ generated hydrogen controls the morphology of platinum nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **118**, 9290–9298 (2014).
107. Yang, L., Song, X., Qi, M., Xia, L. & Jin, M. Templated high-yield synthesis of Pt nanorods enclosed by high-index {311} facets for methanol selective oxidation. *J. Mater. Chem. A* **1**, 7316 (2013).
108. Park, J., Wang, H., Vara, M. & Xia, Y. Platinum Cubic Nanoframes with Enhanced Catalytic Activity and Durability Toward Oxygen Reduction. *ChemSusChem* **9**, 2855–2861 (2016).
109. Gu, Y. *et al.* Bimetallic Pt_xCo_y nanoparticles with curved faces for highly efficient hydrogenation of cinnamaldehyde. *Nanoscale* **8**, 10896–10901 (2016).
110. Teng, X., Han, W. Q., Ku, W. & Hücker, M. Synthesis of ultrathin palladium and platinum nanowires and a study of their magnetic properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 2055–2058 (2008).
111. Wang, D., Xie, T., Peng, Q. & Li, Y. Ag, Ag₂S, and Ag₂Se Nanocrystals : Synthesis, Assembly, and Construction of Mesoporous Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4016–4022 (2008).
112. Wang, D. & Li, Y. Effective octadecylamine system for nanocrystal synthesis. *Inorg. Chem.* **50**, 5196–5202 (2011).
113. Wang, D., Peng, Q. & Li, Y. Nanocrystalline intermetallics and alloys. *Nano Res.* **3**, 574–580 (2010).
114. Liu, C., Li, G., Kauffman, D. R., Pang, G. & Jin, R. Synthesis of ultrasmall platinum nanoparticles and structural relaxation. *J. Colloid Interface Sci.* **423**, 123–128 (2014).
115. Zhang, L. F., Zhong, S. L. & Xu, A. W. Highly branched concave Au/Pd bimetallic nanocrystals with superior electrocatalytic activity and highly efficient SERS enhancement. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 645–649 (2013).
116. Zhang, J. *et al.* Concave cubic gold nanocrystals with high-index facets. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14012–14014 (2010).
117. Davey, W. P. Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals. *Phys. Rev.* 753–761 (1925).
118. Belman, N. *et al.* Reaction of alkylamine surfactants with carbon dioxide: relevance to nanocrystal synthesis. *Nano Lett.* **9**, 2088–2093 (2009).
119. Maksimuk, S., Teng, X. & Yang, H. Planar tripods of platinum: formation and self-assembly. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4660 (2006).

120. Ramirez, E., Eradès, L., Philippot, K., Lecante, P. & Chaudret, B. Shape control of platinum nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2219–228 (2007).
121. Jung, E.-G., Shin, Y., Lee, M., Yi, J. & Kang, T. Interfacial Synthesis of Two-Dimensional Dendritic Platinum Nanoparticles Using Oleic Acid-in-Water Emulsion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 10666–10670 (2015).
122. Wang, Q., Li, Q., Yanzhang, R., Zhang, J. & Zhang, X. Pt nanocrystals selectively shaped by tuning the reductant concentration. *Mater. Chem. Phys.* **189**, 80–83 (2016).
123. Lohse, S. E., Burrows, N. D., Scarabelli, L., Liz-Marzan, L. M. & Murphy, C. J. Anisotropic noble metal nanocrystal growth: The role of halides. *Chem. Mater.* **26**, 34–43 (2014).
124. Réocreux, R., Huynh, M., Michel, C. & Sautet, P. Controlling the Adsorption of Aromatic Compounds on Pt(111) with Oxygenate Substituents: From DFT to Simple Molecular Descriptors. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2074–2079 (2016).
125. Brodersen, A. Recent Investigations into the Structures of Noble-Metal Compounds. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **3**, 519 (1964).
126. Brodersen, V. K., Thiele, G. & Schnering, H. G. Strukturuntersuchungen an Platin(II)-chlorid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **147**, 120 (1965).
127. Chang, J. *et al.* Structure and Bonding of the Hexameric Platinum(II) Dichloride, Pt₆Cl₁₂ (β -PtCl₂). *Anorg. Allg. Chem.* **629**, 516 (2003).
128. Delmotte, L. *et al.* ¹⁹F MAS n.m.r studies of crystalline microporous solids synthesized in the fluoride medium. *Zeolites* **10**, 778–783 (1990).
129. Horch, S. *et al.* Enhancement of surface self-diffusion of Pt atoms by adsorbed Hydrogen. *Nature* **398**, 134 (1999).
130. Engelbrekt, C. *et al.* Complexity of Gold Nanoparticle Formation Disclosed by Dynamics. *J. Phys. Chem. C* **117**, 11818–11828 (2013).
131. Zhu, Q. & Wang, S. Q. First principles study of halogens adsorption on intermetallic surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **364**, 29–36 (2016).
132. Gossenberger, F., Roman, T., Forster-Tonigold, K. & Grob, A. Change of the work function of platinum electrodes induced by halide adsorption. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 152–161 (2014).
133. Chen, J., Herricks, T., Geissler, M. & Xia, Y. Single-Crystal Nanowires of Platinum Can Be Synthesized by Controlling the Reaction Rate of a Polyol Process. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10854–5 (2004).
134. Oduro, W. O., Cailuo, N., Yu, K. M. K., Yang, H. & Tsang, S. C. Geometric and electronic effects on hydrogenation of cinnamaldehyde over unsupported Pt-based nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2590–602 (2011).
135. Huang, S., Yang, N., Huo, M., Sun, Y. & Zhu, Y. The shape evolution from Pt_xCoy@Co cubes to Pt_xCoy multicubes for selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde. *Nanoscale* **8**, 6451 (2016).
136. Karimi, B., Mansouri, F. & Mirzaei, H. M. Recent Applications of Magnetically Recoverable

Nanocatalysts in C-C and C-X Coupling Reactions. *ChemCatChem* **7**, 1736–1789 (2015).

137. Meffre, A. *et al.* Complex nano-objects displaying both magnetic and catalytic properties: A proof of concept for magnetically induced heterogeneous catalysis. *Nano Lett.* **15**, 3241–3248 (2015).

Chapitre 2 : Immobilisation de nanocristaux de platine de forme contrôlée sur supports et application dans la réaction d'hydrogénation d'un aldéhyde α,β insaturé



1. Introduction

Le terme « catalyse » est introduit pour la première fois par *Jöns Jacob Berzelius* en 1836. Elle concerne l'ensemble des effets chimiques réalisés par les catalyseurs, substances qui augmentent la vitesse d'une réaction chimique sans être consommées ni présentes dans les produits finaux. Plus particulièrement, la catalyse est la science qui permet de modifier les barrières d'activations d'une réaction donnée et, ainsi, permet de jouer sur les vitesses de réaction, rendant favorable la formation de produits initialement défavorable.

Dans l'industrie, la catalyse représente une part très importante de l'économie mondiale. Selon un récent rapport de juin 2016, le marché associé à la catalyse dans son ensemble, homogène et hétérogène, représentera 34,3 milliards de dollars d'ici 2024 ^[1]. Aujourd'hui, de nombreux produits de consommation courante sont directement issus de procédés catalytiques (médicaments, carburants, plastiques ...).

Le platine est un métal très utilisé pour diverses applications, mais principalement pour la catalyse. Il est un des métaux actifs principaux contenu dans les pots catalytiques (la plus grosse consommation de platine provient de cette application). Mais c'est aussi un des métaux les plus coûteux (avec le rhodium, l'or et l'iridium). La majorité des applications en catalyse exigent donc une réduction des quantités utilisées pour une activité maximale. Dans ce sens, aujourd'hui le remplacement du platine par d'autres métaux ayant une activité similaire mais de moindre coût est un sujet de recherche en essor. Pour des raisons d'efficacité, la substitution n'est pas triviale et il reste encore beaucoup de procédés où l'utilisation du platine est nécessaire ^[2].

L'utilisation de nanoparticules métalliques en catalyse est une conséquence logique de leurs propriétés. La maximisation du rapport entre les atomes de surface et ceux du cœur dans un nanocristal fait de ces objets des candidats idéaux pour des applications catalytiques. Située entre la catalyse homogène (où le catalyseur est moléculaire, donc dans une même phase que le substrat) et la catalyse hétérogène (où le catalyseur est sous forme solide, donc dans une phase différente que le substrat), la nanocatalyse emploie des nanoparticules non supportées comme catalyseurs ^[3, 4, 5]. Au cœur de la transition écologique, elle s'intègre parfaitement dans une démarche respectueuse de l'environnement : un des principes de la chimie verte concerne directement l'utilisation de catalyseurs pour réduire les déchets générés ^[6], permettant de réunir les avantages des deux types de catalyse en réduisant certains des inconvénients. Néanmoins, les nanocatalyseurs présentent des inconvénients quant à leur séparation, ainsi, il est important de pouvoir les supporter efficacement.

Le développement de catalyseurs de plus en plus performants en termes d'activité et de sélectivité nécessite l'optimisation de la phase active, ceci dit, des nanoparticules. Cette optimisation, passe par un contrôle de plus en plus fin de leurs caractéristiques structurales (structure cristalline ^[7, 8], défauts ^[9, 10], taille ^[11, 12] et type de facettes exposées ^[13, 14]).

Il est donc primordial de pouvoir évaluer la sélectivité et l'activité d'un catalyseur pour différentes sortes de réactions catalytiques. Utilisée à cette fin, la sélectivité de la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde a d'abord été étudiée dans un cadre industriel ^[15]. Aujourd'hui, elle est aussi un outil

d'étude très employé dans la recherche académique, puisqu'elle est une des réactions modèle pour évaluer la chimio-sélectivité d'un catalyseur pour l'hydrogénation de différents groupements hydrogénables présents simultanément sur la même molécule [16, 17, 18, 19, 20].

Les méthodes de chimie colloïdale sont les mieux adaptées pour le contrôle fin des caractéristiques structurales des nanocristaux. Nous avons choisi d'immobiliser les nanoparticules de platine de forme originales (cubes concaves et multipodes), que nous avons présentées dans le Chapitre 1, sur différents supports.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de la catalyse d'hydrogénation du cinnamaldéhyde obtenus en utilisant certaines des différentes morphologies de nano-objets de platine produites au cours du premier chapitre ; ainsi que d'étudier l'influence de leur dépôt sur un support sur les performances catalytiques. Dans un premier temps, nous présentons l'état de l'art sur la catalyse par des nanoparticules de platine de formes contrôlées, puis sur l'immobilisation de nanoparticules de platine de morphologie non sphérique sur différents types de supports. Par la suite nous montrons la croissance à partir d'une solution de morphologies originales, le cube concave ainsi que le multipode, sur deux supports d'intérêt. Enfin, les résultats de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde pour différentes formes de particules, sur supports ou non supportées sont présentés et discutés.

2. Etat de l'art

2.1. Catalyse par des nanoparticules de platine de formes contrôlées

2.1.1. Généralités

Un bon catalyseur, *i.e.* un catalyseur potentiellement commercialisable, devra avoir des qualités dépendantes de la réaction catalytique envisagée. Pour tous les catalyseurs, une bonne tenue dans les conditions de catalyse, donc une bonne recyclabilité, est nécessaire. Il doit être composé du matériau le moins cher possible ainsi qu'être issu d'une méthode de fabrication abordable et une mise à l'échelle possible. Outre la stabilité, les qualités les plus importantes sont une activité ainsi qu'une sélectivité maximale pour le produit voulu dans la réaction catalytique envisagée.

Ainsi pour concevoir un catalyseur optimal dans une réaction catalytique donnée, il existe de nombreux paramètres à moduler. Lorsque l'on considère un catalyseur d'une taille nanométrique, il faut prendre en compte la composition [3, 11, 21] ; la taille, la forme et la structure cristalline des particules (donc le nombre et le type des sites actifs pour la catalyse, *i.e.* le type d'atomes impliqués dans la réaction de catalyse) [18, 22, 23] ; le type de support utilisé (s'il y en a un), donc l'interface entre le support et les nanoparticules [24, 25, 26] ; ainsi que le type et la concentration de ligands présents en surface des particules [27, 28, 29]. Les paramètres pouvant influencer les propriétés d'un catalyseur sont représentés sur la Figure 1.

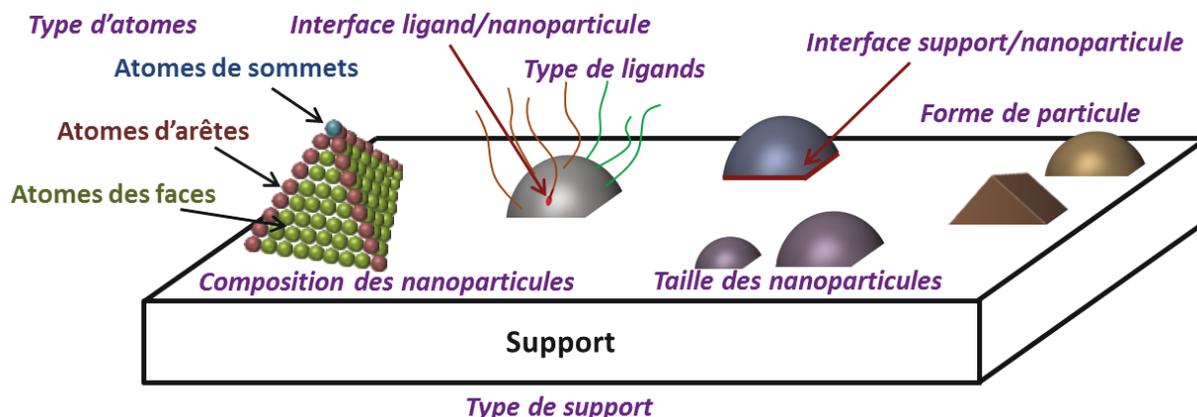


Figure 1 : Représentation schématique des différents paramètres pouvant influencer l'activité et la sélectivité dans une réaction catalytique.

2.1.2. Réactions d'hydrogénation

Depuis leur découverte à la fin du XIX^{ème} siècle, par, entre autres, Paul Sabatier, les réactions d'hydrogénation sont couramment utilisées dans l'industrie. On estime que 25% des procédés catalytiques réalisés dans l'industrie résultent de procédés d'hydrogénation ^[22]. Par exemple, l'hydrogénation des acides gras insaturés sera utilisée pour rendre solide, semi-solide ou plastique une matière grasse liquide à température ambiante, ainsi que pour diminuer les réactions d'oxydation et de dégradation de la matière grasse. Dans ce cas, c'est donc pour hydrogéner des doubles ou triples liaisons d'alcènes ou d'alcyne. Très employée dans l'industrie, l'hydrogénation du glucose permet d'obtenir du sorbitol, brique de base permettant de synthétiser la vitamine C (acide ascorbique). Plus généralement, il est aussi possible d'hydrogéner des aldéhydes, cétones, esters, acides carboxyliques, noyaux aromatiques, nitrates, nitriles et imines ^[30].

Cependant, lorsque sur une même molécule deux ou plusieurs fonctions peuvent être hydrogénées, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur pouvant hydrogéner sélectivement la fonction désirée en laissant la/les autres intactes comme cela arrive en chimie fine. On trouve fréquemment la présence simultanée d'une double liaison C=C et d'une C=O dans la même molécule. Or d'un point de vue thermodynamique, l'hydrogénation de la C=C est plus favorable d'environ 35 kJ/mol, de même elle est aussi plus rapide (cinétiquement favorisée) sur certains métaux, que celle de la C=O ^[31]. L'hydrogénation sélective d'une C=O proche d'une C=C sera donc défavorable. Cependant la formation d'alcools insaturés est nécessaire pour la production de plusieurs médicaments ou parfums ^[16]. Il existe donc pour l'industrie le besoin de trouver des catalyseurs pouvant hydrogéner sélectivement la liaison C=O sans modifier la liaison C=C. L'hydrogénation d'aldéhydes α,β -insaturés, réaction modèle, est donc un sujet très répandu d'étude de la sélectivité en catalyse ^[15, 22, 31].

Nous avons sélectionné l'hydrogénation du cinnamaldéhyde comme réaction catalytique pour tester la sélectivité associée aux différentes morphologies de particules de platine produites au premier chapitre.

2.1.3. Hydrogénation du cinnamaldéhyde

Les chemins réactionnels de la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde (CAL) sont représentés sur la Figure 2. Suivant le catalyseur ou les conditions réactionnelles employées, de nombreux produits peuvent être formés. Les plus couramment observés résultent de l'hydrogénation de la C=C (hydrocinnamaldéhyde, HCAL), de la C=O (alcool cinnamique, COL) ou des deux (alcool hydrocinnamique, HCOL). Le noyau aromatique, fonction la plus stable dans la molécule, est quant à lui rarement hydrogéné. Enfin, par condensation acide, dans un solvant protique, ici l'isopropanol, il est possible de former des acétals et héli-acétals (acétal isopropyl cinnamique, acétal isopropyl hydrocinnamique, acétal diisopropyl cinnamique ou acétal diisopropyl hydrocinnamique).

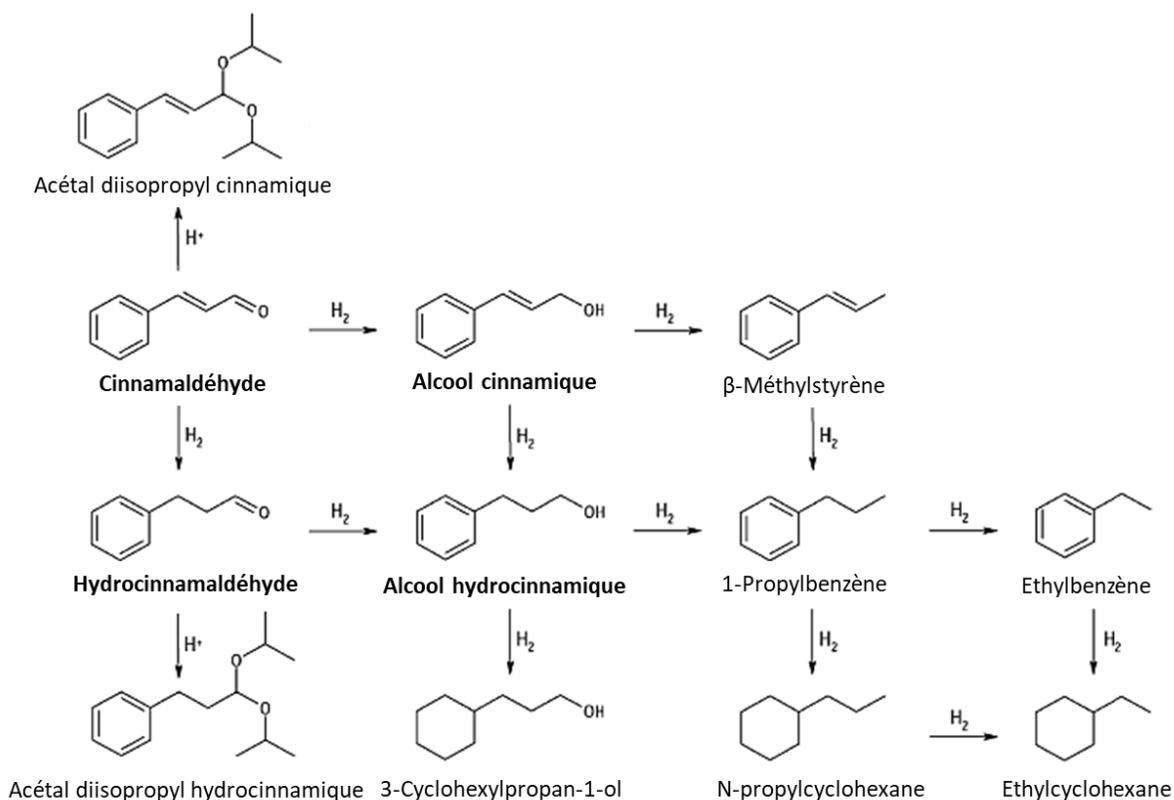


Figure 2 : Chemins réactionnels de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Adapté depuis [32].

2.1.3.1. Paramètres ayant une influence sur l'activité et la sélectivité de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde

Nous allons maintenant référencer quels effets peuvent avoir les différents paramètres impliqués dans la réaction. Tout d'abord, un mot sur la structure du substrat (l'aldéhyde α,β -insaturé). La sélectivité peut être modulée suivant les substituants présents sur la molécule à hydrogéner. Lorsque l'on remplace le groupement aromatique du cinnamaldéhyde par un groupement moins volumineux, la réduction de la

double liaison C=C est facilitée. L'hydrogénation sélective de la C=O est donc plus difficile à réaliser sur le crotonaldéhyde que sur le cinnamaldéhyde (Fig. 3).

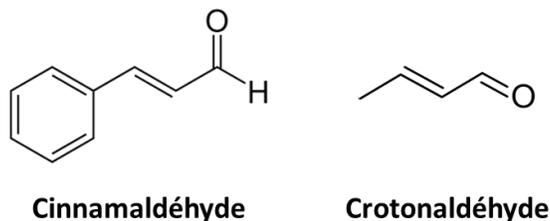


Figure 3 : Formules du cinnamaldéhyde et crotonaldéhyde.

Les conditions réactionnelles peuvent fortement impacter l'activité ainsi que la sélectivité de la réaction. L'activité ainsi que la sélectivité pour l'alcool insaturé peuvent être, par exemple, grandement améliorées en augmentant la pression en dihydrogène^[33]. Cependant, dans un autre système décrit dans la littérature (avec différents solvant, concentrations et tailles de particules utilisées), bien que l'activité soit augmentée, la sélectivité diminue avec l'augmentation de la pression en dihydrogène^[34]. En changeant d'autres paramètres comme la concentration des réactifs, le solvant ou la température, il est aussi possible de moduler l'activité ainsi que la sélectivité dans une réaction donnée^[17].

Dans notre cas, les conditions de réaction étant fixes, pour la suite, nous présentons la dépendance pour des paramètres liés uniquement aux catalyseurs et non aux conditions de réactions.

2.1.3.2. Effet de la composition

Le premier paramètre à déterminer est la nature du métal. Concernant l'hydrogénation du cinnamaldéhyde, l'activité et la sélectivité des métaux des groupes 8 à 10 a pu être évaluée. Si le palladium et le rhodium montrent une haute activité, la sélectivité en COL est cependant faible, alors que le platine et le ruthénium permettent d'accéder à des sélectivités en COL plus élevées^[15, 35].

Pour moduler la sélectivité en conservant de bonnes activités, une stratégie consiste à ajouter un second métal. En calculant l'énergie des différents modes d'adsorption de deux aldéhydes α,β -insaturés (crotonaldéhyde et acroléine) sur une surface (111) de différentes compositions (platine ou alliage fer-platine Pt₈₀Fe₂₀, où le fer est dans la seconde couche), *Sautet* et *Delbecq* ont montré que suivant la densité électronique de la surface considérée, le mode d'adsorption pourra varier et ainsi moduler la sélectivité. Dans ce cas, l'alliage permettra une plus grande sélectivité sur l'hydrogénation de la C=O que le métal pur^[36].

Plus récemment, *Tsang et al.* ont mis en évidence l'intérêt, sans former d'alliage, d'ajouter un promoteur (ici le cobalt) venant décorer la surface de nanoparticules de platine de différentes tailles pour atteindre une sélectivité de 100% pour l'alcool insaturé à 100% de conversion^[18]. Par la suite, ils comparent l'effet

de la nature du promoteur utilisé, sur les valeurs de conversions et de sélectivités à un temps de réaction précis (2h de réaction, correspondant à environ 75% de conversion pour le catalyseur le plus efficace). C'est le cobalt comme promoteur qui permet d'optimiser à la fois l'activité (75% de conversion) et la sélectivité pour l'alcool insaturé (environ 100%). Le fer permet d'atteindre de hautes valeurs de sélectivité, plus de 90%, mais avec une faible activité, environ 30% de conversion ^[17].

Par ailleurs, les nanocristaux composés de l'alliage PtCo sont connus pour permettre une haute sélectivité pour l'alcool insaturé par rapport au catalyseur monométallique de Pt correspondant. Ceci est valable pour des particules sphériques ^[37] ou présentant des morphologies originales ^[19, 38]. Des tendances similaires ont été observées pour des alliages PtRu ^[20] et coeur@coquille Pt@Ru ou Ru@Pt ^[39] et des alliages de PtSn ^[21]. Enfin, bien que l'or seul ne soit que peu actif, la formation d'un alliage AuPt permet d'augmenter drastiquement l'activité du catalyseur ainsi que la sélectivité pour la double liaison C=C, mettant en relief l'importance de la synergie pouvant avoir lieu entre deux métaux de nature différentes ^[40].

2.1.3.3. Effet du support

Bien que l'utilisation de nanoparticules métalliques en catalyse est une conséquence logique de leurs propriétés, l'emploi de nanoparticules non-supportées est très complexe. Si les nanoparticules non supportées sont très petites, elles présentent des activités exaltées, mais sont difficiles à isoler du milieu réactionnel, formant une solution colloïdale stable, compliquant la séparation. De plus grosses particules peuvent être plus faciles à isoler du milieu réactionnel mais elles présentent des activités moins importantes. Il est aussi primordial d'empêcher la coalescence et /ou l'agglomération et, ainsi, de préserver l'ensemble des sites actifs. De même, l'utilisation de ligands pour empêcher la coalescence et préserver la taille nanométrique, peut s'avérer problématique pour la catalyse. Certains peuvent agir comme poisons ou simplement empêcher l'accès aux surfaces métalliques du fait d'un encombrement stérique. Pour résoudre ces problèmes, des supports sont couramment utilisés dans l'industrie, permettant une utilisation plus aisée des catalyseurs de taille nanométrique ^[41]. Ils peuvent aussi permettre un recyclage plus facile du catalyseur grâce à une bonne stabilisation du métal actif ou en impactant les réarrangements de surface qui ont lieux au cours de la réaction catalytique ^[42, 43, 44], ou simplement en permettant une isolation simplifiée du catalyseur du milieu réactionnel (comparé à la catalyse homogène) ^[45]. De nombreuses études sont donc consacrées à l'effet du support dans différentes réactions de catalyse ^[24, 25, 26, 46].

Dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde, deux types d'effets supplémentaires peuvent être apportés par le support : un effet électronique et un effet géométrique. Un support possédant un nombre important de groupements polaires à sa surface apportera une forte densité électronique au platine, défavorisant ainsi la coordination de la liaison C=C au profit de la C=O, et permettant une meilleure sélectivité pour la formation de l'alcool insaturé. En effet, une plus forte densité électronique à la surface du métal augmentera l'interaction par rétro-donation par la $\pi^*_{C=O}$ du substrat à hydrogéner sur la surface, plus que dans le cas de la $\pi^*_{C=C}$, expliquant ainsi le changement du mode de coordination. Donc, plus la surface est riche en électrons, plus la coordination du substrat sur la surface s'effectue par la C=O et moins

par la C=C. Cet argument a d'abord été développé par *Sautet* et *Delbecq* en calculant les différences d'énergie des différents modes d'adsorption de la C=C et de la C=O de deux aldéhydes α,β -insaturés (le cinnamaldéhyde et le crotonaldéhyde) sur des arrêtes ainsi que des surfaces de Pt et Pd de différentes orientations cristallographiques [47].

Une forte interaction métal-support permet ainsi d'augmenter la densité électronique en surface du platine, diminuant ainsi la sélectivité pour l'hydrogénation de la C=C, cette constatation a été effectuée dans le cas de supports carbonés [20, 48, 49]. Un article récent souligne l'importance de la relation métal-support, dans lequel est montré la possibilité de moduler la proportion d'atomes de platine oxydés ou métalliques dans le catalyseur, la réduction de la C=O étant favorisé sur le Pt(0) (calculs DFT), en choisissant un support permettant une forte interaction avec les nanoparticules, dans ce cas le choix portera sur le graphène [50].

Le support permet un effet géométrique lorsqu'il offre des sites où la coordination du cinnamaldéhyde est favorable. Les supports carbonés peuvent par exemple favoriser la coordination du cycle aromatique du cinnamaldéhyde par interaction $\pi-\pi$ [50, 51, 52]. Les oxydes, quant à eux peuvent favoriser une orientation spécifique du cinnamaldéhyde, positionnant la C=O proche de la surface et défavorisant les modes de coordination favorables pour l'hydrogénation de la C=C [33], ou encore en activant la liaison C=O par la coordination du cinnamaldéhyde sur les sites acides du support [53].

2.1.3.4. Effet de l'état de surface

En catalyse, la considération de l'état de surface d'une nanoparticule est primordiale. Certaines fonctions sont connues comme poisons pour un grand nombre de surfaces métalliques (comme les thiols ou de façon générale les composés soufrés qui ont une très forte affinité pour bon nombre de surfaces métalliques). Comme nous avons pu le voir précédemment, l'activité et la sélectivité sont généralement dépendantes des propriétés d'adsorption des réactifs mais aussi des produits de la catalyse sur la surface considérée [47, 50]. Ces propriétés vont directement dépendre du type de surface considérée et donc de l'orientation cristallographique, des défauts présents, de la taille et de la forme de la particule ; mais aussi dans le cas des nanoparticules colloïdales, des ligands utilisés pendant la synthèse pour empêcher la coalescence et diriger la forme d'un nanocristal, ainsi que des espèces moléculaires présentes dans le milieu de la réaction catalytique. De même que dans le cas du support, l'interface métal/ligands joue un rôle important dans la détermination de l'activité et de la sélectivité d'un catalyseur. Différents mécanismes en sont à l'origine : transfert de charge entre le ligand et la surface, blocage sélectif de sites actifs, ou modification chirale et encombrement stérique [27, 28, 29, 54].

Concernant l'hydrogénation du cinnamaldéhyde, il a été montré que l'on peut améliorer l'activité et la sélectivité pour l'alcool insaturé en sélectionnant le bon substituant d'un oxyde de phosphine, utilisé comme ligand pour la synthèse de nanoparticules d'or ; ainsi, plus de 99% de sélectivité ont été obtenus à 100% de conversion [55]. L'effet de la longueur de la chaîne carbonée d'amines aliphatiques a été étudiée en utilisant des nano-objets de Pt₃Co [56]. La coordination des ligands sur la surface impacte le mode d'adsorption du substrat à hydrogéner : une longue chaîne carbonée va favoriser un packing dense à la

surface de la particule et ainsi diriger la coordination du cinnamaldéhyde sur la surface par la fonction C=O. Dans ce cas, c'est l'utilisation de l'octadecylamine et de l'oleylamine, avec 18 atomes de carbone, qui permet les meilleurs rendements en alcool insaturé. La formation d'un assemblage compact de ligands sur une surface dépend de la nature du ligand mais aussi de sa concentration dans le milieu. Il a été récemment montré par DFT, dans le cas du crotonaldéhyde, que la réaction d'hydrogénation de la C=O demande plus d'espace que pour hydrogéner la C=C, indiquant une sélectivité pour l'alcool insaturé accrue à faible concentrations en ligands ^[57]. Dans le cinnamaldéhyde, la fonction C=C est très encombrée de par la présence du cycle aromatique, ainsi à forte concentration le mode de coordination par la C=O sera favorisé ^[17, 58].

2.1.3.5. Effet de la taille

La taille des nanoparticules utilisées est aussi primordiale. La proportion d'atomes de surface étant très importante pour de petites particules, elles montrent généralement une activité augmentée par rapport à des particules de plus grande taille. Cependant, pour de petites tailles, les propriétés électroniques se situent entre celles de l'atome (diagramme d'orbitales moléculaire avec des niveaux d'énergies discrets) et celles du matériau massif (présence d'une structure de bandes d'énergie), pouvant induire des activités ou sélectivités différentes ^[59, 60]. Il est donc important de considérer les effets de la taille pour chaque réaction de catalyse. On peut prendre pour exemple la réaction de Fischer-Tropsch qui permet de produire des alcanes et autres produits à partir de gaz de synthèse ($H_2 + CO$), pour laquelle la taille optimale des nanoparticules employées se situerait autour des 10 nm ^[61].

L'influence de la taille des particules de Pt sur l'activité de catalyseurs supportés sur silice a été étudiée pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde (Fig. 4) ^[33], et il a été montré que pour cette réaction l'activité n'est pas sensible à la structure. Néanmoins, lorsque l'on considère la sélectivité de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde, on observe généralement une forte augmentation de la sélectivité pour l'hydrogénation de la C=O lorsque l'on augmente la taille (Figure 4), la sélectivité pour cette réaction est donc sensible à la structure ^[17, 33]. Néanmoins, l'ajout d'un promoteur (le cobalt) permet d'observer une plus haute sélectivité pour de plus petites particules ^[18]. L'augmentation de la sélectivité avec la taille est rationalisée par le même raisonnement que précédemment : la compétition entre l'adsorption de la C=O et de la C=C du cinnamaldéhyde dirige la sélectivité ^[47]. Or une surface (111) étant très compacte, elle défavorisera l'adsorption de la C=C par rapport à une arête ou un sommet ^[35, 47]. De ce fait, lorsque l'on augmente la taille d'une particule, on augmente la proportion d'atomes sur une face (111), et on augmente donc la sélectivité pour l'alcool insaturé ^[17, 33, 62].

Il est évident que l'impact lié à la variation de la taille d'une particule dépend aussi de sa forme. Nous avons pu voir que la variation de sélectivité observée avec le changement de taille a été principalement reliée à la proportion de surfaces ayant une orientation cristallographique précise : lorsque l'on envisage l'hydrogénation du cinnamaldéhyde, la sélectivité pour l'alcool insaturé dépendra du nombre et de la taille des surfaces (111) du catalyseur. Autrement dit, plus on augmente la taille d'une particule présentant des plans (111), plus on favorisera la production d'alcool insaturé. Cependant ce n'est pas le cas lorsque l'on

considère des particules de formes différentes, *i.e.* exposant des plans d'orientation différente (par exemple le cube exposant uniquement des facettes (001)).

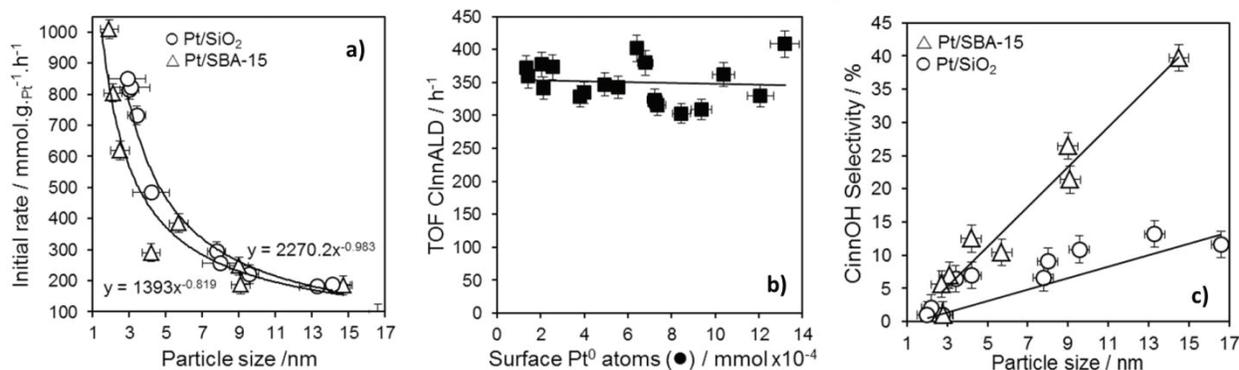


Figure 4 : a) Activité ; b) TOF, et c) sélectivité en COL de catalyseur à base de platine dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Adapté de [33].

2.1.3.6. Effet de la forme

Nous avons vu au chapitre précédent que suivant la forme d'une particule, la nature des facettes exposées peut différer. Il est donc essentiel de considérer la forme d'un nanocrystal lorsque l'on veut évaluer la sélectivité et l'activité d'un catalyseur de taille nanométrique. De nombreuses revues traitent de ce sujet pour des catalyseurs composés de platine [63, 64, 65] et plus généralement pour les métaux [11, 14, 59, 66, 67, 68, 69, 70]. Si l'on considère la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde, la sélectivité est dirigée par la compétition entre l'adsorption de la C=C et celle de la C=O sur la surface active. L'adsorption de la C=C dans le cinnamaldéhyde étant défavorisée sur une surface (111), lorsqu'elle est comparée à celle de la C=O, une meilleure sélectivité en COL est attendue pour des morphologies de nanoparticules exposant essentiellement des facettes (111) [47]. En dehors des effets de taille évoqués précédemment, cette proposition a pu être validée expérimentalement en comparant des nanocristaux de platine de morphologies différentes : des cubes exposant des surface (001) ainsi qu'un mélange de particules tétraédriques et hexagonales exposant une plus grande proportion de facettes (111) [62]. Dans ce cas, la sélectivité pour l'alcool insaturé augmente de 36% à 48% lorsque l'on passe des cubes aux particules tétraédriques et hexagonales. Ces résultats sont cependant à prendre avec prudence car les sélectivités sont rapportées pour des pourcentages de conversion faibles (10%).

Une étude récente montre que cette proposition n'est pas valable pour des compositions bimétalliques des nanocristaux [71]. Plusieurs formes de particules possédant trois compositions distinctes sont comparées : des cubes et des octaèdres de Pt, PtNi et Pt₃Ni. Les octaèdres exposent principalement des facettes (111) et les cubes des facettes (100). Les cubes Pt₃Ni sont les plus sélectifs pour l'alcool insaturé (avec une sélectivité autour de 21%) alors que les octaèdres des trois compositions hydrogènent d'abord la C=C avant de produire en exclusivité l'alcool saturé. Cette réactivité est supposée provenir de l'activation

de tout le système conjugué de la molécule menant à l'hydrogénation successive de la C=C puis de la C=O. On remarque ici l'importance de la forme des particules mais aussi de leur composition sur la sélectivité d'un catalyseur.

La production de morphologies originales de nanoparticules peut donc s'avérer intéressante en regard de la sélectivité dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. En particulier concernant la formation de facettes à hautes énergies (hk0). Dans une étude récente, *Gu et al.* rapportent la formation de trois types de cubes concaves de Pt₁₁Co présentant des facettes (110), (420) et (710) ainsi que de cubes réguliers pour étudier leurs activités et sélectivités [72]. Le premier constat est l'augmentation drastique de l'activité en employant des particules exposant des facettes à haute énergie : lorsque la conversion dans une réaction avec des cubes concaves (710) atteint 100%, elle est d'environ 35% pour ceux (420), environ 10% pour ceux (110) et 1-2% pour les cubes (100). De plus, environ 70% et 55% de sélectivité pour l'alcool insaturé sont rapportés pour des facettes (710) et (420), respectivement. Les autres types de particules montrent une faible sélectivité pour le produit d'intérêt avec une majorité d'aldéhyde saturé produit. Des calculs DFT montrent que plus la surface est caractérisée par un indice de facette élevé, plus l'hydrogène est mobile sur cette surface. De plus, la facette (710) stabilise mieux la fonction C=C, réduisant ainsi son taux d'hydrogénation tandis que la C=O, activée par le Co présent à la surface, peut se réduire plus facilement. Cependant les tailles des particules dans cette étude ne sont pas les mêmes (16-25 nm pour les cubes concaves (710), 20 nm pour les (420) et 9 nm pour les cubes réguliers), l'impact de la taille peut venir ici jouer un rôle supplémentaire.

L'étude de la sélectivité dans la réaction d'hydrogénation du CAL a été peu abordée pour des morphologies exposant des facettes concaves de plus ou moins hautes énergies. En particulier pour les cubes concaves de Pt seul exposant des surfaces (110), à notre connaissance il n'y a pas eu d'étude. Cependant, nous allons voir dans la prochaine partie que de nombreuses études ont pu montrer une activité et une sélectivité exaltées lorsque des particules de morphologies originales sont employées dans d'autres réactions de catalyse.

2.1.4. Impact de la forme sur d'autres réactions catalytiques

En catalyse hétérogène, l'activité ainsi que la sélectivité associées à un type de surface ont pu être attribuées en étudiant des catalyseurs modèles, généralement des surfaces monocristallines fabriquées sous ultravide par pulvérisation cathodique (pour avoir plus de détails sur ce type de technique, voir la section 2 du chapitre 3), associés à des calculs théoriques permettant de comprendre plus en détail les mécanismes mis en jeu [73, 74]. La production de nanoparticules de tailles, formes et structures cristallines bien définies par différents moyens permettant une caractérisation plus précise de tous ces paramètres (principalement de la forme) a permis de faire un grand bond en avant dans l'étude de systèmes plus proches de ceux employés dans l'industrie [75, 76, 77].

Un des premiers articles dans le domaine de la catalyse par des nanoparticules de platine de formes contrôlées est publié par *El-Sayed et al.* [78, 79], utilisant différentes formes dans diverses réactions et essayant de relier l'activité et la sélectivité à la nature des atomes présents en surface des particules

(sommets, arêtes et facettes). C'est cependant *Somorjai et al.* qui montrent la dépendance de la sélectivité d'une réaction d'hydrogénation (du benzène) à la forme de nanocristaux de platine (ici des cubes et des cuboctaèdres) ^[80]. Aujourd'hui, de nombreuses études ont été publiées concernant la dépendance de la sélectivité à la forme des nanoparticules de platine dans des réactions d'hydrogénation ^[14, 81, 82, 83, 84] ou d'électrocatalyse ^[85, 86, 87, 88, 89, 90, 91].

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes particulièrement intéressés à la formation de structures concaves, particulièrement de cubes concaves, exposant généralement des facettes de haute énergie, *i.e.* avec des indices de Miller de type (hh0) ou (hk0). Ces structures originales composées de platine présentent généralement de hautes activités (comparés à des catalyseurs commerciaux ou exposant des facettes de basse énergie) en électrocatalyse, pour des réactions d'oxydation du méthanol, de l'éthanol ou de l'acide formique ^[92, 93, 94, 95] ou pour la réaction de réduction de l'oxygène ^[96, 97]. De même, des particules bimétalliques PtM (avec M = Co, Cu, Pd, Sn ou Ni) exposant des facettes concaves du même type permettent généralement d'accéder à de hautes activités en électrocatalyse ^[98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106] et pour l'hydrogénation du styrène ^[107].

L'utilisation comme catalyseurs de nanoparticules de morphologies bien définies implique un suivi de l'évolution de la morphologie au cours de la réaction de catalyse. En effet, si un système donné permet de produire des morphologies originales, le milieu dans lequel est réalisée la catalyse est généralement différent de celui de la synthèse des nanocristaux. Dans ce cas, une modification de la morphologie peut donc être attendue. Ce changement de forme en cours de réaction a pu être observé dans le cas du platine ^[108, 109] ou d'un alliage PtNiRh ^[110]. Nous avons vu précédemment que l'utilisation de supports peut réduire les effets négatifs responsables de la désactivation d'un catalyseur, préservant les sites actifs du catalyseur. De nombreux recyclages seront ainsi envisageables, permettant une éventuelle utilisation du catalyseur dans l'industrie.

Nous allons maintenant voir quels types de supports et quelles méthodes de production de catalyseurs supportés sont employés en catalyse. Puis, dans un second temps, quelques exemples de nanoparticules de platine de morphologies originales supportées sur différents types de supports seront évoqués.

2.2. Supports utilisés et immobilisation de nanoparticules de platine de morphologie non sphérique

Après un rapide état de l'art sur la sélection, et l'utilisation de différents supports, nous allons examiner quelques cas où des particules de platine non sphériques ont pu être immobilisées sur différents types de supports. Nous allons, par la suite, examiner l'utilisation de différents types de supports pour y immobiliser les nanoparticules de platine de formes originales, les cubes concaves ainsi que les multipodes. La synthèse *ex-situ* et *in-situ* des cubes concaves et multipodes sur silice, graphène et nanotubes de carbone nous permettra d'obtenir des catalyseurs dont nous étudierons les performances dans un second temps.

2.2.1. Généralités sur les supports

Plusieurs conditions nécessaires doivent être réunies pour le choix d'un support bien adapté pour un système donné. Le choix du support va dépendre de la réaction envisagée et donc du métal actif que l'on veut utiliser. Les supports doivent : (a) être soit inertes soit promouvoir la réaction catalytique envisagée ; (b) avoir une bonne affinité avec le métal utilisé (sinon on observera un relargage des nanoparticules ou atomes du catalyseur dans la solution au cours de la catalyse), permettant d'avoir une bonne répartition sur le support et évitant le frittage entre particules ; (c) avoir de bonnes propriétés de conduction électronique – lorsqu'un électron donné par le métal permet la réaction catalytique ou au contraire lorsqu'il s'agit de piéger un électron – ou thermique – lorsque la réaction produit beaucoup de chaleur et qu'il faut l'évacuer pour protéger le catalyseur. De nombreux types de supports existent mais les principaux sont les oxydes de silicium (silice), de titane ou d'aluminium (alumine). On peut noter l'utilisation de plus en plus courante de supports carbonés ainsi que de MOFs (« metal organic frameworks ») ^[111, 112].

Cependant, il est difficile de prévoir quel support permettra d'obtenir les meilleurs rendements ou sélectivités pour une réaction catalytique donnée^[16]. Il est néanmoins possible d'effectuer une première sélection en fonction des conditions employées. Par exemple, l'oxyde de titane, TiO₂, est un semi-conducteur et, de ce fait, il est beaucoup utilisé comme support (si ce n'est directement comme catalyseur) pour des réactions photocatalytiques, la bande de conduction étant séparée de la bande de valence, il peut agir comme piégeur ou donneur d'électrons ^[68].

La façon de préparer le support peut jouer sur les propriétés du catalyseur, suivant les impuretés présentes, les défauts, l'état de surface, la surface spécifique ou la porosité. Les supports employés sont souvent poreux avec une grande surface spécifique pour optimiser la surface accessible aux réactifs dans la réaction catalytique. En recherche fondamentale, le support se présente sous forme de poudre, permettant un accès aisé à tous les sites actifs alors que dans l'industrie il est plutôt, sous forme de pastille (permettant une plus grande résistance aux conditions employées dans les procédés) ^[41]. Les caractéristiques d'un support peuvent être diverses, avec des surfaces spécifiques très différentes, des tailles de pores modulables, des fonctions acido-basiques, différentes propriétés électroniques ou géométriques. Pour réduire le coût du catalyseur, on utilise les espèces les plus abondantes telles que le silicium, l'aluminium ou le carbone. Les supports les plus utilisés sont des oxydes réfractaires, SiO₂, Al₂O₃ ou TiO₂. Ces matériaux sont souvent inertes et présentent de grandes surfaces spécifiques, une taille de pores modulable ainsi qu'une grande stabilité thermique et mécanique. À part les oxydes, les supports carbonés sont aussi utilisés. Ils existent de nombreuses formes de supports carbonés, suivant l'hybridation du carbone, sp³ ou sp², formant différentes formes allotropiques. On peut citer l'exemple du graphène, des nanotubes de carbone ou des fullerènes où le carbone y est sous l'état d'hybridation sp², formant un vaste réseau où les électrons sont délocalisés, permettant une excellente conduction électronique, d'où leur vaste utilisation pour des applications en électrocatalyse ^[112,113,114]. L'avantage d'utiliser des supports carbonés réside donc dans leurs propriétés de conduction thermique et électronique mais aussi dans leurs propriétés de résistance aux contraintes mécaniques. Cependant, la forte corrosion des supports carbonés observée pour des réactions d'électrocatalyse pondère tous ces avantages ^[115].

2.2.2. Méthodes employées pour l'immobilisation de nanocristaux sur un support

Pour immobiliser des nanocristaux sur un support, les deux principales méthodes utilisées dans l'industrie sont la précipitation et l'imprégnation. Pour ces deux procédés, les précurseurs métalliques sont dans la plupart des cas des sels inorganiques ^[41].

Dans le cas de la précipitation, la saturation du précurseur en solution induit une nucléation et une croissance directement sur le support. Lorsque le support est formé dans une même étape on appellera cette méthode la co-précipitation. Si le support utilisé est déjà formé, ce sera une déposition précipitation. Pour induire une sursaturation du précurseur on peut jouer sur la température, la concentration (par évaporation du solvant) ou le pH. Pour une co-précipitation, des taux importants de chargement en métal peuvent être atteints (plus de 70%) tout en conservant des petites tailles de particules. Après l'étape de précipitation, le catalyseur est généralement calciné puis réduit ^[41,116]. La déposition-précipitation profite de la différence d'énergie d'activation entre une nucléation homogène et hétérogène, menant, dans de bonnes conditions, à une nucléation exclusive sur le support. Cette dernière méthode permet d'obtenir des chargements plus importants que dans le cas d'une simple imprégnation ^[117].

Lors de la méthode d'imprégnation, le sel métallique est mis en contact avec le support en solution puis, après séchage, le catalyseur est calciné. Généralement, de bas niveaux de chargement sont atteints avec cette technique. Pour obtenir un plus haut pourcentage de chargement, la solution est séchée sans lavage permettant de récupérer tout le précurseur sur le support ^[41].

D'autres méthodes émergentes sont de plus en plus employées pour immobiliser des nanoparticules sur supports, comme la méthode *melt infiltration*, la déposition par couches atomiques (*Atomic Layer Deposition*) ou encore la synthèse colloïdale.

La méthode *melt infiltration* (nommée aussi *solid-solid* ou *solid-state impregnation* ou encore *solvent-free method*) consiste à mélanger le précurseur et le support à sec puis à le calciner au-dessus du point de fusion du précurseur, permettant au précurseur métallique de diffuser dans le support. Pour ce type de préparation, il faut que le point de fusion soit assez différent de celui de décomposition ^[3]. Cette méthode est proche de l'imprégnation évoquée plus haut, avec l'avantage de ne pas utiliser de solvant.

Une autre méthode d'intérêt est la déposition par couches atomiques du support et du catalyseur sur un substrat donné, qu'il soit poreux ou non. Ce procédé permet un contrôle au niveau atomique du catalyseur ainsi que de son support, permettant d'accéder à des structurations fines du matériau. Cette méthode est basée sur le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition*, CVD) où le complexe métallique, précurseur du métal actif que l'on veut déposer, est vaporisé dans une enceinte sous vide contenant le substrat (dans ce cas, le support) ^[41, 118].

Largement détaillée au premier chapitre, la synthèse colloïdale est une méthode de choix pour contrôler la forme, la taille et la composition d'un nanocatalyseur. Cette méthode, principalement développée pour

la production de nanocristaux non supportés est aussi employée pour synthétiser des nanoparticules supportées ^[114, 119, 120, 121, 122].

Peu d'études existent sur les mécanismes de formation des nanoparticules sur supports. Nous serions, encore aujourd'hui, plus dans une dimension « essai – erreur » que dans une compréhension fine et profonde (sans parler de quantification ou de modèles théoriques) des processus mis en jeu lors des synthèses de particules sur supports. A ce propos, une revue datant de 2012 pose les jalons d'une compréhension des synthèses en recensant les publications proposant un mécanisme de formation et utilisant des modèles cinétiques pouvant appuyer ces hypothèses ^[123]. Il serait d'ailleurs intéressant, en paraphrasant R.G. Finke, de pouvoir transférer les savoirs recueillis quant à la compréhension des mécanismes de formation de nanocristaux métalliques en solution sans supports à ceux avec supports : *“Hence, an important goal in modern heterogeneous catalysis is to transfer the synthetic and mechanistic insights, from the modern revolution in nanoparticle synthesis and mechanistic study in solution, to the synthesis of solid-supported-nanoparticle heterogeneous catalysts”* ^[123].

Après avoir mentionné les différentes méthodes de synthèse des catalyseurs supportés, nous allons donner quelques exemples de catalyseurs contenant des métaux nobles de morphologies non sphériques.

2.2.3. Immobilisation de nanoparticules de morphologie non sphérique sur support

Une des premières publications faisant état de particules de morphologie non sphérique supportées date de 1985 par *L.D. Schmidt* et co-auteurs. Ils décrivent l'immobilisation de cubes et sphères de platine sur silice ou sur alumine. D'abord déposé sous vide, le métal est ensuite calciné à haute température sous flux de gaz. En utilisant l'hydrogène ils observent la formation de particules cubiques alors que sous air, ils n'observent que des sphères ^[124].

Dans le cas des métaux nobles et particulièrement du platine, la majorité des morphologies reportées sont des fils, cubes, octaèdres et tétraèdres. Une synthèse *in-situ* est fréquemment employée pour synthétiser des fils de platine sur différents supports. L'acide formique est ici utilisé comme réducteur et ligand dans l'eau. La croissance a pu être réalisée sur différents supports carbonés, carbone amorphe ^[115] ou nanotubes de carbone ^[125], ainsi que sur un nouveau support nanostructuré de $Ti_{0.7}Ru_{0.3}O_2$, permettant d'optimiser la stabilité et l'accessibilité aux sites actifs ^[126]. Plus récemment, *R. Steinberger-Wilckens* et co-auteurs ont proposé une description du mécanisme de croissance dans le cas d'une synthèse similaire en utilisant un feutre de carbone commercial, dont la surface est composée de sphères micrométriques où l'on a fait croître des fils de platine ^[127], ou des fils d'un alliage platine-palladium ^[128]. En faisant varier la température, ils montrent que le taux de recouvrement de la surface du support est inhomogène, et il n'existe qu'une plage restreinte optimale où les fils sont répartis de façon homogène. À basse température (5°C), de gros amas de fils sont formés sur les bords du feutre de carbone, tandis que de nombreuses particules sont formées en solution à plus haute température (50°C), venant ensuite polluer le catalyseur (Fig. 5).

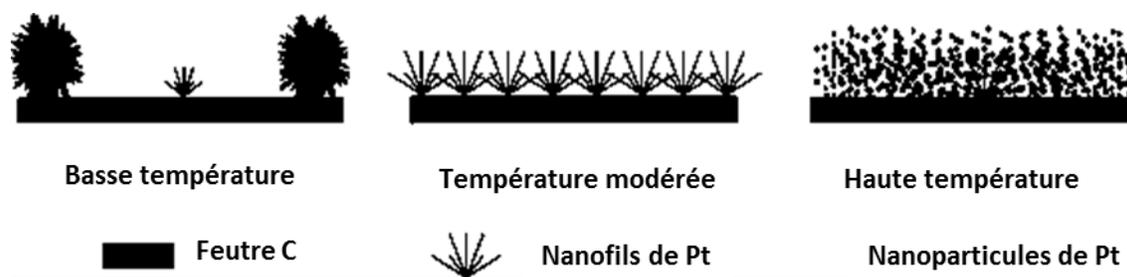


Figure 5 : Représentation schématique de la morphologie de nanoparticules de Pt sur feutre de carbone en fonction de la température de croissance des particules. Depuis ^[127].

Les amas, à basse température, sont formés à cause du caractère hydrophobe du support, réduisant la diffusion des espèces sur celui-ci, les bords du substrat étant plus accessibles aux espèces présentes en solution que le centre. Les petites particules, quant à elles, résultent d'une nucléation homogène en solution, la température étant trop haute pour favoriser une nucléation hétérogène. Ils fixent donc le bon palier à 40°C où il y a peu de nucléation homogène et une bonne répartition sur le support.

Toujours réalisée dans l'eau, un autre procédé hydrothermal a fait ses preuves pour la formation de fleurs de platine composées de petites particules de 4 nm, supporté sur Vulcan XC-72 ^[90]. Dans ce cas, après synthèse des fleurs de platine, la réduction, dans la même solution, d'un sel de nitrate d'argent forme une couche d'Ag, permettant une plus forte résistance à la corrosion au cours de la réaction d'électrocatalyse.

Une nouvelle méthode rapporté par Z. Peng et co-auteurs permet d'immobiliser des particules de composition diverses (Pt, Pd, Pt₃Ni, PtRh, Pt₄Cu et Pt₃Co) et de morphologies cubiques, octaédriques ou tétraédriques sur divers supports (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, CeO₂ ou carbone). Nommée méthode d'imprégnation à humidité naissante, elle consiste à mélanger le précurseur métallique (sous forme d'acétylacétonate métallique), dissout dans un solvant à faible point d'ébullition, avec le support, sous forte agitation. Après évaporation, le métal sur support est chauffé sous flux de gaz (CO/H₂). Ici l'avantage est de ne pas utiliser de solvant ni de ligands, le CO et l'hydrogène dirigent la forme, permettant une accessibilité facilitée aux sites actifs dans la réaction de catalyse ^[129, 130].

Méthode de synthèse répandue pour la synthèse de nanocristaux de morphologies originales, le procédé polyol a aussi été employée pour former différentes formes de particules. Une première stratégie, développée il y a une décennie, consiste en la formation de particules de platine de forme cubique ou octaédrique puis, dans une deuxième étape, la polymérisation d'une silice poreuse autour des particules ^[131]. Plus récemment, des fils ultrafins d'un alliage platine-rhodium ont été synthétisés par la même méthode. Le support composé de feuillettes de graphène est synthétisé par CVD. La croissance des fils suit un mécanisme par attachement orienté entre particules, les imperfections dans la croissance du FLG servant de point de nucléation et permettant de former les fils supportés en y attachant les particules ^[132].

Enfin, W-Chen et co-auteurs ont pu produire des cubes de Pt, Pd et PtPd supportés sur de « l'oxyde de graphène réduit » (*r*-GO, *reduced graphene oxyde*), par une synthèse dans le DMF en autoclave ^[133]. L'oxyde de graphène est produit à partir de graphite par la méthode de Hummers modifiée ^[134], puis réduit en autoclave à 150°C durant 8h en présence d'iodure de sodium et de PVP dans le DMF. Le précurseur métallique est ensuite ajouté dans le milieu puis réduit dans les mêmes conditions. La formation de la

morphologie cubique est compréhensible en examinant le rôle de chaque espèce en solution : la réduction vient du CO produit *in-situ* par le DMF, la PVP stabilise les particules et empêche l'agrégation, enfin l'iodure permet de former des complexes plus stable MI_4 (donc de ralentir la cinétique de réduction) et de protéger les facettes (001) ^[133], cependant en plus du CO la décomposition du DMF produit des ammoniums dont la présence ainsi que l'effet potentiel (par exemple comme stabilisant) n'est pas discuté. Dans une deuxième publication, ils rapportent la formation de cubes concaves de l'alliage PtPd (ratio Pt/Pd : 75/25) *in-situ* toujours sur r-GO par la même méthode ^[104]. Lorsqu'il n'y a pas de support, la production de cubes est observée (ratio Pt/Pd : 50/50). Une cinétique est réalisée pour comprendre le mécanisme. D'après leurs observations, il n'y a pas de concavité avant 5h. De plus, en analysant les proportions de chaque métal au cours de la synthèse, ils observent que l'on forme d'abord des clusters de Pd puis on augmente en proportion de Pt au cours du temps. Des clusters de Pd sont donc d'abord formés par la forte affinité entre le Pd et le r-GO puis un échange galvanique a lieu entre le complexe de Pt en solution et les clusters de Pd supportés. La dernière étape voit la réduction des deux métaux pour faire croître les alliages supportés. La morphologie en cubes concaves est obtenue grâce au r-GO qui doit changer les cinétiques de nucléation et/ou de croissance. Une explication supplémentaire donnée est la réduction rapide (du Pt et Pd) sur les facettes (111) et l'échange galvanique sur les facettes (001) grâce à la protection sélective par I^- ^[104]. Ce dernier article présente, à notre connaissance, le seul exemple de cubes concaves formés *in-situ* et supportés dans la littérature.

Nous avons pu voir au cours de cet état de l'art les différents paramètres pouvant avoir un effet sur la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Pour des nanoparticules de platine pur, l'activité semble dépendre uniquement de la proportion d'atomes en surface ^[33], les petites particules seront donc plus actives que les grosses (2.1.3.5. et Fig. 4). La sélectivité est quant à elle fortement dépendante de l'orientation cristallographique des facettes exposées par le catalyseur (2.1.3.6.) mais aussi de la présence ou non d'un support (2.1.3.3.). Ainsi, les facettes les plus denses, comme la (111) du réseau *fcc*, sont les plus favorables pour la formation de l'alcool cinnamique. De même, l'utilisation d'un support riche en électrons favorisera la formation de l'alcool insaturé. De plus, nous avons évoqués différents supports utilisés en catalyse, ainsi que les méthodes employées pour immobiliser des nanoparticules sur ces supports, et enfin quelques exemples rapportant la formation de particules de morphologies originales supportées. Il existe en ce moment peu de cas où des particules supportés de morphologies non sphériques et bien définies sont rapportés, en comparaison avec les études sur la synthèse de nanocristaux de forme contrôlée non supportés (voir chapitre 1).

Nous allons maintenant aborder les résultats obtenus pour la formation de fils et cubes concaves supportés sur silice, nanotubes de carbone et graphène multi-feuillets.

3. Résultats et discussion

3.1. Immobilisation de nanoparticules de forme contrôlée de platine sur différents supports

Nous avons souhaité immobiliser les nanoparticules de différentes morphologies produites, que l'on a pu voir au premier chapitre, sur différents supports. Nous avons choisi les cubes concaves et les

multipodes comme objets d'étude. Pour la sélection du support, nous avons bénéficié du savoir-faire et des connaissances de *Philippe Serp* et *M. Rosa Axet* de l'équipe C (catalyse et chimie fine) du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse, équipe dans laquelle nous avons réalisé les essais de catalyse, que nous aborderons par la suite. Deux types de supports ont été choisis : une silice commerciale qui nous servira de support de base pour les tests catalytiques et des supports carbonés (produits dans l'équipe catalyse et chimie fine du LCC).

3.1.1. Immobilisation sur silice

La silice choisie est une silice commerciale (EPX-10 amorphous silica, Crossfield Ltd) dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 1. Pour commencer, nous avons essayé la méthode la plus simple : l'imprégnation des particules déjà formées sur le support. En effet, cette méthode est couramment utilisée pour supporter des nanoparticules préformées. Pour ce faire, nous avons dispersé les particules (cubes concaves ou multipodes) ainsi que la silice dans un solvant (le THF) puis, après passage aux ultrasons (30 minutes), le solvant est évaporé sous vide.

Tableau 1 : Caractéristiques de la silice utilisée

Surface spécifique (BET)	310 m²/g
Taille de particules	100 μm
Volume des pores	1,81 cm ³ /g

De cette façon, on observe en MET, dans le cas des cubes concaves, une majorité de particules en dehors de la silice (déposées sur le carbone de la grille de MET) et de nombreuses particules de silice sans platine supporté. Il faut noter que les premiers essais avaient été effectués avec un produit qui contenait une grande partie de platine moléculaire à cause de sa transformation incomplète (voir la section 3.1.1 du Chapitre 1). La partie plus foncée que l'on observe sur la Figure 6.A, dans laquelle les cubes semblent englués, correspondrait à cette partie du Pt moléculaire. La présence de cette gangue de ligand et de platine moléculaire peut être responsable du faible chargement des cubes concaves sur la silice. Concernant l'immobilisation des multipodes, les observations sont similaires : le nombre d'objets déposés sur la silice est très faible, nous ne trouvons que de rares octopodes déposés sur le support (Fig. 6, encart (B)). De plus, de nombreuses particules de silice sont vierges de toute particule et de nombreux multipodes sont trouvés en-dehors de la silice, directement sur le carbone de la grille de MET. La grande taille des bras des multipodes (dans la longueur) peut, ici, empêcher une interaction favorable entre les particules et le support (offrant trop peu de surface pour permettre un dépôt des multipodes sur la silice).

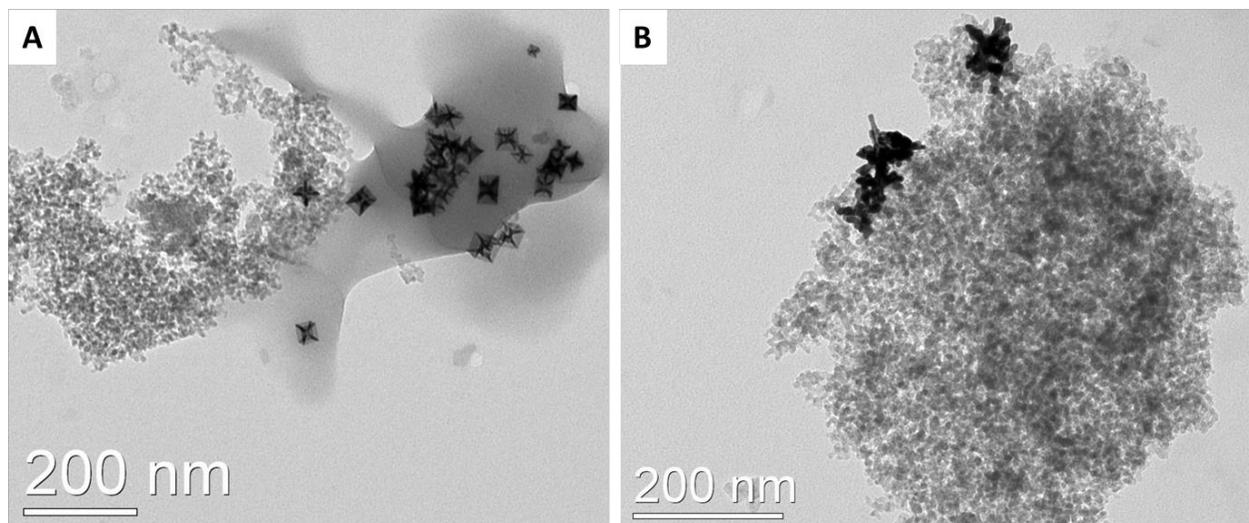


Figure 6 : Clichés MET après imprégnation sur la silice. (A) Cubes concaves. (B) Multipodes.

Nous avons donc essayé une autre méthode d'immobilisation des cubes concaves et multipodes sur la silice. Nous avons effectué la synthèse *in-situ*, en employant les mêmes conditions utilisées pour la synthèse des cubes concaves et multipodes en solution en absence de support (cf. Chapitre 1), afin de reproduire directement sur le support les morphologies désirées.

Pour ce faire, une solution contenant l'octadécylamine ainsi que le sel de platine en concentrations identiques que dans le cas de la formation des deux morphologies désirées (rapport Pt/ODA : 1/25 ; [Pt]=8,5mM) a été utilisée. La silice est ensuite directement ajoutée dans la solution en visant un pourcentage en platine dans l'échantillon final de 30%. Pour compenser le faible rendement de la réaction en nano-cubes à 20°C, le chargement était volontairement élevé. Pour la réaction à 20°C qui en absence de support donne lieu à des cubes concaves, nous observons la formation de dendrites ainsi que de quelques cubes concaves (Fig. 7, encart ((A)). Le nombre de nano-objets immobilisés sur la silice est cependant bien plus important que lors du simple mélange des nanoparticules préformées avec le support. De façon similaire, dans le cas de la synthèse à 100°C, on observe des multipodes en bonne densité sur la silice mais aussi une forte quantité de petites particules cubiques de $5,6 \pm 1,0$ nm en solution, ce qui pourrait être le résultat d'une nucléation homogène (Fig. 7, encart (B)).

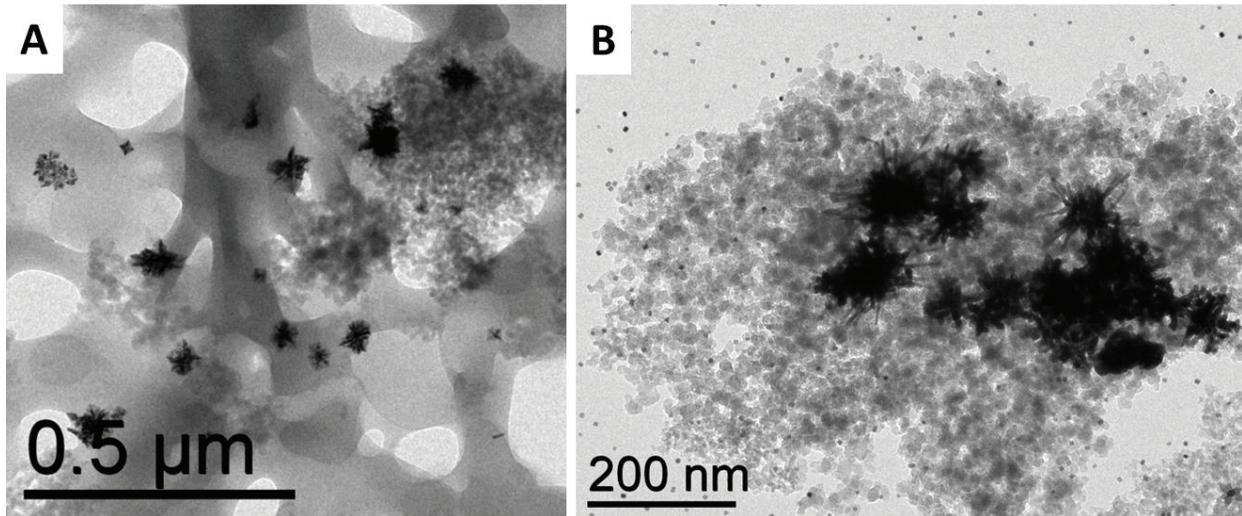


Figure 7 : Clichés MET de deux échantillons résultants d'une synthèse *in-situ* en présence du support dans les conditions de synthèse « standard » avec un rapport Pt/ODA : 1/25. (A) Synthèse à 20°C. (B) Synthèse à 100°C.

Il faut noter que pour la formation des nano-objets de Pt en présence du support nous avons utilisé une solution dans laquelle le rapport ODA/Pt = 25. L'octadécylamine et ou le Pt moléculaire pouvant aussi être en interaction avec le support, on peut donc imaginer que la répartition du ligand entre le support et le métal modifie le rapport ODA/Pt en solution. Il est possible qu'un déficit en ODA ne stabilise pas suffisamment le platine pour ralentir convenablement la vitesse de réduction. Ceci pourrait expliquer la formation de nanoparticules libres à cause d'une nucléation homogène en présence du support à haute température et, à basse température, des morphologies moins bien définies qu'attendu.

A la vue de ces résultats, nous avons donc essayé d'augmenter la quantité de ligand dans la synthèse, nous sommes passés d'un rapport molaire Pt/ODA de 1/25 à 1/37,5, tout en conservant les mêmes quantités de platine et de silice. On observe une nette amélioration quant à la morphologie des cubes concaves et à la quantité de petites particules produites dans la synthèse à 100°C qui est maintenant drastiquement diminuée (Fig. 8).

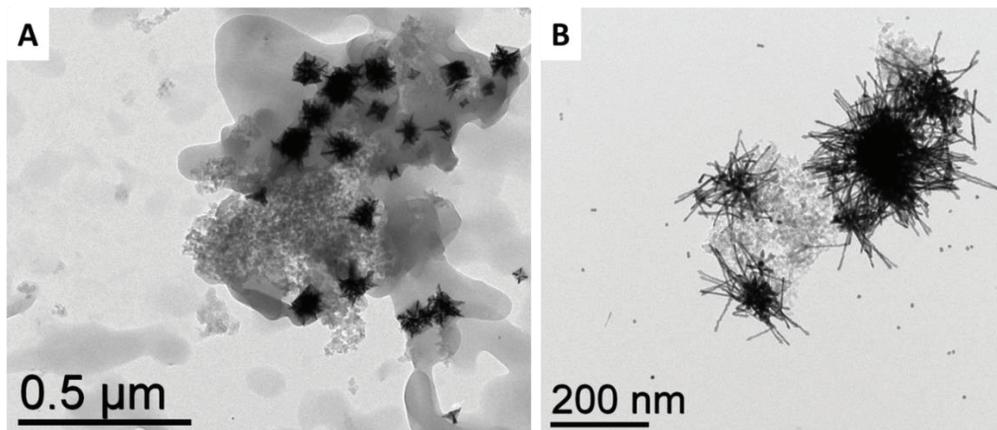


Figure 8 : Clichés MET de deux échantillons résultants d'une synthèse *in-situ* en présence du support dans les conditions de synthèse « standard » avec un rapport Pt/ODA : 1/37,5. (A) Synthèse à 20°C. (B) Synthèse à 100°C.

Toujours dans la même dynamique, nous avons encore augmenté la quantité d'octadécylamine. Le rapport molaire Pt/ODA est ici de 1/50 puis 1/75. Dans le cas de la synthèse à 20°C, les taux d'accroche sont plus importants et les morphologies plus proches du cube concave (Fig. 9, encart (A) et (C)). Dans le cas de la synthèse à 100°C, on observe encore quelques petites particules cubiques en solution (Fig. 9, encart (B) et (D)).

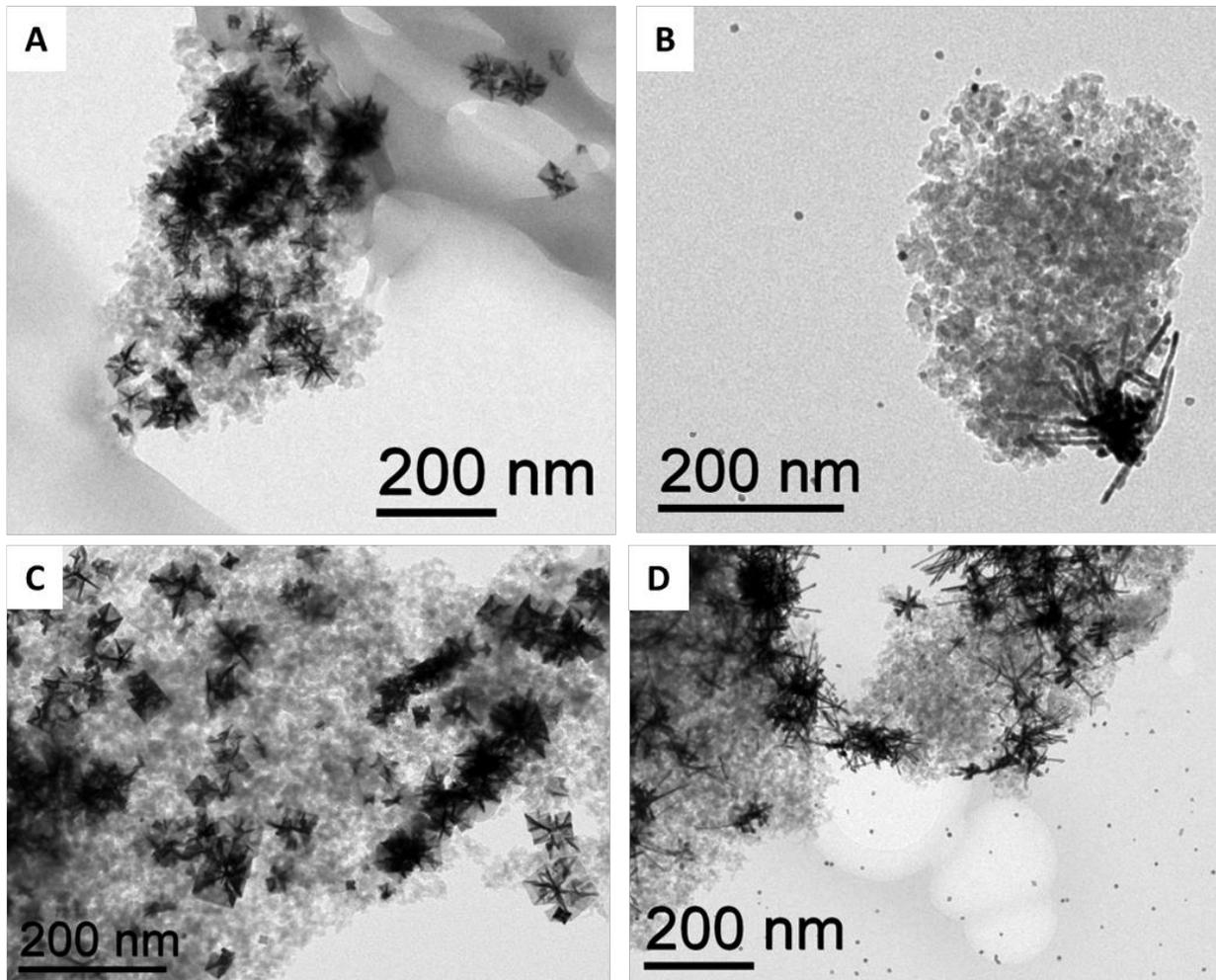


Figure 9 : Clichés MET de quatre échantillons résultants d'une synthèse *in-situ* en présence du support dans les conditions de synthèse « standard ». (A) Avec un rapport Pt/ODA : 1/50 et synthèse à 20°C. (B) Avec un rapport Pt/ODA : 1/50 et synthèse à 100°C. (C) Avec un rapport Pt/ODA : 1/75 et synthèse à 20°C. (D) Avec un rapport Pt/ODA : 1/75 et synthèse à 100°C.

Nous avons finalement fixé le rapport Pt/ODA à 1/100, pour lequel on n'observe plus de petites particules dans la solution (synthèse des multipodes) et où le taux d'accroche des nano-objets sur le support semble être le plus important. Suivant les échantillons que nous utiliserons en catalyse pour la suite, le rapport massique Pt/silice est fixé soit à 12%, soit à 5% (en conservant un rapport Pt/ODA de 1/100). Afin de solubiliser la totalité de la quantité largement augmentée de l'ODA nous avons augmenté le volume du

solvant. La concentration en Pt dans la solution était dans ce cas $[Pt] = 4,3 \text{ mM}$. Les cubes concaves produits sont moins homogènes en forme et en taille ($20,4 \pm 7,4 \text{ nm}$) que ceux produits en l'absence de support mais semblent présenter le même type de facettes cristallographiques (Fig. 10, encart (A)). Les multipodes, quant à eux, ne sont pas répartis de façon homogène sur le support et présentent des longueurs de « bras » variables (Fig. 10, encart (B)).

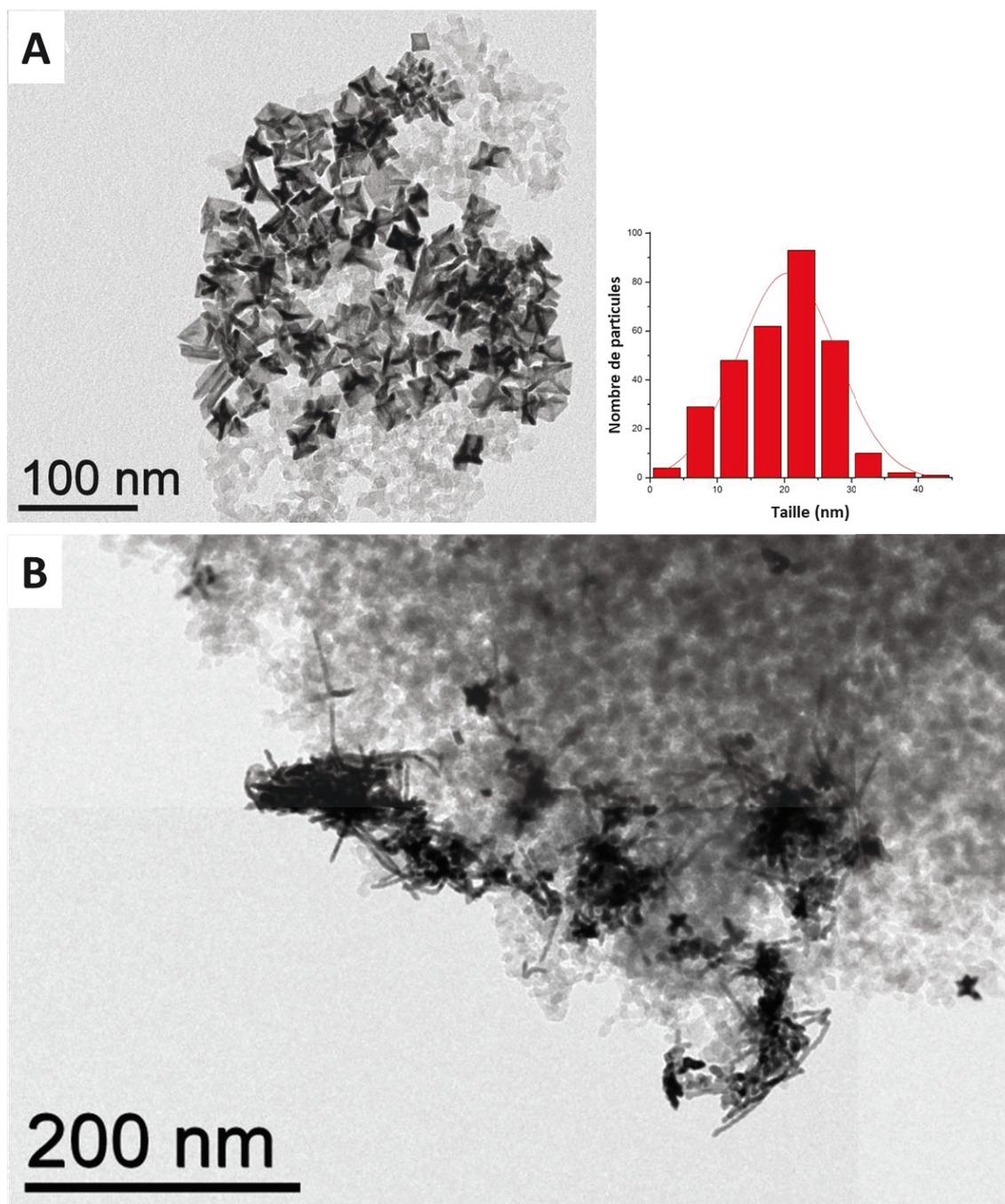


Figure 10 : Clichés MET de deux échantillons résultants d'une synthèse *in-situ* en présence du support dans les conditions de synthèse « standard ». (A) Avec un rapport Pt/ODA : 1/100 et synthèse à 20°C, taille des cubes concaves : $20,4 \pm 7,4 \text{ nm}$. (B) Avec un rapport Pt/ODA : 1/100 et synthèse à 100°C.

Ces deux derniers échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Fig. 11). Seul le diffractogramme des cubes concaves supportés est présenté, le diffractogramme des multipodes étant identique. Le pic de diffraction à environ 25° correspond à la silice, SiO₂ (fiche ICCD : 00-029-0085). Les cinq pics restant correspondent aux pics de diffraction du platine (fiche ICCD : 00-004-0802). Lorsque l'on applique la formule de Scherrer à cet échantillon de cubes concaves, on trouve une taille de cristallites de 9,9 nm (contre 20,4 ± 7,4 nm en MET). Sans pouvoir exclure la possibilité d'une distribution de tailles par MET perturbée par la présence du support, nous pensons que les facettes (110) des cubes, diffractent moins bien à cause de leur faible épaisseur, expliquant ainsi que la taille mesurée en MET soit plus grande que celle mesurée en DRX, comme dans le cas des nanocubes concaves préparés en absence de support (Ch. 1, section 3.1.1).

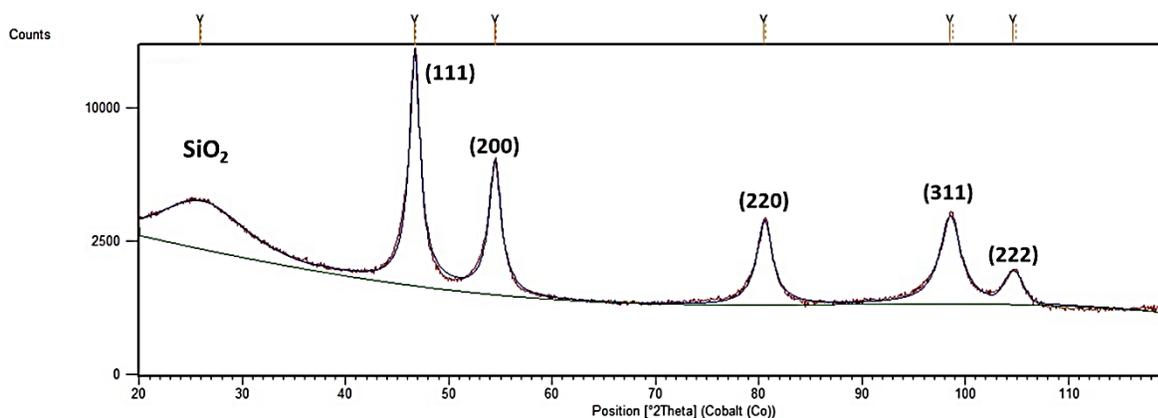


Figure 11 : Diffractogramme DRX d'un échantillon après synthèse *in-situ* en présence du support dans les conditions de synthèse « standard » avec un rapport Pt/ODA : 1/100 et une température de synthèse de 20°C, taille des cristallites (Scherrer) : 9,9 nm.

Au chapitre 1 (section 3.3.1), nous avons vu que l'analyse de l'échantillon par RMN du solide avait été infructueuse à cause de la teneur importante en métal. L'échantillon des cubes concaves supportés sur silice ne présentant pas ce problème, il a été examiné par la même technique. Ainsi la RMN ¹⁹F, (réalisé au service de RMN du LCC par Yannick Coppel) a présenté un signal très fin à -123 ppm (section 3.3.1 du chapitre 1, Fig. 50). Ce déplacement chimique est attribué au fluorure d'octadecylamonium (C₁₈H₃₇NH₃⁺ F⁻) produit au cours de la réaction ^[135]. Nous avons donc pu confirmer la présence du fluor sur le solide grâce à cet échantillon.

3.1.2. Immobilisation sur supports carbonés

Pour pouvoir examiner l'effet du support dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde, nous avons sélectionné différents supports carbonés. Au LCC, l'équipe C maîtrise la synthèse de nombreux supports carbonés : nanotubes de carbone ^[136] fonctionnalisés ou non, graphène (FLG - *few layers graphene*) fonctionnalisés ou non, nanofibres de carbone, etc. Nous avons donc pu bénéficier de ce savoir-

faire et utiliser des nanotubes de carbone (CNT) ainsi que des feuillets de graphène (FLG) pour y réaliser la croissance *in-situ* des nanoparticules de platine.

Le graphène et les nanotubes de carbone sont deux allotropes de carbone similaires. Le graphène est constitué d'un simple plan d'atomes de carbone sp^2 formant un réseau hexagonal. Le FLG est constitué d'un nombre limité de feuillets superposés de graphène, traditionnellement moins de dix feuillets, dans notre cas entre cinq et trente. Les nanotubes de carbone sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes formant ainsi des structures tubulaires. Les deux types de supports sont synthétisés par CVD en suivant des protocoles publiés [49, 137, 138]. Sans entrer dans les détails, la méthode implique des catalyseurs à base de fer et de cobalt ($AlFeCoO_4$ pour les nanotubes ou $CoFe_2O_4$ pour le graphène multi-feuillets), sous flux d'éthylène (source de carbone) et de dihydrogène. Le catalyseur, d'abord réduit sous flux de dihydrogène, va servir de site de nucléation et ordonner la croissance des plans graphitiques. Une étape de purification est ensuite nécessaire pour éliminer le catalyseur. Le lavage est effectué à l'aide d'acide chlorhydrique à chaud puis le support est rincé à l'eau de-ionisée. Une fonctionnalisation dans l'acide nitrique à chaud peut être réalisée par la suite, conduisant à la création de fonctions oxygénées, notamment les acides carboxyliques, qui fonctionnent comme points d'accrochage ou bien de nucléation des nanoparticules à déposer. Dans notre cas, le graphène utilisé n'est pas fonctionnalisé.

Il faut noter qu'après purification les matériaux carbonés conservent une partie des particules de catalyseurs (la partie enrobé dans le carbone, donc non accessible à l'acide). Nous avons donc utilisé l'analyse ICP pour quantifier le pourcentage de cobalt ou de fer restant dans les échantillons après lavages et traitements. Dans les deux cas, le pourcentage de fer est deux fois supérieur à celui du cobalt (%Co = 0,05% et %Fe = 0,09%). Nous avons aussi vérifié qu'il soit le même avant et après synthèse *in-situ* des nanocristaux de platine. La mesure de surface spécifique (BET) pour les deux types de matériaux avant croissance a pu être réalisée par physisorption d'azote au LCC dans l'équipe C par *Ruben Castro*. Le FLG expose 35,6 m^2/g de surface spécifique et les CNT 227 m^2/g .

Les protocoles de synthèses sont les mêmes que pour la synthèse *in-situ* des particules de Pt sur silice, mais une différence réside dans le comportement du support. La synthèse est préparée en boîte à gants (BAG), puis, lorsque tous les réactifs sont introduits dans le réacteur Fisher Porter (le chargement visé est de 5% massique de platine par rapport aux supports), le mélange subit un traitement aux ultrasons pour solubiliser convenablement tous les ligands et le précurseur de Pt. Les feuillets de graphène se dispersent bien et restent dispersés au cours de la réaction, alors que les nanotubes de carbone s'agrègent très rapidement après les ultrasons, formant des petits agrégats même sous agitation. Cependant, dans les deux cas, on observe une croissance sur le support des cubes concaves et multipodes de Pt. Les observations en MET, montrent une densité de cubes plus importante sur le graphène (Fig. 12, encart (B) et (D)) que sur les nanotubes (Fig. 12, encart (A) et (C)), ce qui est logique du fait de sa plus faible surface spécifique.

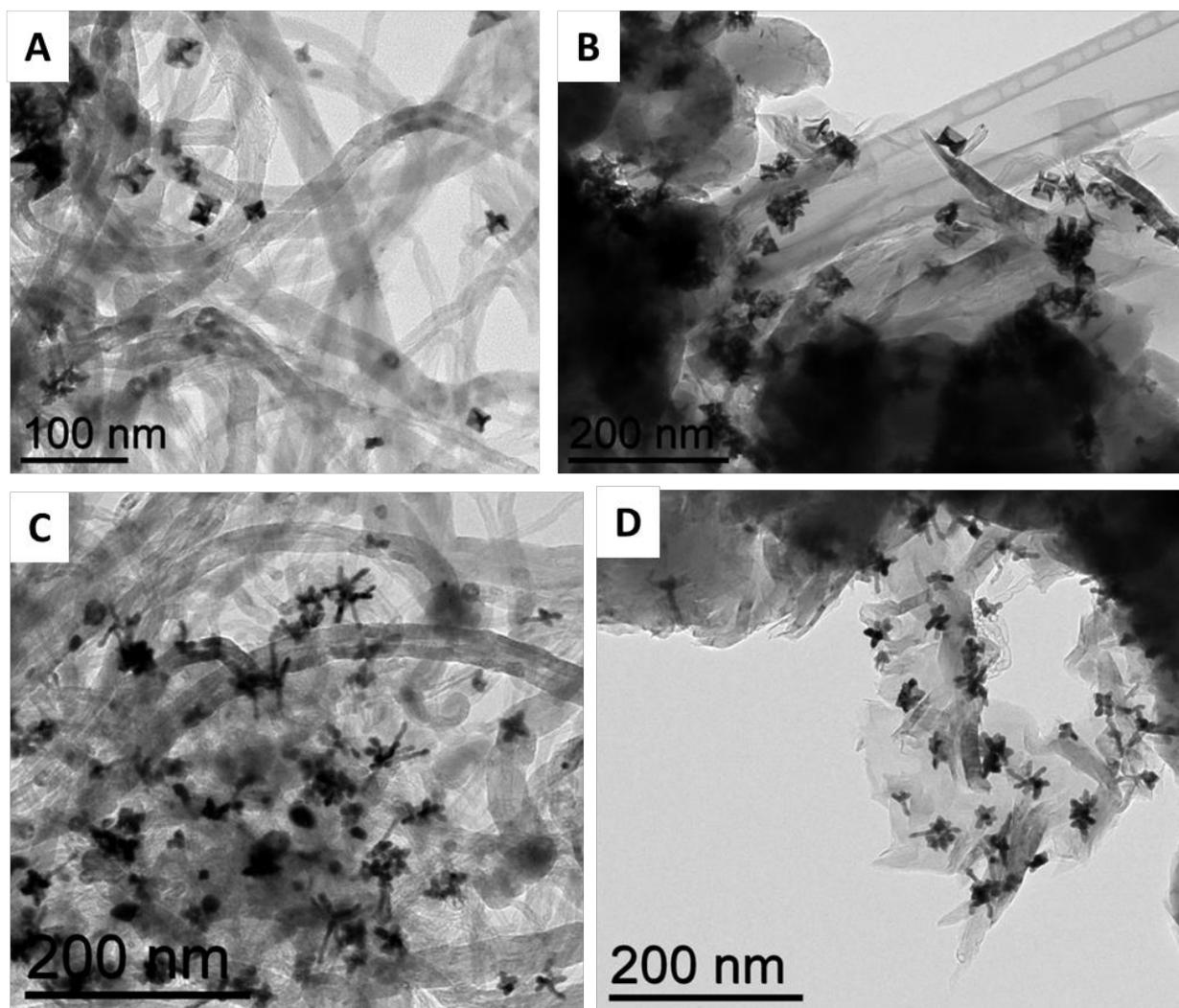


Figure 12 : Clichés MET de quatre échantillons résultants d'une synthèse *in-situ* en présence du support dans les conditions de synthèse « standard ». (A) Support : CNT et synthèse à 20°C. (B) Support : FLG et synthèse à 20°C. (C) Support : CNT et synthèse à 100°C. (D) FLG et synthèse à 100°C.

Par la suite, nous avons essayé de synthétiser les nano-objets de Pt sur les supports carbonés en plus grande quantité pour pouvoir, dans un deuxième temps, les tester en catalyse. En ce qui concerne les nanotubes de carbone, en multipliant par cinq la quantité des réactifs nous observons par MET que la majorité des CNTs ne sont pas décorés avec des nanoparticules. Ceci est probablement dû à la mauvaise dispersion de ce support dans le solvant.

Dans le cas du graphène, la montée en échelle est réussie. Nous avons ainsi réussi à multiplier par cinq la quantité produite de catalyseur composé de nanoparticules de Pt présentant des morphologies originales supportées sur feuillets de graphène (Fig. 13).

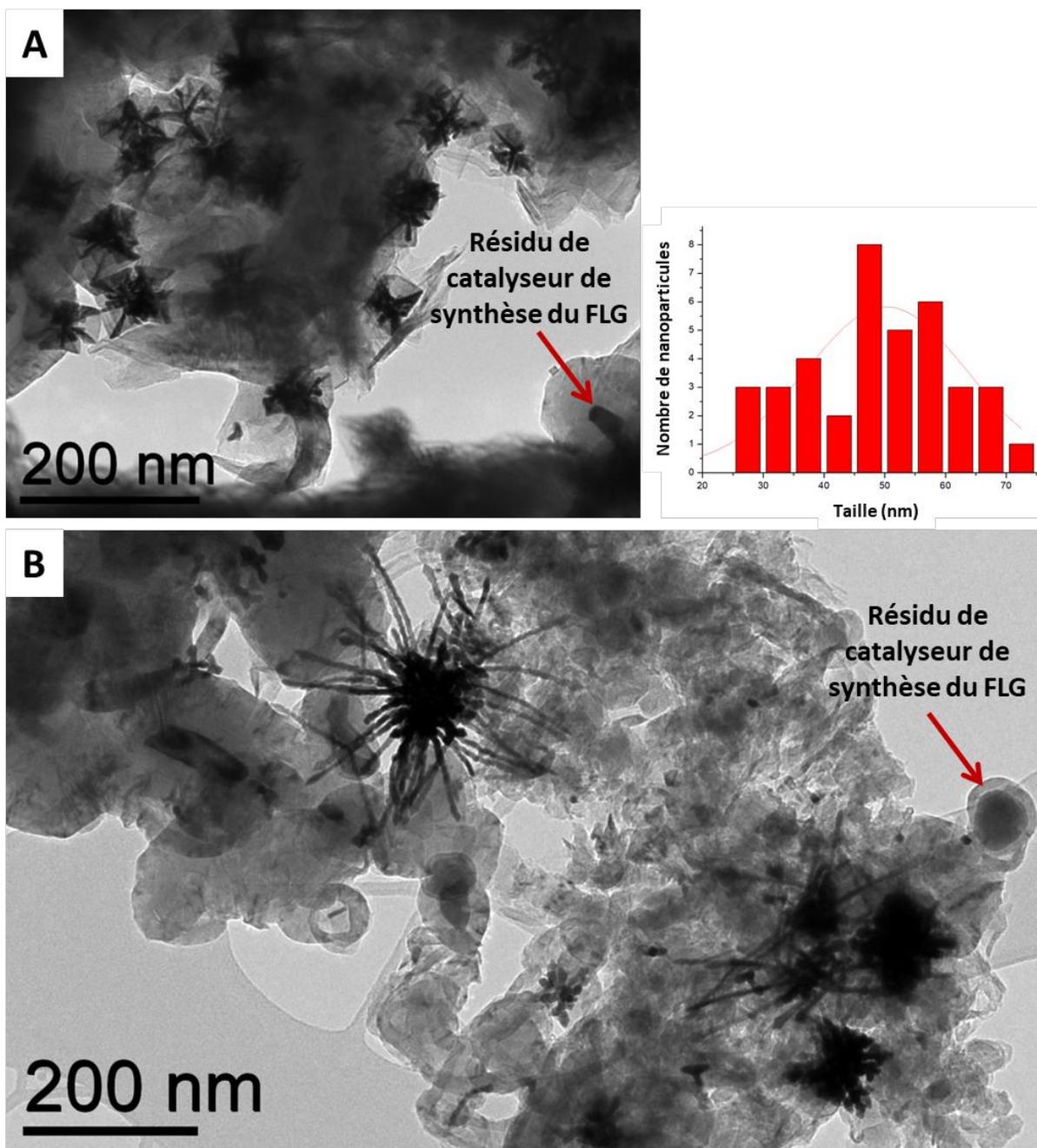


Figure 13 : Clichés MET de deux échantillons résultants d'une montée en échelle de la synthèse *in-situ* en présence du FLG dans les conditions de synthèse « standard ». (A) synthèse à 20°C, répartition en taille des cubes concaves : $50,2 \pm 13,2$ nm. (B) Synthèse à 100°C.

On note la présence de quelques petites particules présentes sur le support dans le cas des multipodes supportés, ce qui ne semble pas être le cas pour l'échantillon de cubes concaves. Le pourcentage de Pt est de 5,04% pour l'échantillon contenant des cubes concaves et de 4,70% pour celui contenant les multipodes. Pour rappel le pourcentage visé était de 5%, nous avons donc un dépôt quantitatif du Pt sur le support. Dans ces deux cas du cobalt et du fer résiduels sont présents : %Co = 0,05% et %Fe = 0,09%.

Ces deux derniers échantillons ont aussi été analysés par diffraction des rayons X, les diffractogrammes étant identiques, un seul sera présenté (Fig. 14). On retrouve les cinq pics de diffraction du platine (en bleu, fiche ICCD : 00-004-0802) et ceux du graphite (en vert) (Fiche ICCD : 00-008-0415).

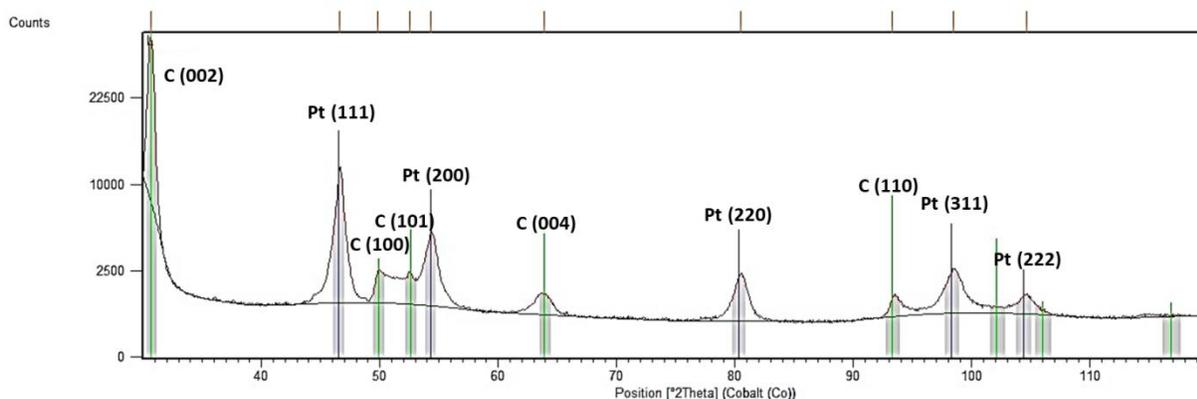


Figure 14 : Diffractogramme DRX d'un échantillon après synthèse in-situ en présence du FLG dans les conditions de synthèse « standard » avec un rapport Pt/ODA : 1/100 et une température de synthèse de 20°C, taille des cristallites (Scherrer) : 27,4nm

Dans ce cas, les cubes concaves sur les feuillets de graphène ont une taille mesurée en MET de $50,2 \pm 13,2$ nm et en DRX (par la formule de Scherrer, moyennée sur les premiers et troisièmes pics du Pt), de 27,4 nm. La différence peut, comme déjà discuté dans le cas des objets déposés sur silice, être due à une faible cristallinité des feuillets (110) extérieur des cubes, diffractant moins bien et donc ne participant que peu dans la mesure.

Comme déjà mentionné dans le premier chapitre, il est difficile de contrôler la taille des particules produites, on peut donc voir suivant les échantillons des tailles de cubes concaves variant entre 10 et 55 nm.

3.1.3. Conclusion et perspectives

En conclusion de cette partie, nous avons réussi à supporter deux morphologies originales de nanoparticules de platine sur différents supports par une méthode colloïdale. Il a été nécessaire pour cela d'augmenter la quantité de ligands, probablement du fait de l'interaction entre les supports et l'octadécylamine, réduisant la quantité d'octadécylamine disponible pour le platine. Cette adsorption compétitive du ligand sur le support pourrait également avoir des répercussions sur un paramètre que nous n'avons pas étudié dans cette étude, mais qui devra être intégré dans le futur : la répartition de la phase active dans la porosité du support. Il est en effet connu en catalyse hétérogène que l'adsorption compétitive, lors d'une préparation de catalyseur par imprégnation, d'une molécule organique *compétiteur* (en particulier des acides carboxyliques comme l'acide citrique) conduit à des structurations

de type « egg-yolk ». De telles structuration ont par exemple été obtenues pour des catalyseurs Pt/Al₂O₃ [139, 140]. L'adsorption préférentielle de l'acide force le Pt à migrer au cœur du grain de support.

Les résultats obtenus nous ont permis de démontrer la faisabilité de l'approche proposée. Pour le futur, il sera néanmoins primordial de caractériser plus en détail les solides pour étudier la nature de l'interaction entre les particules et le support. Une étude en XPS, par exemple, permettrait d'évaluer les effets électroniques apportés par le support sur le catalyseur (en déconvoluant le signal associé à la bande de valence du Pt) [141]. Ainsi, nous pourrions déterminer plus facilement le mécanisme de la formation des nanoparticules de Pt, en commençant par répondre à la question suivante : est-ce une croissance directe sur le support ou un simple dépôt ? Cette information est d'intérêt dans la mesure où un simple dépôt implique généralement une interaction assez faible des particules avec le support. En effet, dans notre cas, où l'on utilise des ligands, lors du dépôt des particules sur le support, une interface organique (support/ligands/nanoparticule) peut empêcher la nanoparticule d'être en contact direct avec le support. De plus, les morphologies originales présentées, dans le cas d'un dépôt, ne peuvent offrir que peu de surface pour interagir avec le support (interaction par une arête ou un angle du cube par exemple), contrairement à une croissance directe où le métal commence généralement à croître dans les défauts du support ou en interaction avec les groupements fonctionnels présents sur le support. On s'attend donc dans le cas d'un dépôt à une plus faible résistance au lessivage (*leaching*) que dans le cas d'une croissance directe. De plus, nous avons vu dans l'état de l'art que pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde, une forte interaction entre les nanoparticules et le support peut permettre d'accéder à une meilleure sélectivité pour la formation de l'alcool cinnamique, lorsque le support est riche en électrons. Encore une fois, une croissance directe pourrait permettre un transfert électronique plus important entre le support et les nanoparticules.

Puisque l'utilisation de cette méthode permet de reproduire la forme des nano-objets sur les supports, il serait intéressant de l'appliquer sur d'autres formes comme par exemple sur les nanocubes simples (chapitre 1, section 3.4).

Enfin, une stratégie légèrement différente aurait pu permettre de produire des catalyseurs dont la taille et la forme soient plus homogènes. Dans un premier temps, une imprégnation pourrait être réalisée (mélange d'un sel de platine et du support suivit d'une calcination en utilisant un mélange de gaz CO-H₂) permettant de produire des petites particules cubiques directement sur le support [130]. Cet échantillon serait ensuite ajouté *in-situ* dans la synthèse (à la place du support seul) pour faire croître les particules recherchées (cubes concaves et multipodes) sur les germes cubiques de platine produits auparavant. De cette façon, la méthode adaptée de type *seeded-growth* pourrait permettre la formation de nanocristaux de platine quasi-exclusivement sur le support.

Après avoir réussi à supporter les morphologies originales vue au chapitre 1, nous allons présenter les résultats de la catalyse d'hydrogénation du cinnamaldéhyde avec les catalyseurs supportés et non-supportés obtenus.

3.2. Étude de la sélectivité dans la réaction d'hydrogénation d'un aldéhyde α,β insaturé

Pour valoriser les différentes morphologies de nanoparticules de platine obtenues nous avons choisi une réaction de catalyse hétérogène, comme nous avons pu le voir précédemment, bien connue depuis de nombreuses années. Pour rappel, le cinnamaldéhyde possède trois types de doubles liaisons différentes, un noyau aromatique, généralement trop stable pour être hydrogéné par le platine et deux doubles liaisons C=C et C=O. L'hydrogénation de la liaison C=C étant plus favorable, il est donc intéressant de trouver des catalyseurs sélectifs permettant la formation de l'alcool insaturé. Ces tests catalytiques ont été effectués dans l'équipe C (catalyse et chimie fine) du laboratoire de chimie de coordination de Toulouse, situé sur le campus de l'Ensiacet, où j'ai été accueilli par *M. Rosa Axet* et *Philippe Serp*.

Suivant la morphologie présentée, nos catalyseurs présentent des facettes cristallographiques différentes. Après avoir rappelé les caractéristiques des catalyseurs utilisés, nous allons examiner les différences d'activité et de sélectivité en fonction des facettes cristallographiques exposées, donc du type de forme et de taille des nanocristaux de platine dans les échantillons utilisés.

3.2.1. Caractéristiques des catalyseurs utilisés

Nous avons vu, au premier chapitre, la formation de différentes morphologies de nanoparticules de platine. Des cubes concaves et multipodes supportés et non-supportés ainsi que des cubes simples non-supportés ont été utilisés en catalyse d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Ainsi nous souhaitons déterminer la sélectivité des différentes facettes exposées par les nanoparticules. Différents lots ont été utilisés, pouvant présenter des tailles différentes de nanoparticules pour une même morphologie. Il est nécessaire d'ajouter que la caractérisation des surfaces de particules n'est pas précise au niveau atomique. Or, il existe au moins trois sites d'adsorption différents sur une nanoparticule de taille supérieure au nanomètre (atomes de sommets, d'arrêtes ou de facettes) pouvant avoir des réactivités (et donc des sélectivités) différentes. De fait, suivant la taille des particules mais aussi la qualité des surfaces (avec la présence de défauts, par exemple), pour des particules de même morphologie, il pourra y avoir des activités et sélectivités différentes^[142]. De plus, d'autres paramètres ont aussi leur importance, comme la quantité de ligands présents autour de la nanoparticule (pourcentage que nous ne maîtrisons pas complètement, il peut y avoir jusqu'à dix pourcents de variation suivant l'échantillon utilisé). Nous tacherons de prendre en compte ces effets dans la discussion.

Nous allons maintenant détailler les caractéristiques des catalyseurs, dont un résumé est donné dans le Tableau 2 et les photos MET des échantillons sur la Figure 16.

Pour commencer, nous avons utilisé deux tailles de cubes concaves non supportés, mesurées par MET (comme toutes les tailles qui suivent), un lot de $11,5 \pm 4,8$ nm et un de $45,1 \pm 7,7$ nm. Comme indiqué au premier chapitre, l'épaisseur des facettes (110), que l'on peut facilement mesurer lorsque le cube concave est posé sur une face, est d'environ 2-3 nm pour les cubes concaves de 11 nm, et d'environ 7-8 nm pour

ceux de 45 nm. De plus, le cœur cubique des particules (partie centrale des cubes) ne semble pas dépasser 10 nm dans les deux cas (Fig. 15). La surface des facettes (110) exposées n'est pas la même dans les deux cas : pour les gros cubes, il y aura de plus grandes facettes exposant l'orientation (110) que pour les petits cubes. Et donc, proportionnellement, il y aura plus d'atomes réactifs, situés sur les angles et arêtes, dans un échantillon de petits cubes que dans un échantillon de gros cubes.

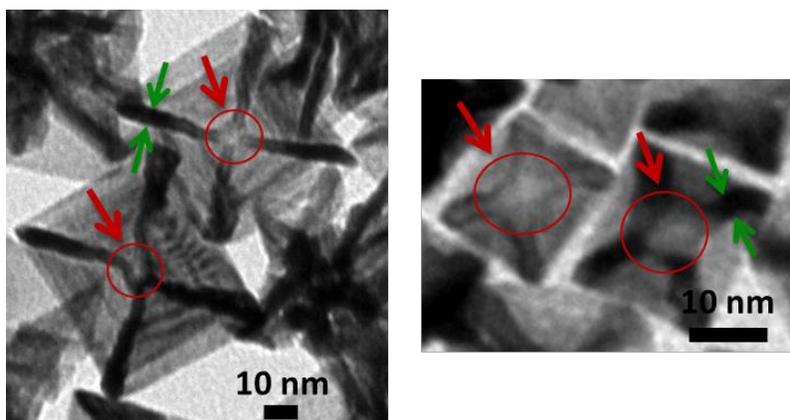


Figure 15 : Mise en évidence de la taille du cœur des cubes concaves (en rouge) et de l'épaisseur des facettes (110) (en vert) sur deux échantillons de tailles différentes de cubes concaves.

Pour les multipodes, seulement un échantillon a pu être testé mais il est difficile d'évaluer ses propriétés correctement à cause de la proportion variable entre multipodes possédant de longues branches et octopodes à courtes branches. De plus, nous ne connaissons pas l'orientation cristallographique des facettes des octopodes.

Concernant les particules supportées, toutes les préparations ont été effectuées en utilisant un rapport Pt/ODA de 1/100. Un lot de multipodes supporté sur silice et un autre sur graphène ont été utilisés. Les croissances sont assez inhomogènes en termes de répartition sur le support (surtout dans le cas de la silice). Les pourcentages en platine dans le catalyseur sont de 9,8% (théorique 12%) pour les multipodes supportés sur silice et de 4,7% (théorique 5%) pour les multipodes supportés sur graphène (mesurés par ICP). Dans le cas des cubes concaves, deux lots de particules sur silice ont été utilisés (un de taille $20,4 \pm 7,4$ nm et l'autre de $27,8 \pm 5,0$ nm). Les pourcentages massiques des particules de Pt sur silice sont différents dans les deux échantillons, le premier (particules de 20 nm) contient 12,1% de platine (mesuré par ICP, théorique 12%) alors que le deuxième (particules de 28 nm) contient 5,9% de platine (mesuré par ICP théorique 6%).

De même, deux lots de cubes concaves sur graphène ont été utilisés, le premier a une taille de $7,8 \pm 3,0$ nm (5,8% de Pt, mesuré par ICP, théorique 6%), avec des morphologies inhomogènes (on constate la présence de petites particules sphériques et cubiques en plus des cubes concaves), le deuxième a une taille de $50,2 \pm 3,8$ nm (5,0% de Pt, mesuré par ICP, théorique 6%). Nous observons pour ce dernier échantillon, certaines petites taches en MET pouvant être de petites particules (de morphologie inconnue), mais en moins grande proportion que dans le cas précédent.

Enfin, un lot de cubes simples a été utilisé ($6,1 \pm 0,7$ nm). L'échantillon est composé essentiellement de cubes mais on y trouve aussi quelques octopodes, tripodes et particules tétraédriques.

Tableau 2 : Caractéristiques des catalyseurs utilisés.

Catalyseurs	Taille MET ^(a) (nm)	Taille cristallites ^(b) (nm-Scherrer)	% massique ligands ^(c)	% massique Platine	Rapport Pt/L
Cubes concaves 11nm	11,5 ± 4,8	8,9	4,7 (ICP)	95,3 (ICP)	20,3
Cubes concaves 45nm	45,1 ± 7,7	13,9	13,3 (ICP)	86,7 (ICP)	6,5
Cubes 6nm	6,1 ± 0,7	6,9	12,1 (ATG)	87,9 (ATG)	7,3
Cubes concaves/FLG 8nm	7,8 ± 3,0	Non déterminée	2,9 (ATG)	5,8 (ICP)	2,0
Cubes concaves/FLG 50nm	50,2 ± 13,8	28,5	3,0 (ATG)	5,04 (ICP)	1,7
Cubes concaves/ Silice 20nm	20,4 ± 7,4	9,9	8,9 (ATG)	12,1 (ICP)	1,4
Cubes concaves/ Silice 28nm	27,8 ± 5,0	12,0	12,3 (ATG)	5,9 (ICP)	0,5
Multipodes	-	10,6	2,4 (ICP)	98,6 (ICP)	41,1
Multipodes/ Silice	-	9,5	8,5 (ATG)	9,8 (ICP)	1,1
Multipodes/FLG	-	24,2	1,9 (ATG)	4,7 (ICP)	2,5

(a) Les tailles MET sont déterminées en comptant au moins 300 particules. (b) Les tailles DRX sont déterminées en faisant la moyenne des tailles obtenues sur les trois premiers pics de diffraction. (c) Le %massique en ligands dans le cas des particules supportées sur FLG est estimé par ATG, correspondant à la perte de masse entre 100 et 350°C.

Il est important de noter que dans le cas des nano-objets non supportés le rapport entre le métal et les ligands qui restent après lavages est beaucoup plus important que dans le cas des nanoparticules sur support. Ceci confirme notre hypothèse sur l'adsorption d'une grande partie des ligands sur le support.

Nous allons maintenant examiner les différents résultats obtenus en employant les échantillons présentés précédemment.

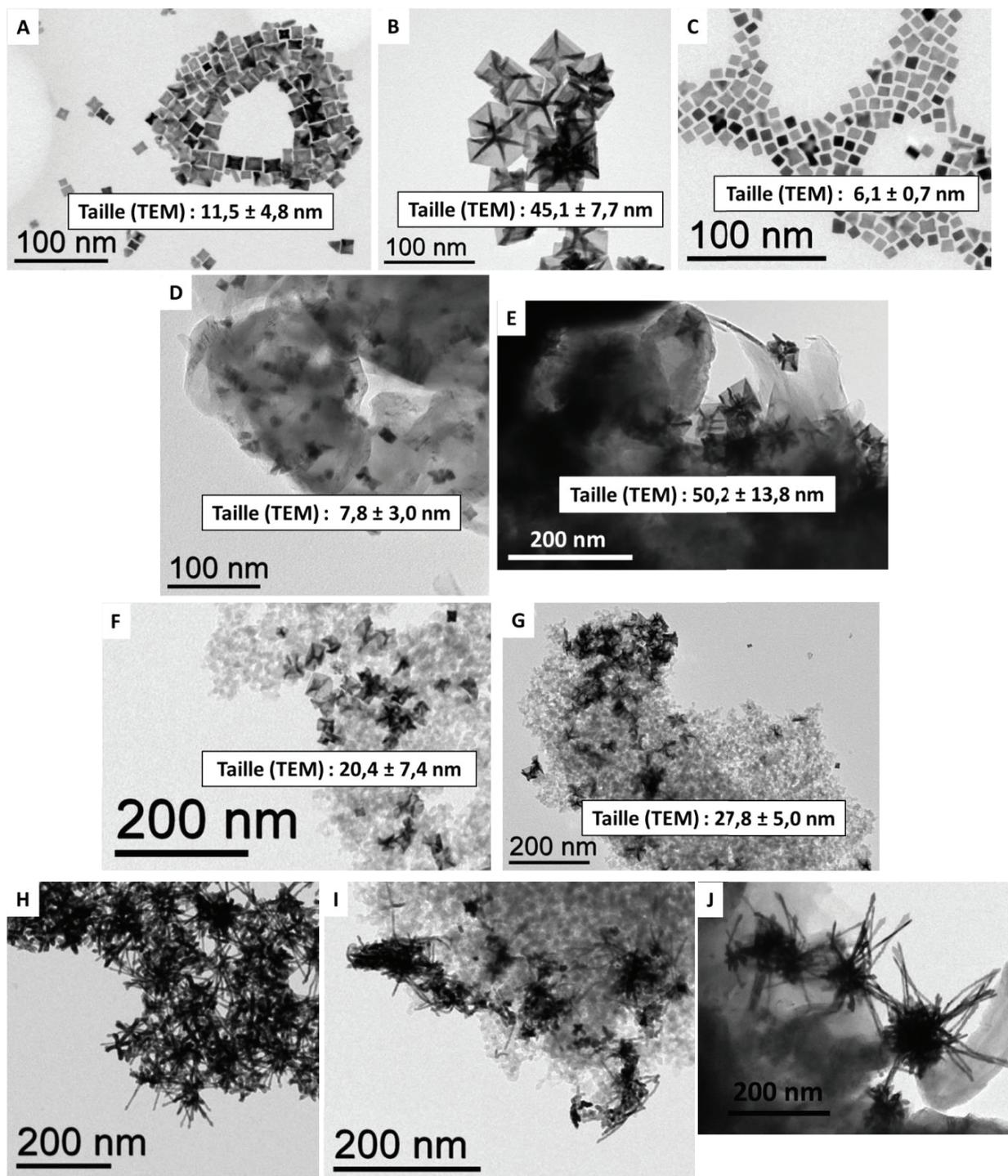


Figure 16 : échantillons utilisés pour les tests catalytiques et les tailles des particules déterminées par MET. Cubes concaves : (A) 11nm, (B) 45nm. (C) Cubes 6nm. Cubes concaves/FLG : (D) 8nm, (E) 50nm. Cubes concaves/ Silice : (F) 20nm, (G) 28nm. (H) Multipodes. (I) Multipodes/ Silice. (J) Multipodes/FLG.

3.2.2. Conditions expérimentales et remarques préliminaires

En Figure 17, le cinnamaldéhyde (noté CAL) est présenté, avec les possibles groupements susceptibles à une hydrogénation : le noyau aromatique, la liaison C=C et la liaison C=O. Notre objectif est d'hydrogéner sélectivement la liaison C=O sans toucher à la C=C (Fig. 17).

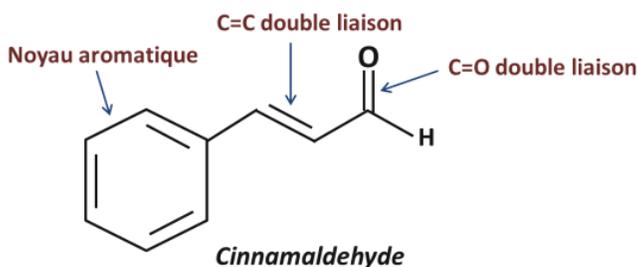


Figure 17 : Les trois différentes fonctions pouvant être hydrogénées sur le cinnamaldéhyde.

Nous souhaitons donc former uniquement l'alcool insaturé (alcool cinnamique, noté COL) par hydrogénation sélective de la C=O. Il est aussi possible de former comme produit majoritaire l'hydrocinnamaldéhyde (noté HCAL) en hydrogénant la liaison C=C, ou le produit totalement hydrogéné, le 3-phényl-1-propanol ou HCOL (Fig. 18).

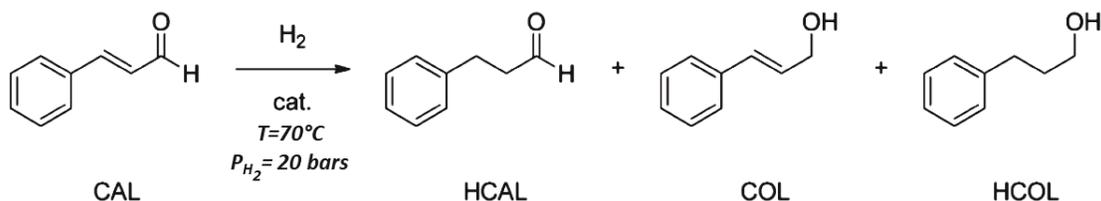


Figure 18 : Principaux produits formés lors de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde.

Nous avons pu détecter en très faible quantité la formation d'acétals, par condensation entre le cinnamaldéhyde et l'isopropanol (solvant de la réaction), qui est probablement lié à la présence de sels d'ammonium à la surface des nanoparticules (Fig. 19). La suite de la discussion portera sur les produits d'hydrogénation.

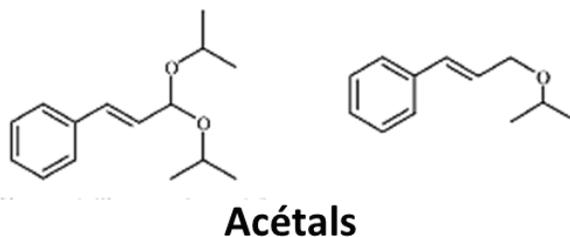


Figure 19 : acétals produits au cours de la réaction.

3.2.3. Evolution de la morphologie au cours de la catalyse

3.2.3.1. Particules en solution

La réaction est réalisée dans l’isopropanol à 70°C, sous 20 bar de pression d’hydrogène. À ces conditions de température et de pression de dihydrogène, le catalyseur est fortement impacté. À chaque prélèvement réalisé, les particules sont séparées du milieu réactionnel, généralement par décantation (la centrifugation sur de petits volumes est plus délicate), puis déposées sur grille MET pour une observation. On observe une nette évolution de la morphologie des particules non supportés. Dans tous les cas, les angles sont arrondis et, pour les cubes concaves, les feuilletts composant les facettes (110) disparaissent au fur et à mesure de la catalyse. Cet effet peut être dû à deux causes : un phénomène de dissolution des atomes de la nanoparticule (par murissement digestif ou par maturation d’Oswald) ou bien il y a diffusion des atomes de platine à la surface de la particule. De plus, la modification de morphologie n’est pas homogène sur tout l’échantillon. Par exemple, en MET, sur un même échantillon, après catalyse, on retrouve encore quelques cubes concaves à peine abimés alors que d’autres ont totalement perdu le caractère concave voir même cubique (Fig. 20 et 21).

Dans le cas des cubes concaves non supportés, le premier phénomène à noter est l’agrégation des particules (Figures 20 et 21). En mesurant la taille par DRX (grâce à la formule de Scherrer), avant et après catalyse (en prenant les cubes concaves de 11,5 nm, taille MET), la taille évolue peu, voir pas, passant de 8,9 nm (avant) à 10,5 nm (après). Les agrégats sont donc polycristallins, formés de domaines qui ont une taille légèrement plus grosse que les cristallites d’origine (avant catalyse).

Après catalyse, les cubes concaves de grande tailles (45nm) (Fig. 20) sont mieux conservés que les petits (11nm) (Fig. 21). On pourrait penser que c’est un effet dû à la quantité de ligands présents à la surface des particules, permettant une meilleure stabilisation : par ATG on mesure un pourcentage de ligand de 17,6% (13,3% par ICP) pour ceux de 45 nm et de 8,5% (4,7% par ICP) pour ceux de 11 nm. On pourrait aussi penser à un effet de taille, la formation de grosses structures apporterait plus de stabilité, les facettes (110) étant plus épaisses. Pour un même lot de cubes concaves, utilisés à deux mois d’intervalle, on observe des modifications similaires : certaines zones sont très impactées tandis que d’autres ne semblent pas modifiées (Fig. 20).

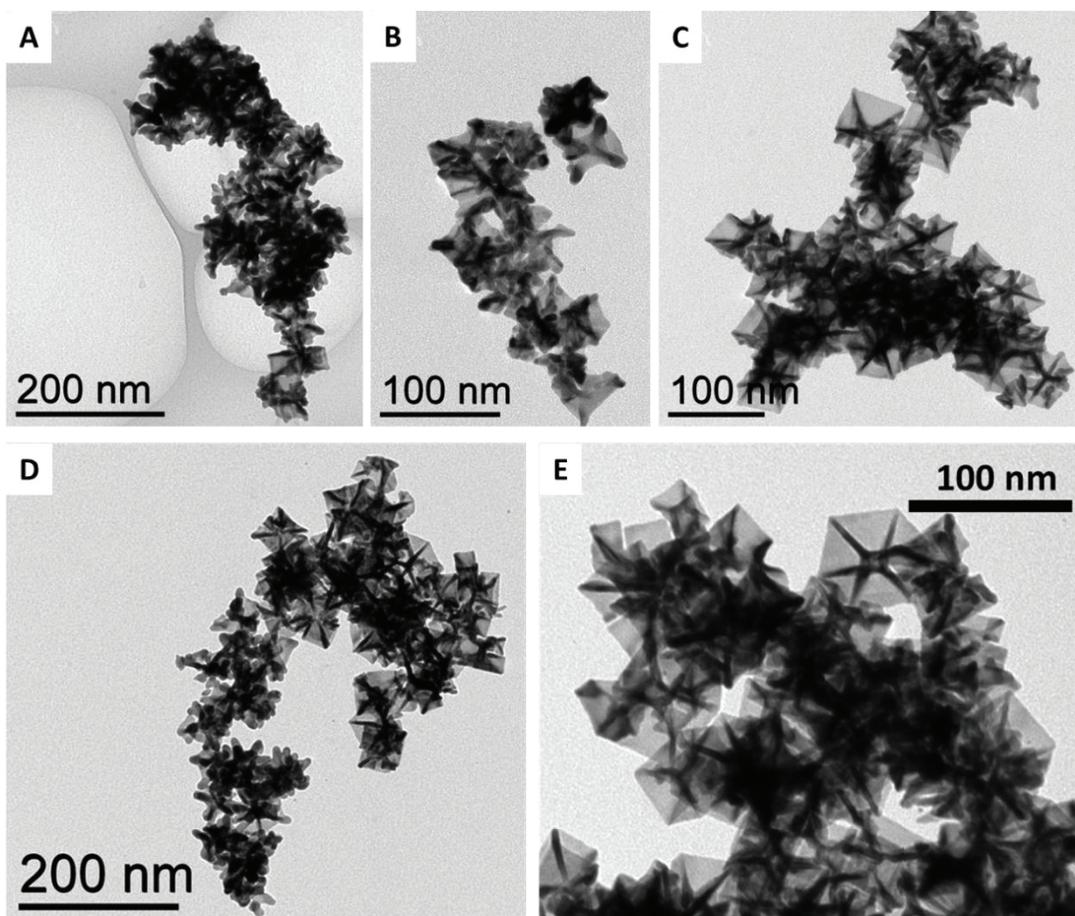


Figure 20 : Clichés MET des cubes concaves 45 nm après 24h de catalyse. (A), (B) et (C) avec un catalyseur « frais ». (D) et (E) avec un catalyseur « vieux », deux mois après l'utilisation du catalyseur « frais ».

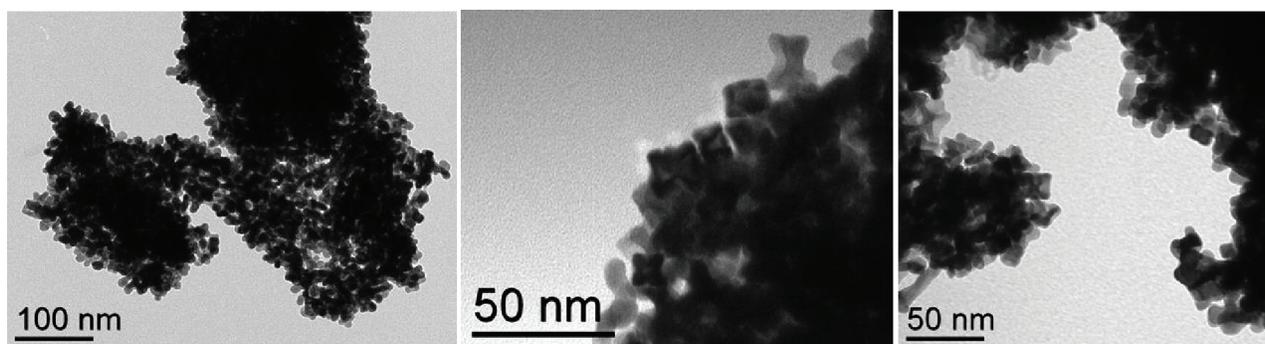


Figure 21 : Clichés MET des cubes concaves 11nm après 24h de catalyse.

Les multipodes subissent le même genre de modifications, les angles sont arrondis mais avec un peu moins d'agrégation (Fig. 22). Les longues branches des multipodes semblent empêcher la coalescence. Il semble donc que la réduction de la surface accessible est moins importante que dans le cas des cubes concaves.

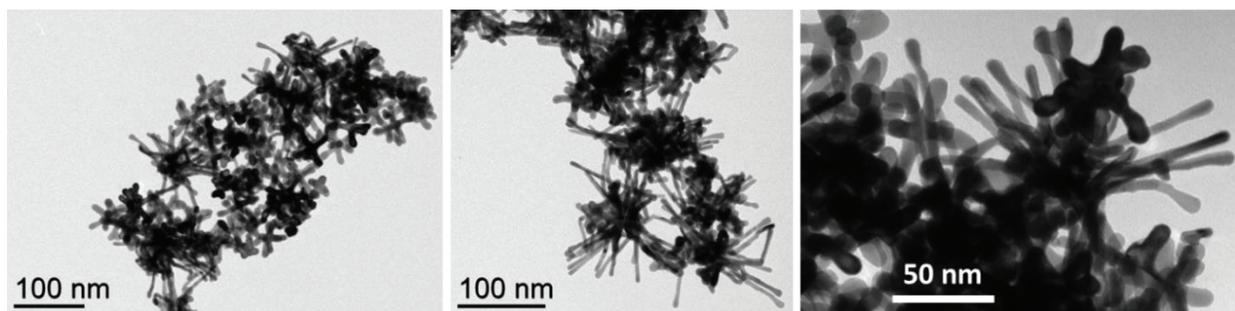


Figure 22 : Clichés MET des multipodes après 24h de catalyse.

Il en est de même pour les cubes réguliers après catalyse (Fig. 23) : il y a agrégation entre les particules et les angles et arrêtes des cubes sont arrondis. Cependant, on conserve globalement la géométrie cubique, tout en allant vers des morphologies plutôt de type cuboctaédres.

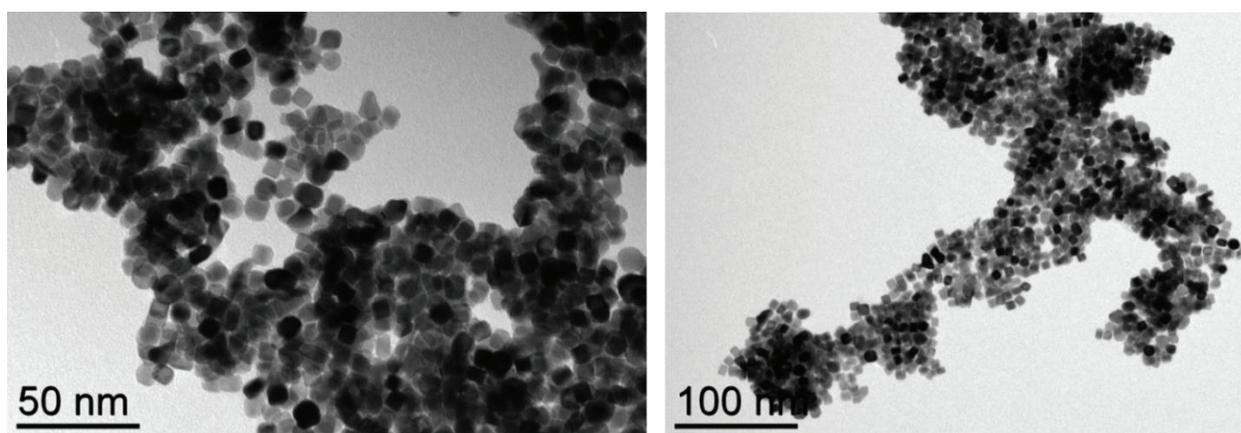


Figure 23 : Clichés MET des cubes 6nm après 24h de catalyse.

On voit dans ces cinq exemples que lorsque l'on introduit directement les particules sans support, une modification importante de la surface des particules a lieu, les multipodes semblant mieux résister à l'agrégation que les deux autres formes de particules, et les petits cubes concaves étant les plus impactés.

3.2.3.2. Particules supportées

Les deux échantillons de cubes concaves supportés sur silice ont subi de façons très différentes la réaction de catalyse. Les catalyseurs avec les particules les plus petites (20 nm), dont le pourcentage en

platine est de 12,1% (mesuré par ICP) et celui en ligands est de 8,9% (mesuré par ATG), sont largement modifiées (Fig. 24) alors que celles de 28 nm, dont le pourcentage en platine est de 5,9% et celui en ligands de 12,3%, le sont moins (Fig. 25). La différence de taille entre ces objets étant faible, on peut proposer que ce soit le rapport Pt/ligand qui soit à l'origine de ce phénomène. L'échantillon avec le plus faible rapport (0,5 versus 1,4) présentant la plus grande stabilité.

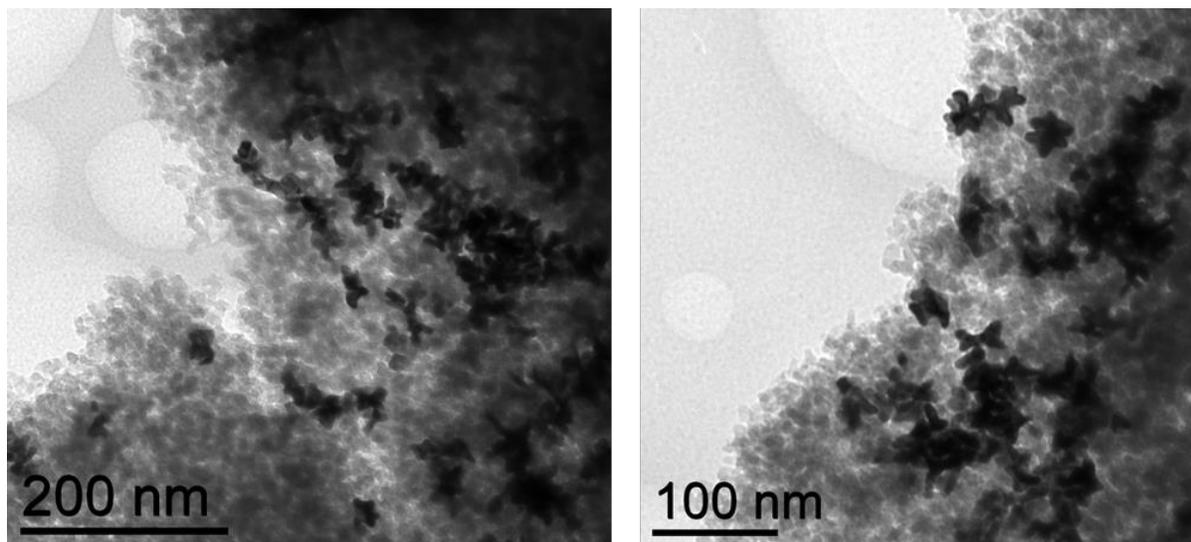


Figure 24 : Clichés MET des cubes concaves/Silice 20nm après 24h de catalyse.

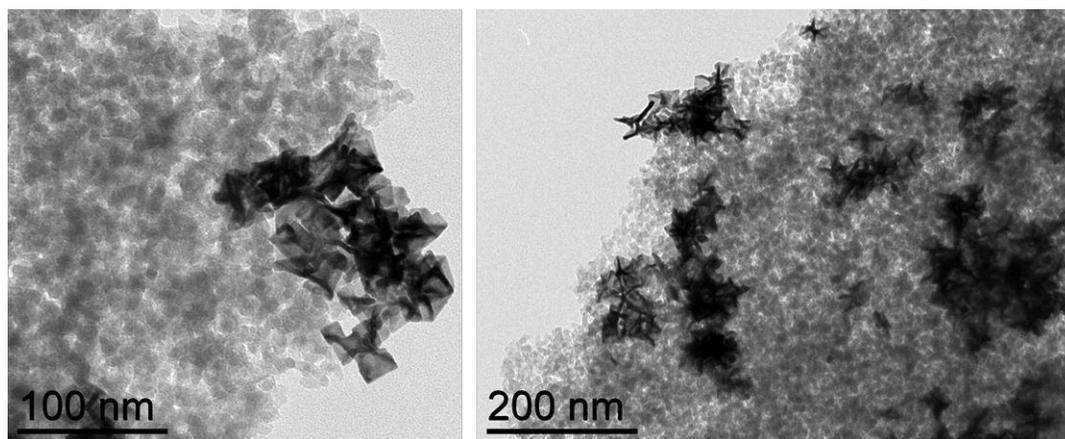


Figure 25 : Clichés MET des cubes concaves/Silice 28nm après 24h de catalyse.

Les cubes concaves supportés sur graphène sont, eux aussi, impactés par la réaction de catalyse. Dans les deux cas, on ne voit pas d'agrégation entre les particules (Fig. 26 et 27). Contrairement à la silice, le graphène semble plus efficace pour stabiliser les particules et permettre une répartition plus homogène sur le support lors de la synthèse des particules supportées. Cependant, la modification de morphologie est, ici encore, assez importante, surtout concernant les particules de 50 nm (Fig. 26). Concernant

l'échantillon avec des particules de 8 nm (Fig. 27), déjà très hétérogène en termes de morphologies avant catalyse, on retrouve, après catalyse, encore quelques cubes concaves mais aussi des particules sphériques (que l'on peut voir sur une image en haute résolution, prise par *Vincent Collière* du LCC). Nous n'avons, malheureusement, pas passé cet échantillon avant catalyse en HREM. Cependant, sur les images réalisées en basse résolution avant catalyse, nous voyons la présence de petites particules sphériques, qui ne sont pas des cubes concaves.

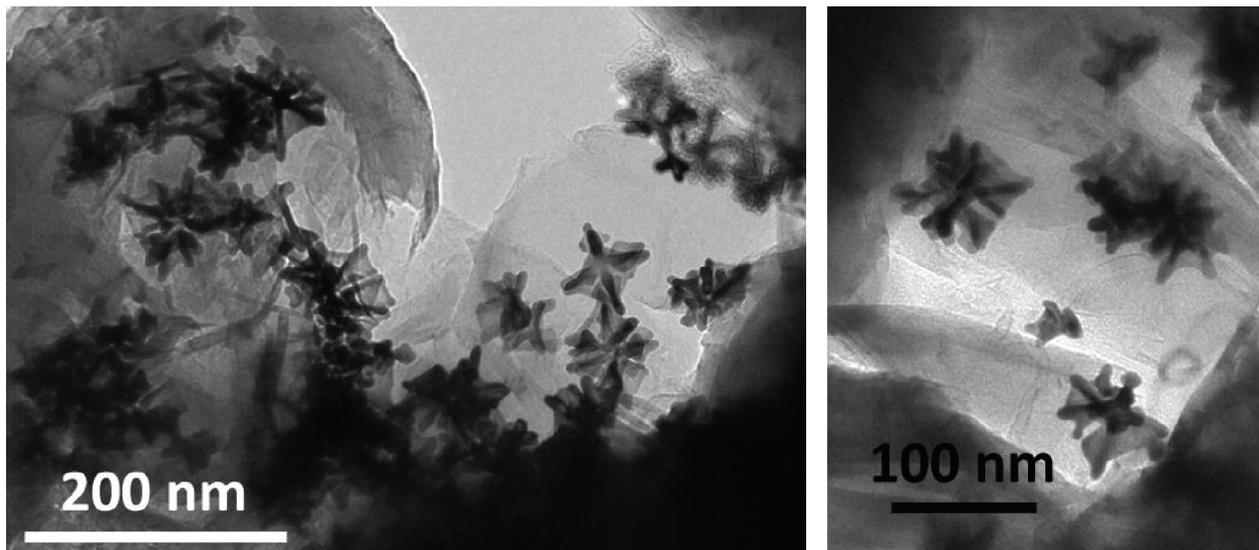


Figure 26 : Clichés MET des cubes concaves/FLG 50nm après 24h de catalyse.

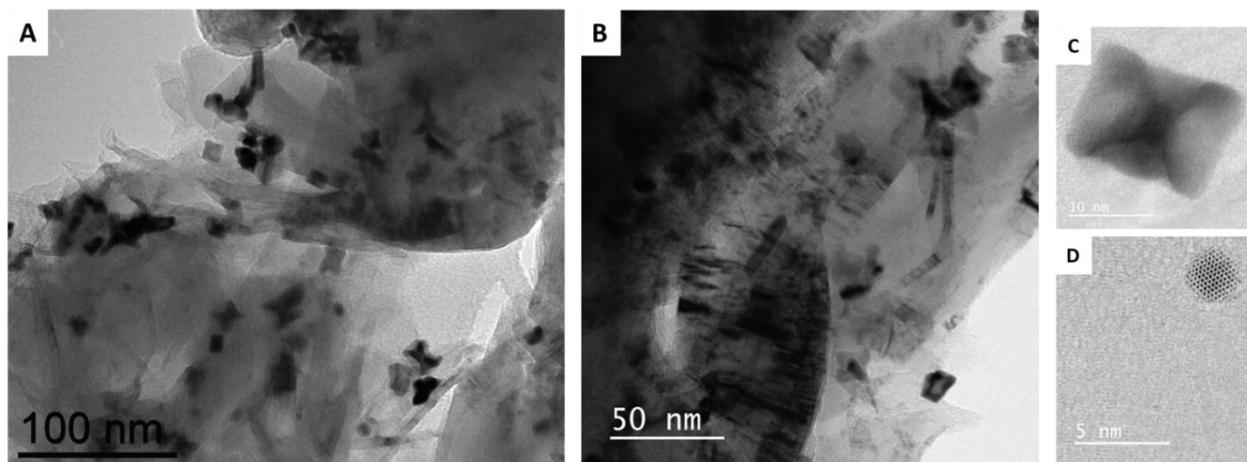


Figure 27 : Clichés MET des cubes concaves/FLG 8nm après 24h de catalyse. (A) et (B) images en basse résolution. (C) et (D) images en haute résolution (HRTEM).

Les multipodes supportés sur silice après catalyse sont fortement agrégés mais il est difficile de décrire la modification de morphologie au niveau des branches, les images prises ne le permettant pas (Fig. 28). La question ici est de déterminer si la forte agrégation est liée à la catalyse ou si l'échantillon était déjà dans cet état après synthèse, donc avant catalyse. Il semble que la deuxième interprétation soit la plus probable,

sur les images avant catalyse on voit bien que la répartition n'est pas du tout homogène (Fig. 10, encart (B)).

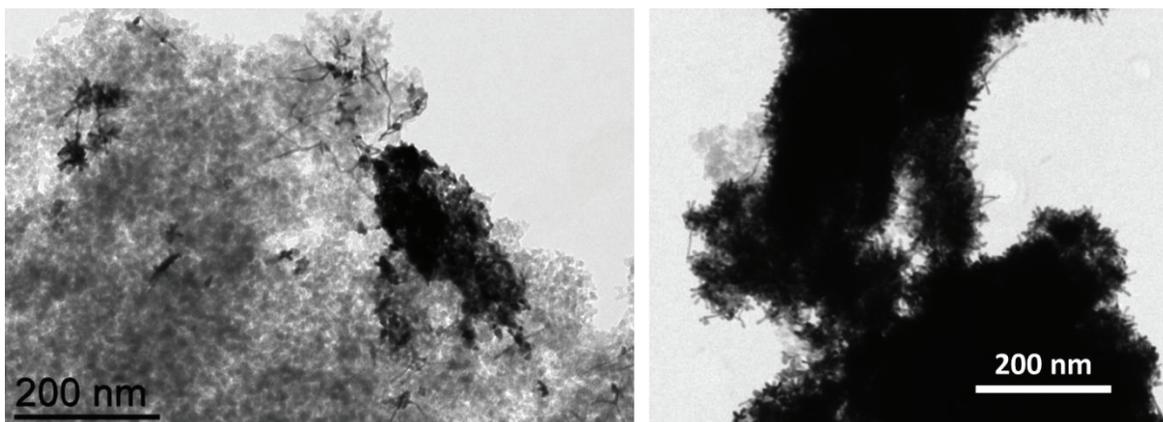


Figure 28 : Clichés MET des multipodes/Silice après 24h de catalyse.

Pour finir, les multipodes supportés sur graphène sont les particules qui semblent être les plus résistantes (Fig. 29). En effet, malgré un arrondissement des angles, on distingue encore la structure crantée des branches des multipodes.

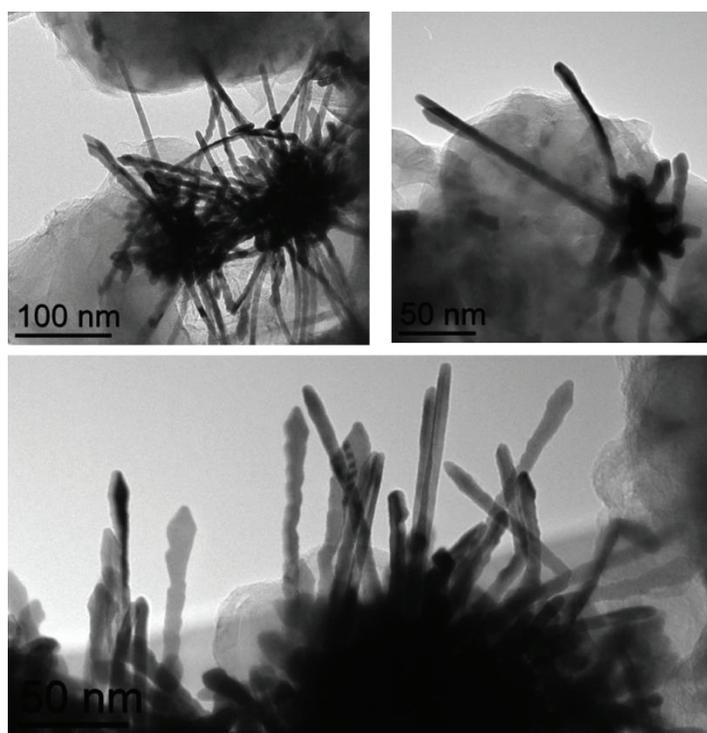


Figure 29 : Clichés MET des multipodes/FLG après 24h de catalyse.

En conclusion, on remarque que la morphologie des particules n'évolue pas de la même façon suivant le type de particules employées. Les cubes concaves sont les structures les plus fragiles et sensibles aux modifications. Ce résultat semble logique vu que les facettes exposées sont les moins stables

énergétiquement. Si on change le milieu qui stabilise ces facettes et que l'on chauffe sous dihydrogène nous modifions la morphologie métastable obtenue sous les conditions cinétiques de leur synthèse. Enfin, dans le cas de nano-objets de forme anisotrope et de taille relativement importante, la présence du support empêche l'agrégation des particules et semble permettre un meilleur maintien de la forme que dans le cas de particules non supportées.

3.2.4. Résultats catalytiques

La réaction est réalisée en autoclave (deux différents réacteurs ont été utilisés) dans l'isopropanol à 70°C, sous 20 bar de pression d'hydrogène. La conversion et la sélectivité ont été mesurées à 1h, et 24h de réaction, pour certains cas également à 4h. Les échantillons prélevés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC). Un étalon interne, le nonane, est ajouté pour nous permettre de mesurer les quantités de chaque produit dans le milieu au moment du prélèvement.

Pour toutes les réactions de catalyse, 1g cinnamaldéhyde (7,5 mmol) ainsi que 0,47 g de nonane (3,7 mmol) sont solubilisées dans 50 mL d'isopropanol. La masse de catalyseur est fixée à 10 mg en Pt, soit $5,1 \cdot 10^{-2}$ mmol (sauf exceptions indiquées). Le rapport [Pt]/[CAL] est de 1/147. Le TOF, calculé en fonction de la masse de métal introduite ($\text{mmol CAL}_{\text{hydrogéné}} \text{ mmol Pt}^{-1} \text{ h}^{-1}$), nous permet d'évaluer l'activité du catalyseur. Les détails de calculs des activités, TOF et sélectivités sont donnés dans la partie expérimentale.

Nous allons maintenant examiner les résultats catalytiques en fonction de chaque morphologie.

Les morphologies évoluent au cours de la réaction de catalyse, or comme la sélectivité peut dépendre de l'orientation cristallographique, on s'attend donc à voir une évolution de la sélectivité au cours de la réaction ^[108]. Dans la littérature, une évolution de la sélectivité est observée sur les premières heures de réaction (jusqu'à 7h), en effet la sélectivité pour la formation de l'alcool insaturé augmente avec le temps ^[17, 33]. Ce résultat est associé à une réduction, au cours des premières heures de réaction, de l'oxyde de platine présent en surface (qui est censé être plus sélectif pour hydrogéner la C=C) ^[17, 33]. Un prétraitement sous hydrogène du catalyseur avant d'introduire le substrat à hydrogéner peut permettre de s'affranchir de la présence de cet oxyde.

Nos échantillons étant stockés à l'air et la morphologie évoluant au cours de la réaction, nous avons réalisé des expériences de prétraitement où le catalyseur est traité sous les conditions de la réaction de catalyse mais sans substrat à hydrogéner. Nous appellerons par la suite ce temps, temps d'induction. Quatre heures d'induction ont été choisis pour nous permettre d'effectuer des prélèvements après introduction du cinnamaldéhyde, substrat à hydrogéner. Nous avons sélectionné les cubes concaves non supportés, ainsi que les cubes concaves supportés sur silice et graphène pour ces tests.

Pour certains tests, un prélèvement à 4h après introduction du cinnamaldéhyde nous permet d'avoir plus de détails sur l'évolution de la sélectivité.

Après avoir abordé les résultats obtenus en utilisant les différentes morphologies de nanoparticules de platine, nous discuterons des effets de la forme, de la taille des particules ou bien de l'utilisation d'un support sur les sélectivités et activités observées.

3.2.4.1. Cubes concaves

Deux échantillons de cubes concaves non supportés de tailles différentes ont été testés (Tableau 3 et Fig. 30).

Tableau 3 : résultats catalytiques en utilisant les cubes concaves non-supportés

Exp	Morphologie (taille échantillon)	Rapport Pt/L	t (h) de catalyse	Conversion (%) TOF ^(b) (h ⁻¹)	Sélectivités (%)		
					COL	HCAL	HCOL
1	<i>Cubes concaves 11nm</i>	20,3	1	22,2 - 37,2	11	64	25
			24	42,0 - 3,0	23	55	22
2^(a)	<i>Cubes concaves 11nm+ 4h induction</i>	20,3	1	23,1 - 41,7	33	48	19
			24	74,9 - 5,5	78	8	14
3	<i>Cubes concaves 45nm frais</i>	6,5	1	8,1 - 12,7	22	34	44
			4	10,6 - 4,1	32	28	40
			24	23,7 - 1,5	68	17	16
4	<i>Cubes concaves 45nm vieux</i>	6,5	1	18,0 - 23,3	33	29	38
			4	25,7 - 9,0	60	6	34
			24	78,1 - 4,6	78	2	20
5^(a)	<i>Cubes concaves 45nm 4h induction vieux</i>	6,5	1	17,8 - 28,1	71	9	20
			4	43,7 - 17,3	79	4	17
			24	79,0 - 5,2	83	1	16

Conditions : (a) Pour ces deux expériences, le catalyseur est solubilisé dans l'isopropanol en présence du nonane puis activé sous 20 bar de H₂ pendant 4h (période d'induction). Le cinnamaldéhyde est ensuite ajouté après les 4h d'induction. (b) TOF à une heure de réaction.

Dans tous les cas nous notons une augmentation de la sélectivité en COL avec le temps. De plus, les deux expériences avec 4h d'induction (Exp. 2 et 5) montrent une augmentation spectaculaire de la sélectivité

pour la formation de COL, surtout dans le cas des cubes concaves 11 nm (à 24h de réaction : 78% de COL à 74,9% de conversion pour les plus petits et 83% de COL à 79,0% de conversion pour les plus grands).

Les cubes concaves les plus petits sont ceux qui sont le plus sélectifs pour l'hydrogénation de la C=C, on observe une forte proportion de HCAL à 1h et 24h (Exp. 1). Cependant on remarque une désactivation du catalyseur. A 24h de réaction moins de 50% de CAL est transformé.

Nous avons réalisé deux expériences avec les cubes concaves 45 nm pour évaluer la reproductibilité des résultats obtenus. Les deux réactions ont été réalisées sur le même lot de catalyseur mais à deux mois d'intervalle. Nous remarquons que dans le premier cas (Exp. 3, catalyseur frais), le catalyseur est peu sélectif à 1h de réaction et qu'il se désactive au cours de la réaction (24% de conversion à 24h), comme dans le cas de l'expérience 1. Mis à part une conversion beaucoup plus avancée à 24h concernant l'expérience 4 (78% de conversion pour l'expérience 4, catalyseur vieilli), la sélectivité est similaire dans les deux expériences : peu sélectifs à 1h, la sélectivité augmente pour atteindre 68% (Exp. 3) et 78% (Exp. 4) de COL à 24h de réaction. Cependant, la différence d'activité observée est surprenante. Les observations MET des échantillons après catalyse (Fig. 20) montrent dans les deux cas des cubes concaves très impactés par la catalyse et d'autres moins. Cette hétérogénéité reflète un problème d'accès des réactifs aux sites actifs du catalyseur, dont l'agrégation doit être la cause. En corrélant ces deux résultats, on peut envisager que la différence d'activité entre les deux échantillons est due à une plus forte agrégation lors de l'expérience 1. Des études plus approfondies seraient nécessaires pour étudier le vieillissement de ces échantillons et l'impact de ce vieillissement sur la catalyse.

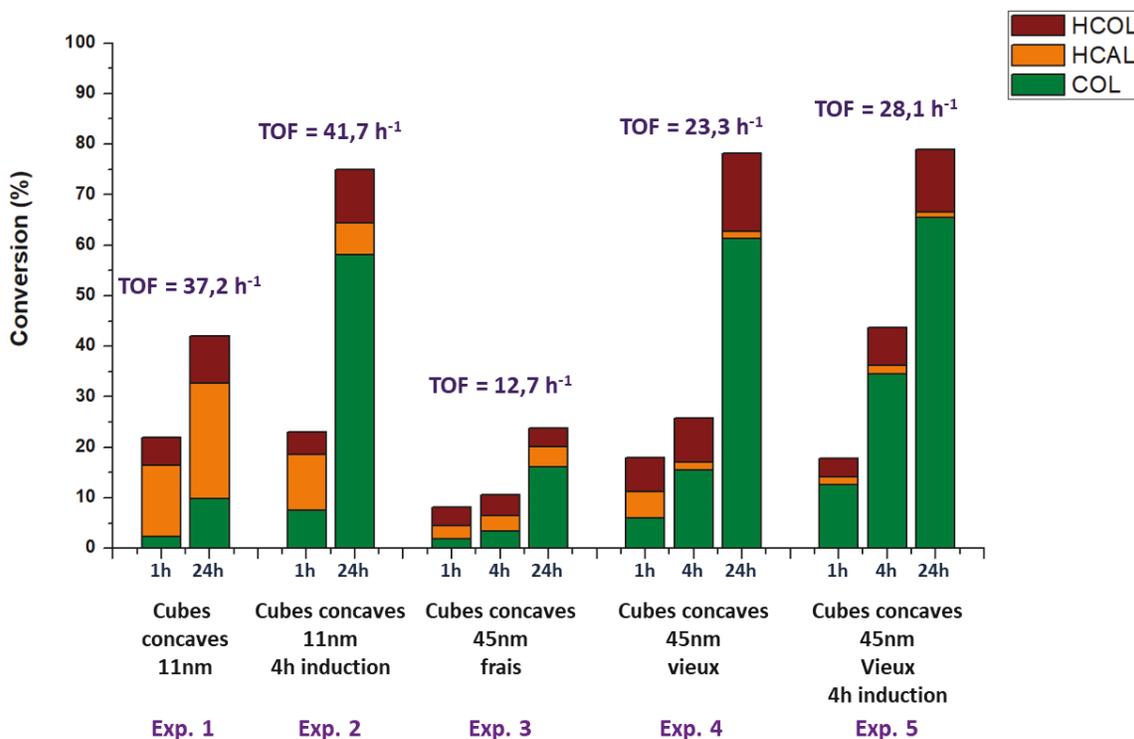


Figure 30 : Résultats catalytiques en utilisant les cubes concaves non-supportés. TOF à 1 h de réaction.

Lorsque l'on compare les sélectivités obtenues par les cubes concaves de tailles différentes (Exp. 1, 3 et 4), nous remarquons que l'échantillon contenant les petits cubes (Exp. 1) montre une sélectivité plus importante pour la formation de HCAL alors que les plus gros (Exp. 3 et 4) montrent peu de sélectivité à 1h mais la formation majoritaire de COL à 4 et 24h. La proportion plus importante d'atomes situés sur les angles et arêtes des petites particules peut être une raison de la forte sélectivité pour l'hydrogénation de la C=C. De plus le rapport Pt/L est plus faible dans le cas des cubes concaves de grande taille, indiquant une plus forte proportion de ligands à la surface de ces particules que dans le cas des petits cubes. Bien que la taille des particules soit inférieure dans l'expérience 1 que dans l'expérience 4, les activités sont dans une même gamme de valeurs ($TOF_{Exp. 1} = 37,2 \text{ h}^{-1}$ et $TOF_{Exp. 2} = 23,3 \text{ h}^{-1}$). La concavité des particules permettrait de conserver une grande surface exposée, donc un grand nombre de sites actifs, malgré l'augmentation très importante de la taille des particules. Des mesures de surface active par chimisorption (en utilisant le H_2 comme gaz pour la mesure) ou encore de surface totale présentée par les catalyseurs par physisorption (BET) permettraient de déterminer s'il y a une différence de surface entre les deux catalyseurs et ainsi de pouvoir évaluer correctement l'impact de la surface présentée ainsi que du rapport Pt/L sur les activités des catalyseurs. Il est également possible que les cubes de grandes tailles présentant de plus grandes facettes exposant l'orientation (110) que pour les petits cubes, ils soient plus actifs, même si leur surface est plus faible.

Les deux catalyseurs des expériences avec 4h d'induction, ayant subis 4h de catalyse supplémentaire, montrent une modification de la morphologie différente (Figure 29). Ceux de l'expérience 2 (les plus petits) sont les plus impactés par la période d'induction (Exp. 2, Fig. 31, encart (A) et (B)), les modifications sur les plus gros (Exp. 5, Fig. 31, encart (C) et (D)) sont moins visibles. Ceci est cohérent avec les observations faites après catalyse. Déjà après les 4h d'induction, donc lors de l'introduction du substrat, les cubes concaves de 11 nm (Exp. 2, Fig. 31, encart (A)) présentent une modification importante de la forme des nanoparticules et on retrouve peu de particules ayant conservé la forme du cube concave.

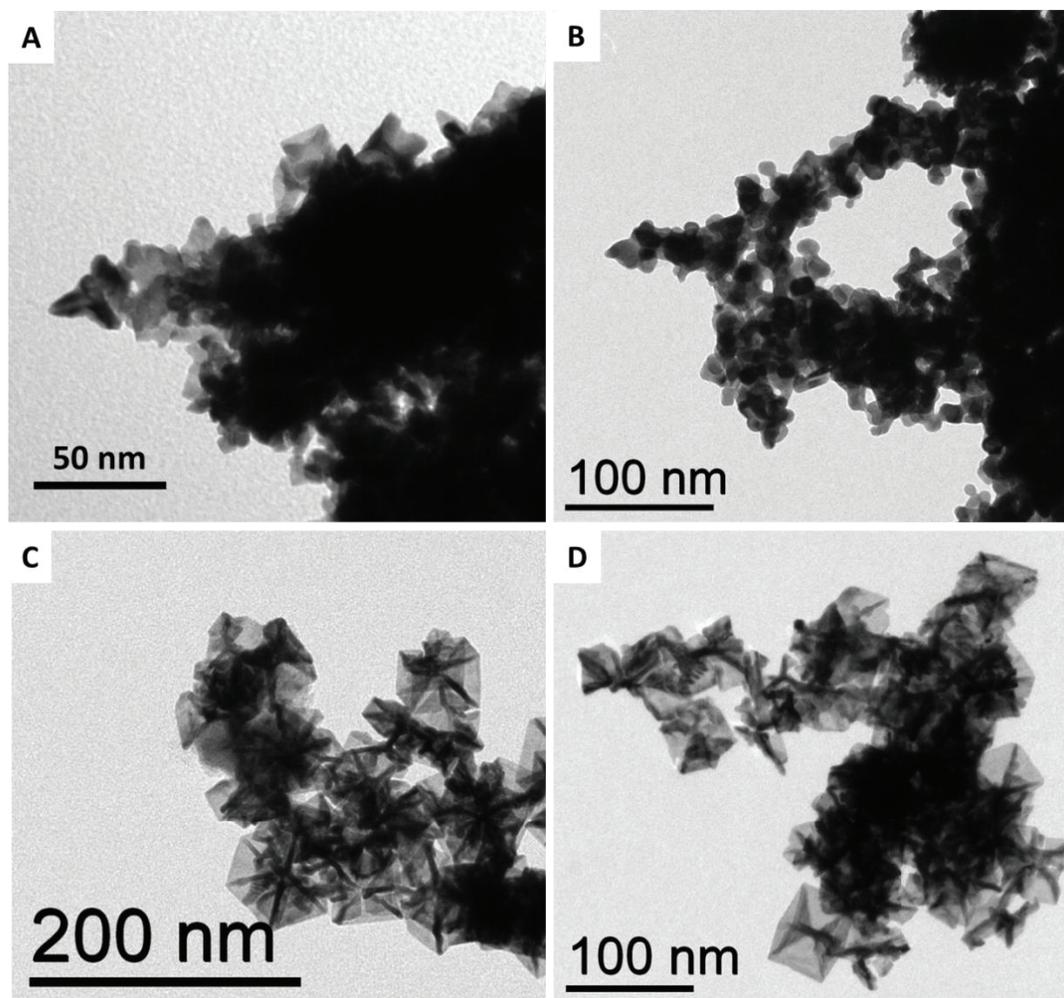


Figure 31 : Clichés MET des nanoparticules présentes en solution : (A) Exp. 2 lors de l'introduction du cinnamaldéhyde donc après les 4h d'induction, à t₀ ; (B) Exp. 2, après 24h de catalyse; (C) Exp. 5 lors de l'introduction du cinnamaldéhyde donc après les 4h d'induction, à t₀ ; (D) Exp. 5, après 24h de catalyse.

3.2.4.2. Cubes concaves supportés

3.2.4.2.1. Cubes concaves supportés sur silice

L'utilisation de particules supportées devrait nous permettre de limiter la diminution d'activité observée au cours de la réaction en réduisant le phénomène d'agrégation, comme on a pu le voir

précédemment. Deux échantillons de cubes concaves supportés avec des tailles moyennes de 20 et 28 nm sont utilisés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4 et la Figure 32. Nous observons en effet une augmentation importante de l'activité des catalyseurs, avec des TOF allant jusqu'à 83,2 h⁻¹ pour des cubes de 28 nm, alors que le meilleur TOF pour des cubes non supportés de 11 nm (Exp. 1) est de 37,2 h⁻¹ et ce dans les deux cas sans période d'induction. Il est en outre intéressant de noter que pour des tailles de cubes relativement similaires, l'échantillon qui contient le rapport Pt/ligand le plus faible (cube concaves de 28 nm, Exp. 7) correspond au catalyseur le plus stable (Fig. 25) et le plus actif (99,0% de conversion à 24h de réaction).

Tableau 4 : résultats catalytiques en utilisant les cubes concaves/silice

Exp	Morphologie (taille échantillon)	Rapport Pt/L	t (h) de catalyse	Conversion (%) TOF ^(d) (h ⁻¹)	Sélectivités (%)		
					COL	HCAL	HCOL
6 ^(a)	Cubes concaves/silice 20nm	1,4	1	28,0 - 43,4	18	67	15
			24	49,7 - 3,2	32	47	21
7 ^(b)	Cubes concaves/silice 28nm	0,5	1	51,9 - 83,2	58	20	22
			4	64,2 - 25,8	61	3	36
			24	99,0 - 6,6	47	0	53
8 ^(c)	Cubes concaves/silice 28nm 4h induction	0,5	1	42,9 - 68,7	84	6	10
			4	74,7 - 29,8	88	3	9
			24	78,1 - 5,2	79	2	19

Conditions : Pour toutes les expériences, la masse de Pt introduite est de 10 mg. (a) Dans ce cas, le pourcentage en platine dans le catalyseur est de 12,1% et celle de ligands de 8,9%. (b) Ici, le pourcentage en platine dans le catalyseur est de 5,9% et celle de ligands de 12,3%. (c) Pour cette expérience, le catalyseur est solubilisé dans l'isopropanol en présence du nonane puis activé sous 20 bar de H₂ pendant 4h (période d'induction). Le cinnamaldéhyde est ensuite ajouté après les 4h d'induction. (d) TOF à une heure de réaction.

Le maintien de la forme, même si cela nécessite une quantité importante de ligand (qui pourrait nuire à l'adsorption du CAL) est donc une condition nécessaire au maintien des performances. Cependant, il faut aussi prendre en compte que l'échantillon ayant le plus grand rapport Pt/ligand (Exp. 6) contient un pourcentage en Pt plus important (à 12% en Pt contre 6% pour les cubes concaves de 28 nm) induisant

une moins bonne répartition des nanoparticules sur le support, avec une potentielle agrégation (donc une activité plus faible) et un rapport Pt/L plus grand.

En ce qui concerne la sélectivité, une grande différence de comportement entre les deux échantillons est observée : les cubes concaves de 20 nm (Exp. 6) permettent la production d'une majorité de HCOL (67% à 1h et 47% à 24h), même si la sélectivité pour le COL augmente au cours du temps. Les cubes concaves de 28 nm (Exp. 7), quant à eux, impliquent la formation d'une majorité de COL (58%) à 1h de réaction, alors qu'à 24h de réaction, la proportion de COL commence à diminuer au profit de la formation de HCOL. Dans ce dernier cas, la formation du COL est favorisée mais, bien que l'hydrogénation de la C=C semble être plus lente (la quantité totale de HCOL + HCAL est inférieure à celle de COL pendant les quatre premières heures de réaction), on ne s'arrête pas à ce produit (une majorité de HCOL est observée à 24h). Nous l'avons vu, la coordination des ligands sur la surface impacte le mode d'adsorption du substrat à hydrogéner. Nous pensons donc qu'une concentration en ligands plus élevée en surface des cubes de Pt va favoriser un *packing* dense à la surface de la particule et ainsi diriger la coordination du cinnamaldéhyde sur la surface par la fonction C=O. Ainsi, l'échantillon contenant le plus faible rapport Pt/L (Exp. 7), présente une meilleure sélectivité pour la formation de l'alcool cinnamique.

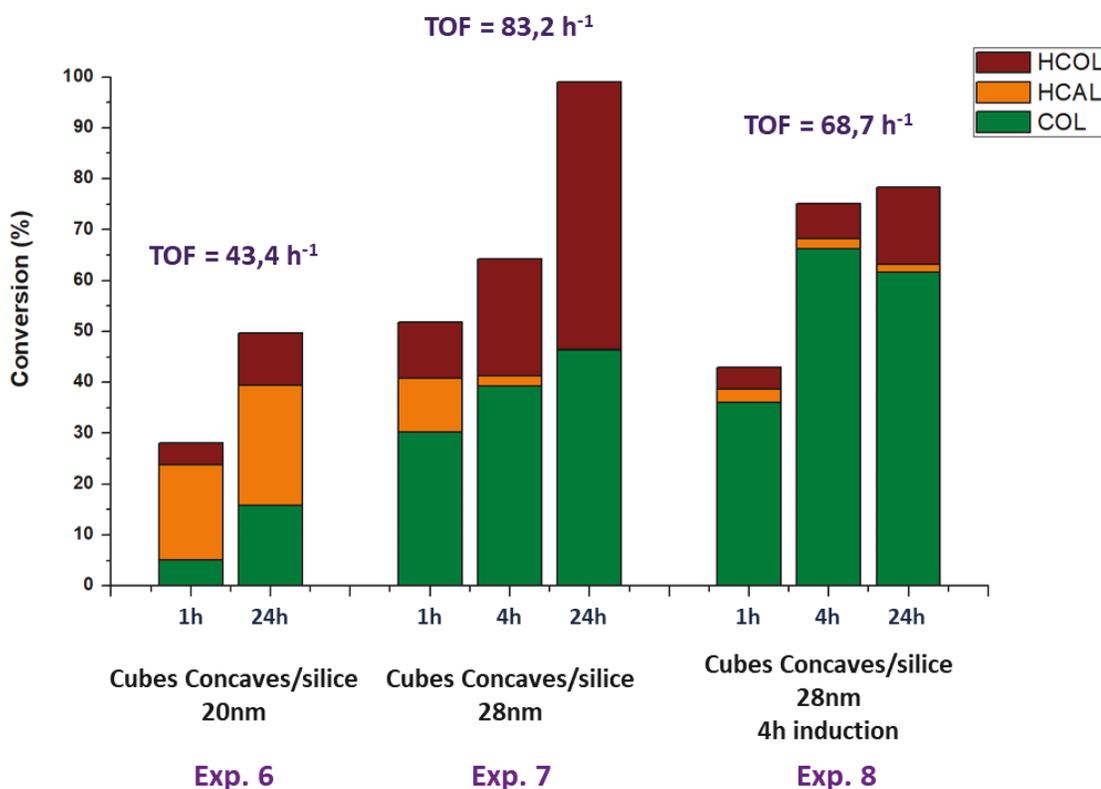


Figure 32 : résultats catalytiques en utilisant les cubes concaves/silice. TOF à 1 h de réaction.

Lorsque l'on attend 4h avant d'introduire le substrat (Exp. 8), on observe une activité similaire, bien que légèrement inférieure, à celle observée dans l'expérience 7. Cependant, une sélectivité accrue pour la formation de l'alcool cinnamique (88% de COL et 75% de conversion à 4h) est à noter, en accord avec une réduction de l'oxyde de platine.

L'observation MET des particules ayant subi la période d'induction (Exp. 8) après catalyse révèle peu de changements (Fig.33). Bien que les facettes (110) des particules soient légèrement détériorées, la morphologie est conservée.

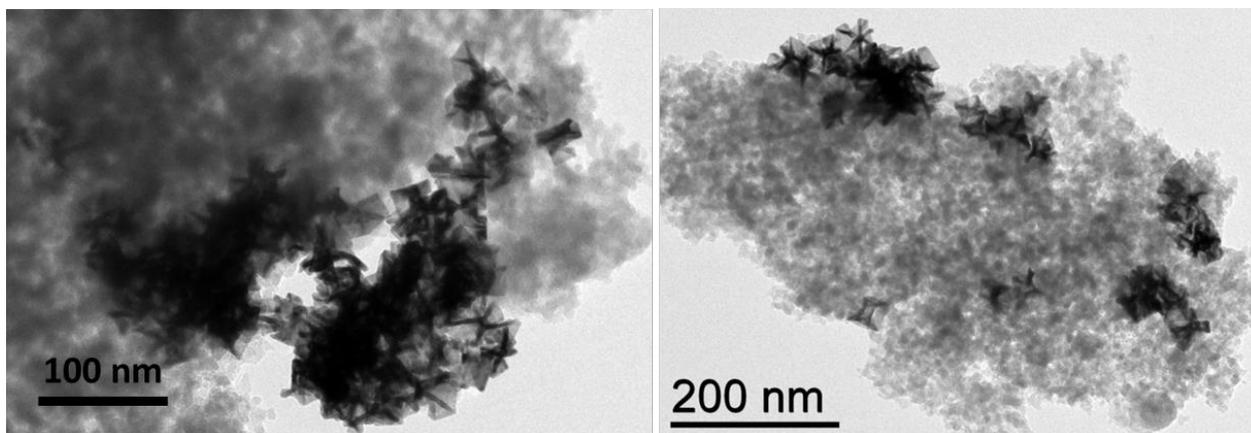


Figure 33 : Clichés MET des particules utilisées pour l'expérience 8 (*cubes concaves/silice 28 nm 4h induction*) après 24h de catalyse.

Nous allons maintenant aborder les résultats obtenus en utilisant les cubes concaves supportés sur FLG.

3.2.4.2.2. Cubes concaves supportés sur graphène

Deux échantillons présentant des tailles différentes ont été utilisés. Le premier, présente une forte hétérogénéité de forme et de taille, avec la présence de petites particules sphériques et cubiques en plus des cubes concaves, la moyenne de taille est de 8 nm. Le deuxième est plus homogène avec une taille de 50 nm. Nous avons utilisé l'échantillon dont les particules mesurent 50 nm pour étudier l'influence de la période d'induction, cependant par manque de matériau, nous avons dû diviser par deux la masse introduite.

Comme pour les échantillons supportés sur silice, les deux échantillons montrent une activité fortement augmentée en comparaison des activités des particules non supportées (Tableau 5 et Fig. 34). Comme attendu, l'échantillon présentant les particules les plus petites est le plus efficace (59% de conversion à 1h pour les *cubes concaves/FLG 8 nm*, Exp. 9 ; 34% à 1h pour les *cubes concaves/FLG 50 nm*, Exp. 10). Néanmoins, si l'on considère la différence de taille importante entre ces deux échantillons, il est possible ici aussi que les cubes de 50 nm, présentant de plus grandes facettes exposant l'orientation (110) que les petits cubes, soient plus actifs, même si leur surface est bien plus faible. Il est à noter que pour ces deux échantillons, le rapport Pt/L est similaire.

Nous avons vu sur les clichés MET (Fig. 26 et 27) que l'utilisation du FLG comme support permet d'éviter l'agrégation des particules au cours de la catalyse et de réduire le changement de la forme des cubes concaves. Ainsi, l'activité chute moins vite que dans le cas des particules non supportées : à 24h de catalyse

la conversion du cinnamaldéhyde est de 99% pour *cubes concaves/FLG 8 nm* (Exp. 9) et supérieure à 80% pour les *cubes concaves/FLG 50nm* (Exp. 10). A 1h, les deux échantillons présentent peu de sélectivité. L'évolution de la sélectivité est cependant différente pour les deux catalyseurs, on observe la production majoritaire de l'alcool hydrocinnamique (73,5% de HCOL à 24h) dans le cas des petites particules (Exp. 9) tandis que les *cubes concaves/FLG 50nm* sont plus sélectif pour l'hydrogénation de la C=O (53% de COL, 17% de HCOL et 30% de HCOL à 24h de réaction pour l'expérience 10).

Tableau 5 : résultats catalytiques en utilisant les cubes concaves/FLG.

Exp	Morphologie (taille échantillon)	Rapport Pt/L	t (h) de catalyse	Conversion (%) TOF ^(b) (h ⁻¹)	Sélectivités (%)		
					COL	HCOL	HCOL
9	<i>Cubes concaves/FLG 8nm</i>	2,0	1	58,4 - 90,5	43	35	22
			24	98,6 - 6,4	26	0	74
10	<i>Cubes concaves/FLG 50nm</i>	1,7	1	33,7 - 70,0	38	40	22
			4	53,9 - 25,2	45	32	23
			24	82,6 - 6,4	53	17	30
11^(a)	<i>Cubes concaves/FLG 50nm 4h induction [cata]/2</i>	1,7	1	53,5 - 208,9	83	5	12
			4	84,9 - 82,8	87	2	16
			24	92,5 - 15,0	67	1	32

Conditions : (a) Pour cette expérience, le catalyseur est solubilisé dans l'isopropanol en présence du nonane puis activé sous 20 bar de H₂ pendant 4h (période d'induction). Le cinnamaldéhyde est ensuite ajouté après les 4h d'induction. De plus, la masse de catalyseur est divisée par deux. (b) TOF à une heure de réaction.

Dans ce cas, l'activation du catalyseur induit un changement important de sélectivité et d'activité, comme dans le cas des particules supportées sur silice. Avec surprise, nous observons que les *cubes concaves/FLG 50 nm 4h induction* (Exp. 11) sont plus efficaces que les *cubes concaves/FLG 8 nm* (Exp. 9) : 65% de conversion à 1h pour les premiers contre 59% pour les deuxièmes. Et ce, bien que dans le cas de l'expérience 11 la concentration en catalyseur soit divisée par deux. De plus, la sélectivité pour la formation

de l'alcool insaturé est bien meilleure (82% de COL à 4h de réaction) et ce dès la première heure (82% de COL à 1h).

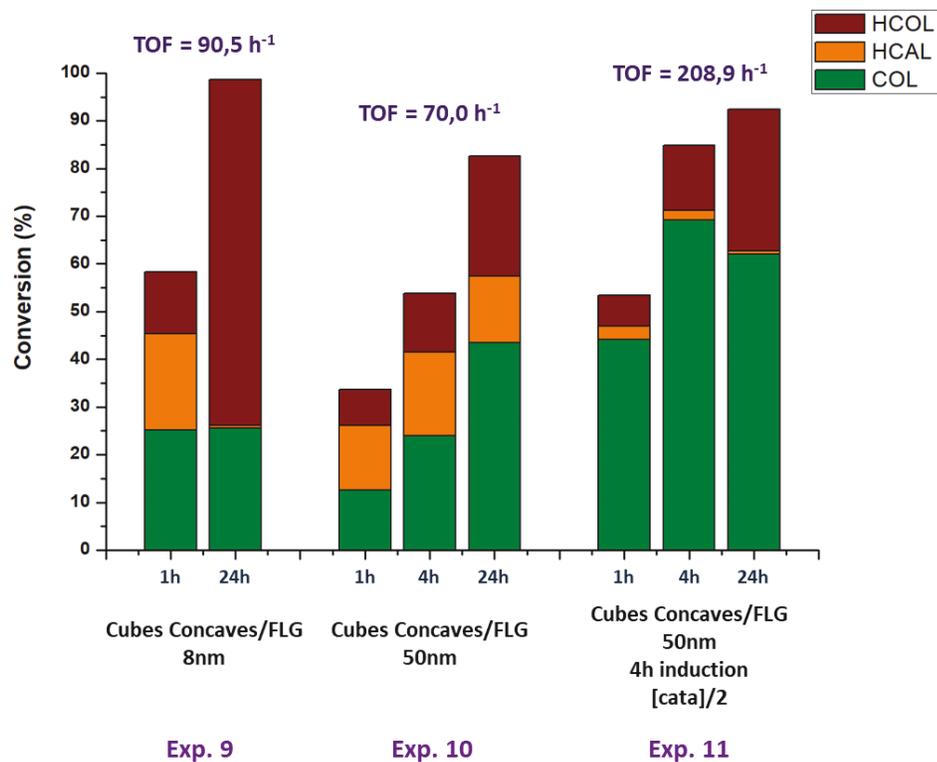


Figure 34 : résultats catalytiques en utilisant les cubes concaves/FLG. La troisième expérience est réalisée en utilisant une masse de catalyseur divisée par deux.

La morphologie des particules après catalyse (4h induction + 24h catalyse) est presque inchangée, lors de l'observation MET nous n'avons pas trouvé de particules fortement endommagées (Fig. 33). Ce dernier résultat est particulièrement encourageant.

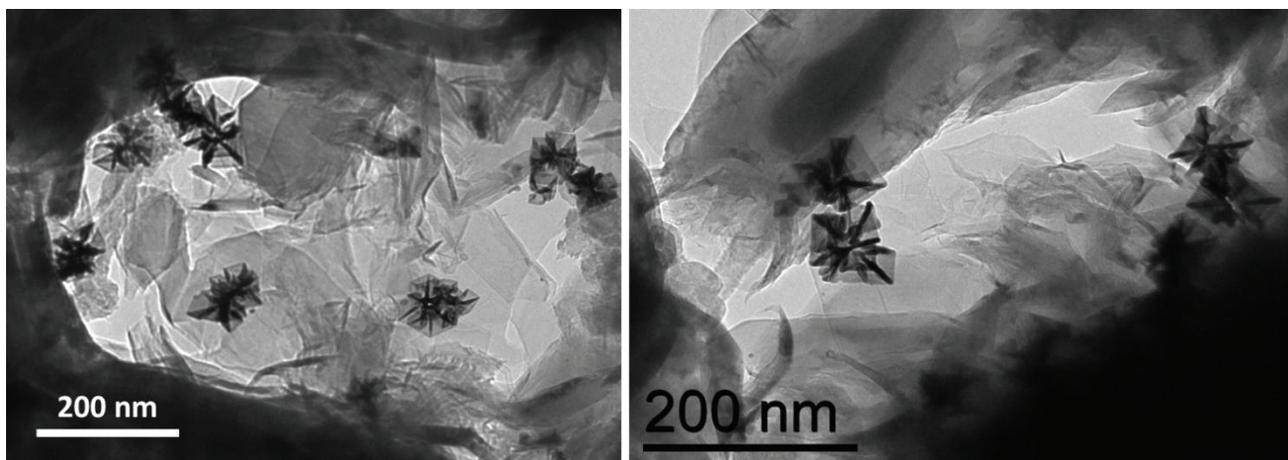


Figure 35 : Clichés MET des *cubes concaves/FLG 4h induction* (Exp. 11) après 24h de catalyse.

De l'ensemble des résultats obtenus avec les cubes concaves de différents diamètres, supportés ou non et présentant des rapports Pt/Ligand différents, nous avons essayé de tirer des relations structure performances (Fig. 36). Dans les six graphiques, le point correspondant aux *cubes concaves/silice 20 nm* (Exp. 6) est de couleur verte, nous ne prendrons pas en compte cet échantillon pour le reste de l'analyse à cause de la déviation par rapport aux autres échantillons (voir 3.2.4.2.1.). Il apparaît que la taille des objets est un paramètre à prendre en compte pour expliquer les différences d'activité (Fig. 36.A) : pour les deux séries de particules non supportées (points bleus) et supportées (points rouges), le TOF augmente légèrement et linéairement lorsque la taille diminue. Aucune tendance nette n'est à établir entre la taille des objets et la sélectivité (Fig. 36.B). Le rapport Pt/ligand semble être un élément déterminant pour la sélectivité en COL (Fig. 36.D) et de façon moins nette pour l'activité (Figure 36.C), pour laquelle il pourrait contribuer à un maintien de la forme. Plus ce rapport est faible, donc plus les particules sont riches en ligand, plus la sélectivité en COL augmente. Ceci apparaît être une tendance générale pour les cubes concaves : une concentration en ligands plus élevée en surface des cubes de Pt va favoriser un *packing* dense à la surface de la particule et ainsi diriger la coordination du cinnamaldéhyde sur la surface par la fonction C=O. Ceci est parfaitement cohérent avec ce que nous avons discuté dans la section 2.1.3.4. sur l'effet de l'état de surface des nanoparticules.

En ce qui concerne l'activité de ces catalyseurs, la meilleure corrélation intègre la taille des particules et le rapport Pt/L (Fig. 36.E). Un catalyseur actif et sélectif présentera donc de préférence une taille plutôt faible pour privilégier l'activité et une forte concentration en ligand pour d'une part orienter la sélectivité vers la formation de COL, mais également pour maintenir la morphologie des objets. Pour finir, le fait de supporter ce catalyseur permettra de limiter l'agrégation des cubes concaves et de maintenir les performances.

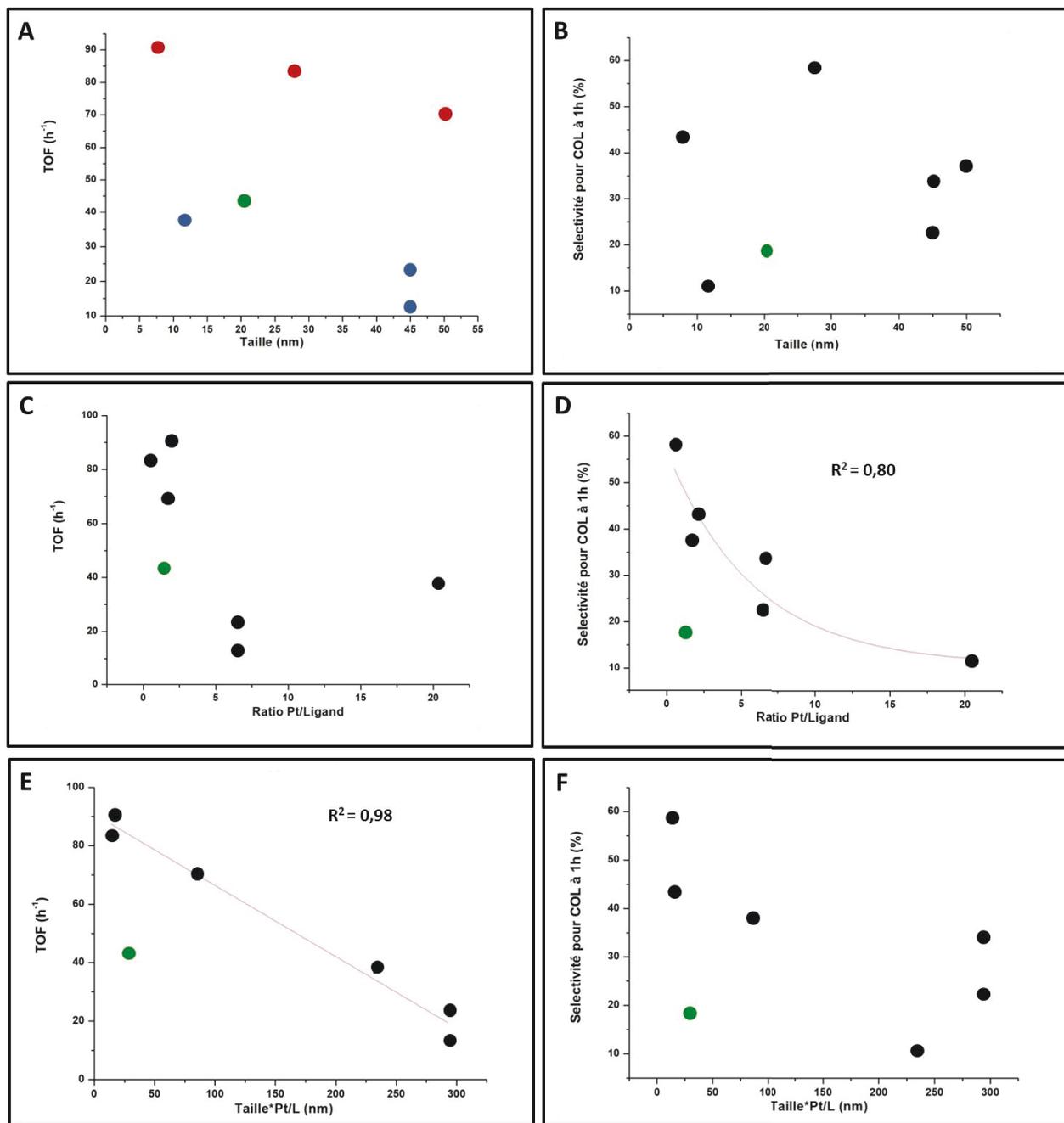


Figure 36 : Graphiques tracés pour tous les cubes concaves supportés ou non supportés donc des expériences 1, 3, 4, 6, 7, 9 et 10. Sur les six graphiques, le point en vert représente les valeurs obtenues avec l'échantillon de cubes concaves/silice 20 nm (Exp. 6), lorsqu'un fit est calculé les points verts ne sont pas pris en compte. (A) Tracé du TOF (h⁻¹) en fonction de la taille des nanoparticules (nm). Les points en bleu représentent les cubes concaves non supportés et ceux en rouge les particules supportées. (B) Tracé de la sélectivité pour COL à 1h de réaction (%) en fonction de la taille des nanoparticules (nm). (C) Tracé du TOF (h⁻¹) en fonction du rapport Pt/Ligands. (D) Tracé de la sélectivité pour COL à 1h de réaction (%) en fonction du rapport Pt/Ligands. (E) Tracé du TOF (h⁻¹) en fonction du produit de la taille des nanoparticules (nm) par le rapport Pt/Ligands. (F) Tracé la sélectivité pour COL à 1h de réaction (%) en fonction du produit de la taille des nanoparticules (nm) par le rapport Pt/Ligands.

Il s'agit-là néanmoins de tendances générales, qui n'intègrent pas deux éléments importants :

- il y a, pour les gros cubes, de plus grandes facettes exposant l'orientation (110) que pour les petits cubes. Et, proportionnellement, il y aura plus d'atomes réactifs, situés sur les angles et arrêtes, dans un échantillon de petits cubes que dans un échantillon de gros cubes.
- L'effet du support n'est ici pas pris en compte. Par exemple, dans le cas de l'utilisation du FLG, un effet géométrique (orientation du cinnamaldéhyde par adsorption sur le support via un empilement π) mais également un effet électronique (apport de densité électronique au catalyseur) peuvent aussi jouer un rôle sur la sélectivité.

Nous avons sélectionné le meilleur catalyseur (Exp. 11, *cubes concaves sur FLG 50 nm avec [cata]/2*) pour effectuer des essais de recyclage.

3.2.4.2.3. Recyclage des cubes concaves supportés sur graphène

Nous avons sélectionné notre meilleur catalyseur (Exp. 11, *p. 137*) pour effectuer des essais de recyclage permettant d'évaluer sa stabilité. Après le premier essai (Exp. 11) nous avons récupéré le catalyseur par centrifugation puis nous l'avons réemployé successivement pour quatre recyclages. Les résultats de ces essais sont présentés en Fig. 37 ainsi que dans le Tableau 6.

Tout d'abord, nous allons analyser l'évolution de la sélectivité. Nous remarquons que dès l'expérience 11, donc avant les recyclages, la période d'induction de 4h permet d'atteindre dès 1h de réaction de très bonnes sélectivités pour la formation de l'alcool insaturé (83% de COL à 1h) et ce jusqu'à la fin puisqu'au 4^{ème} recyclage, 78% de COL sont produit à 1h et 84% de COL à 24h. En ce qui concerne l'activité, traduite par le TOF à une heure de réaction, elle augmente sensiblement dès le premier recyclage (TOF de 503 h⁻¹), puis diminue jusqu'au 4^{ème}, où le TOF est de 245 h⁻¹, tout en restant néanmoins supérieure à celle du premier essai (TOF = 208.9 h⁻¹). La récupération du catalyseur entre chaque expérience n'est pas totale, on voit donc la quantité de catalyseur, et donc sa concentration, diminuer. L'augmentation d'activité déjà dans l'expérience 11 où la concentration en catalyseur a été divisée par deux par rapport à l'expérience 10 montre une limitation possible du transfert de masse dans le milieu lors de la réaction de catalyse, les sites actifs à la surface du catalyseur ne seraient donc pas tous accessibles par le substrat au cours de la réaction ne traduisant pas les capacités réelles du catalyseur. Il est donc possible que lors du premier recyclage, la quantité de catalyseur soit optimale pour permettre une activité maximale. La diminution de l'activité observée lors des recyclages suivants (à partir du deuxième) pourrait être expliquée par une perte progressive de surface active par diffusion du Pt en surface des nanoparticules pour former des morphologies sphériques. En effet, lorsque l'on examine la morphologie des nanoparticules après les quatre recyclages (Fig. 38), nous voyons des cubes concaves qui semblent légèrement impactés par la réaction de catalyse, tandis que d'autres le sont beaucoup plus. Au vu des résultats précédents, il est légitime de penser que les plus impactés sont les petits cubes concaves tandis que les gros cubes concaves semblent plus résistants sous les conditions de catalyse.

Tableau 6 : résultats catalytiques des recyclages en utilisant les cubes concaves/FLG 50nm [cata/2].

Exp	Morphologie (taille échantillon)	Rapport Pt/L	t (h) de catalyse	Conversion (%) TOF ^(b) (h ⁻¹)	Sélectivités (%)		
					COL	HCAL	HCOL
11	<i>Cubes concaves/FLG 50nm 4h induction [cata]/2</i>	1,7	1	53,5 - 208,9	83	5	12
			4	84,9 - 82,8	87	2	16
			24	92,5 - 15,0	67	1	32
	<i>Recyclage 1</i>		1	95,4 – 502,8	88	1	11
			4	99,5 – 131,2	78	2	20
			24	100 – 22,0	58	0	42
	<i>Recyclage 2</i>		1	82,8 – 486,4	86	3	11
			4	99,5 - 146	85	1	14
			24	100 – 24,5	64	0	36
	<i>Recyclage 3</i>		1	48,7 – 345,6	81	9	10
			4	78,0 – 138,2	82	6	12
			24	100 – 29,5	70	1	29
	<i>Recyclage 4</i>		1	21,4 – 245,3	78	14	8
			4	55,6 – 159,6	78	10	12
			24	99,7 – 47,7	84	1	14

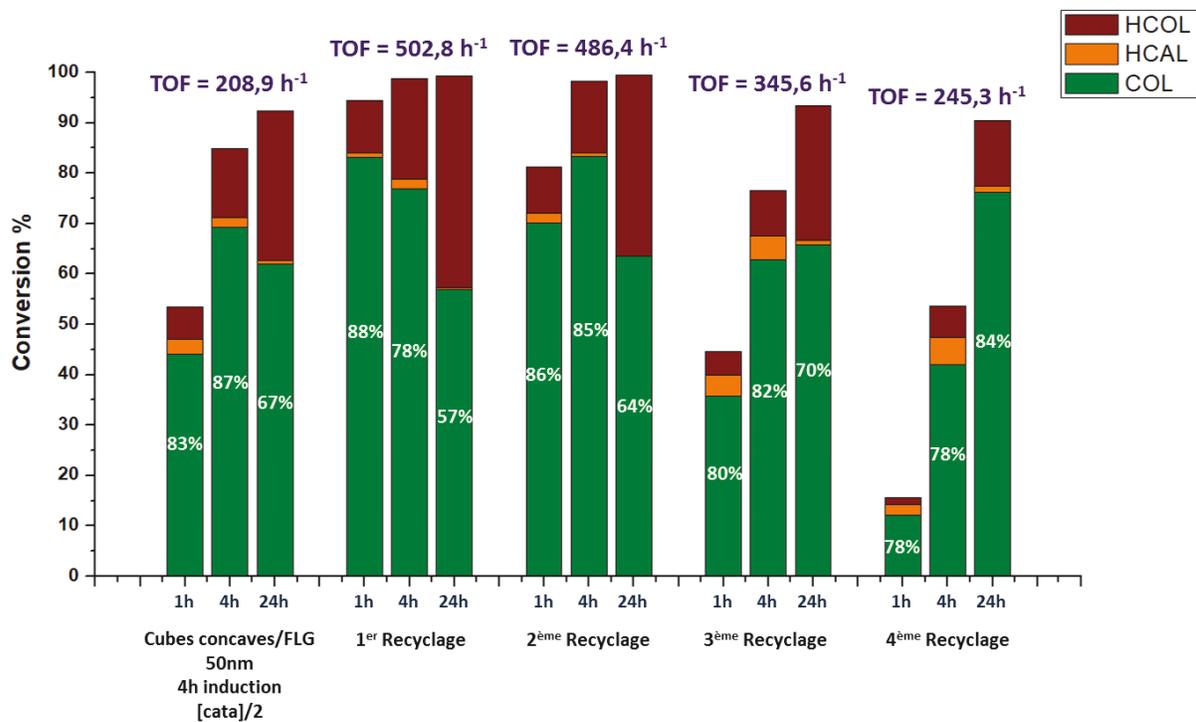


Figure 37 : résultats catalytiques des recyclages en utilisant les cubes concaves sur FLG 50 nm avec [cata]/2.

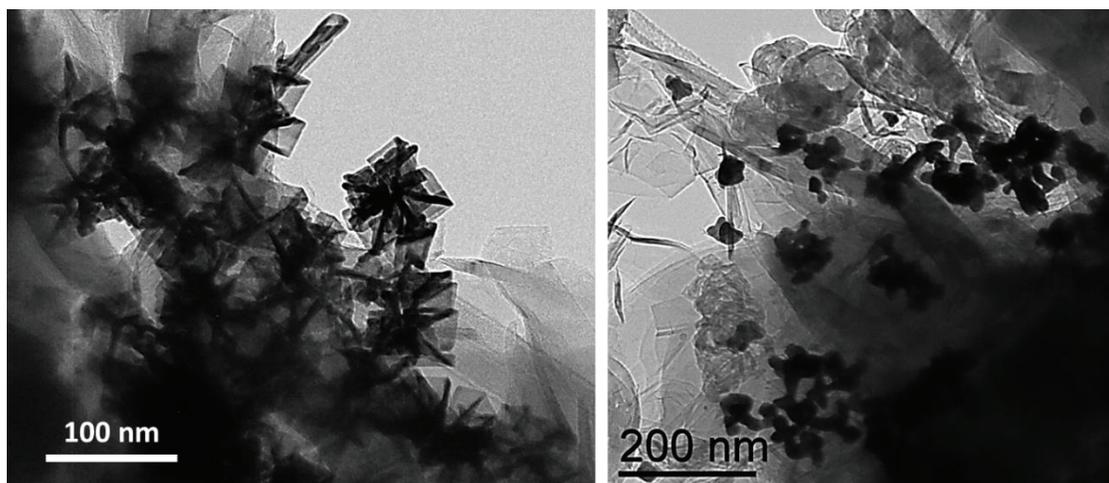


Figure 38 : Clichés MET des *cubes concaves/FLG 50nm 4h induction* après le 4^{ème} recyclage.

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus avec des morphologies différentes. Nous commencerons par les multipodes non supportés et supportés.

3.2.4.3. Multipodes non supportés et supportés

Les résultats sont présentés dans le Tableau 7 et la Figure 39.

Tableau 7 : résultats catalytiques en utilisant les multipodes, multipodes/silice et multipodes/FLG.

Exp	Morphologie (taille échantillon)	Rapport Pt/L	t (h) de catalyse	Conversion (%) TOF ^(a) (h ⁻¹)	Sélectivités (%)		
					COL	HCAL	HCOL
12	<i>Multipodes</i>	41,1	1	30,8 - 49,9	17	59	24
			24	59,8 - 4,0	36	45	19
13	<i>Multipodes/silice</i>	1,1	1	20,4 - 38,9	24	64	12
			24	43,1 - 3,4	45	39	16
14	<i>Multipodes/FLG</i>	2,5	1	13,2 - 26,4	37	48	15
			24	50,2 - 4,2	53	30	17

(a) TOF à une heure de réaction.

L'activité des multipodes non supportés (Exp. 12) est supérieure (31% de conversion à 1h) à celle des cubes concaves non supportés (22% à 1h pour les *Cubes concaves 11 nm* Expérience 1 ou encore 18% pour les *Cubes concaves 45 nm* Expérience 4). Cependant, une diminution de l'activité au cours de la réaction est à noter : à 24h la conversion atteint les 60%. L'utilisation de support est ici au détriment de l'activité. Les deux échantillons de multipodes supportés montrent une faible activité, que ce soit à 1h ou à 24h, la conversion est plus faible que dans le cas des multipodes non supportés. Ces résultats sont cohérents avec le fait que les multipodes non supportés ont moins tendance à l'agrégation durant la catalyse que les cubes. Les longues branches des multipodes semblent empêcher la coalescence, laissant les sites actifs plus accessibles que dans le cas des cubes concaves (Fig. 22). La formation des trois produits majoritaires est observée dans les trois expériences présentées. A 1h, les *multipodes* (Exp. 12) et *multipodes/silice* (Exp. 13) permettent la formation d'une majorité de HCAL (59% pour les *multipodes* et 64% pour les *multipodes/silice*). L'échantillon *multipodes/FLG* (Exp. 14) est moins sélectif pour l'hydrogénation de la C=C à 1h de réaction. Dans les trois cas, la proportion de COL augmente au cours de la réaction. La faible proportion de ligands dans l'échantillon de multipodes (rapport Pt/L de 41,1) peut être une raison supplémentaire pour la faible sélectivité observée pour le COL.

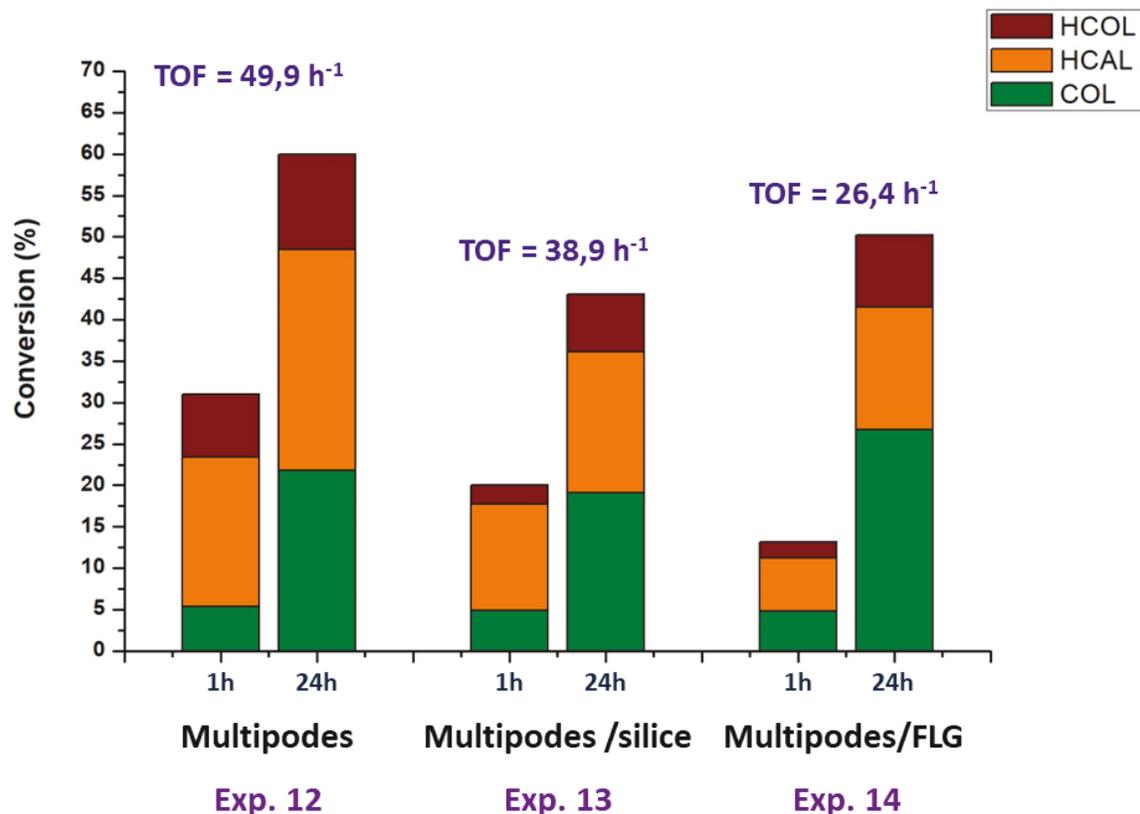


Figure 39 : résultats catalytiques en utilisant les multipodes (Exp. 12), multipodes/silice (Exp. 13) et multipodes/FLG (Exp. 14).

Les multipodes, qu'ils soient supportés ou non, montrent une activité modérée et peu de sélectivité. Nous finirons par la présentation des activités et sélectivités exhibées par les cubes.

3.2.4.4. Cubes

L'utilisation des cubes simples non supportés a été une de nos premières idées pour avoir une base de comparaison vis-à-vis des cubes concaves. Les cubes ayant pour réseau cristallin *cfc*, ils doivent exposer uniquement des facettes de basse énergie (001). Il faut néanmoins noter que suivant la taille, la proportion d'atomes situés aux angles et aux sommets peut devenir non négligeable par rapport à celle des atomes situés sur les facettes, ne nous permettant pas d'évaluer correctement l'activité des facettes (001) des cubes. Ici la taille est de 6,1 nm. Nous avons calculé approximativement le nombre d'atomes en surface d'une nanoparticule cubique de 6 nm de côté, ainsi que le nombre d'atomes présents sur les arêtes (voir en annexes) : rapport atomes des arêtes/atomes de surface $\approx 6,2\%$. Même si les atomes présents sur les arêtes sont plus réactifs, ce calcul montre que la proportion n'est pas très importante à cette taille. De

plus on s'attend à ce que les arêtes des cubes soient légèrement tronquées donc composées de plus d'atomes que prévus mais ayant une énergie plus basse. Les résultats sont présentés sur le Tableau 8 ainsi que sur la Figure 40.

Tableau 8 : résultats catalytiques en utilisant les cubes.

Exp	Morphologie (taille échantillon)	Rapport Pt/L	t (h) de catalyse	Conversion (%) TOF ^(a) (h ⁻¹)	Sélectivités (%)		
					COL	HCAL	HCOL
15	<i>Cubes 6,1 nm frais</i>	7,3	1	9,6 - 18,3	6	65	29
			24	15,5 - 1,2	37	45	18
16	<i>Cubes 6,1 nm vieux</i>	7,3	1	6,9 - 13,9	32	42	27
			24	14,9 - 1,3	44	34	22

(a) TOF à une heure de réaction.

Nous observons encore une évolution de la sélectivité, favorisant la formation de COL, ainsi qu'une forte diminution de l'activité au cours du temps. Une agrégation entre les cubes peut former une structure compacte, composée de nanoparticules, où les réactifs ne peuvent plus accéder aux sites actifs à l'intérieur de ces agglomérats, induisant la faible activité observée.

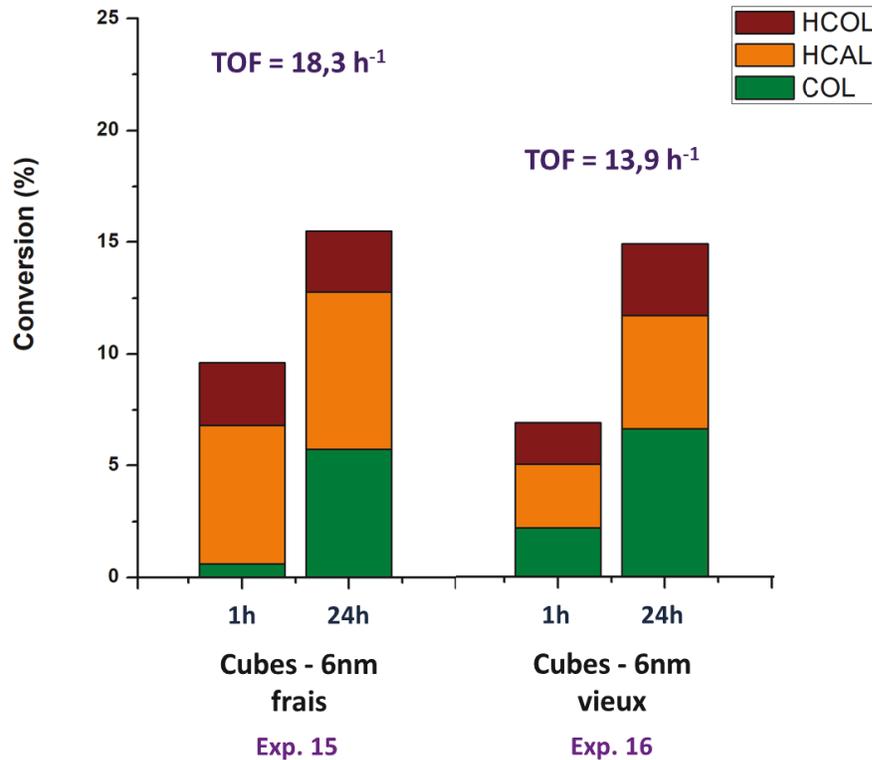


Figure 40 : résultats catalytiques en utilisant les cubes 6nm. Expérience 15 avec des cubes frais. Expérience 16 avec cubes vieux, deux mois après l'expérience précédente.

Ici il est intéressant de discuter de la reproductibilité des résultats. En effet, la réaction a été effectuée avec le même lot de catalyseur dans les deux cas mais, comme dans le cas des cubes concaves, à deux mois d'intervalle. La masse de platine introduite est sensiblement la même dans les deux cas. Or, on remarque une différence : la formation majoritaire de HCOL dans un cas (Exp. 15), lors de la première utilisation du catalyseur alors que dans l'autre (Exp. 16) on observe peu de sélectivité, les trois produits sont formés en quantités presque identiques.

Enfin, nous pouvons remarquer que les cubes réguliers de 6 nm (TOF = 18,3 h⁻¹, Exp. 15) sont globalement moins actifs que les cubes concaves de diamètre de 11 nm (TOF = 37,2 h⁻¹, Exp. 1). Ceci irait dans le sens d'une activité supérieure des facettes de haute énergie (110) par rapport aux facettes (001). La sélectivité en COL supérieure obtenue avec les cubes réguliers de 6 nm (37 % de COL formé à 1h, Exp. 15) par rapport à celle des cubes concaves de diamètre de 11 nm (23 % de COL formé à 1h, Exp. 1), peut être liée au fait que le rapport Pt/L est bien plus faible dans le premier cas (7,3 versus 20,3).

3.2.4.5. Récapitulatif et discussion

Nous allons maintenant discuter des effets apportés par les paramètres considérés. Le récapitulatif des résultats (activité et sélectivité pour le COL) pour chaque paramètre est présenté sur le Tableau 9.

Tableau 9 : Récapitulatif de tous les résultats catalytiques.

Exp	Morphologie (taille échantillon)	Pt/L	Conversion (%) - TOF (h ⁻¹) ^(a)		Sélectivités (%) pour COL	
			1h	24h	1h	24h
1	<i>Cubes concaves 11nm</i>	20,3	22,2 - 37,2	42,0	11	23
2	<i>Cubes concaves 11nm+ 4h induction</i>	20,3	23,1 - 41,7	74,9	33	78
3	<i>Cubes concaves 45nm - frais</i>	6,5	8,1 - 12,7	23,7	22	68
4	<i>Cubes concaves 45nm - vieux</i>	6,5	18,0 - 23,3	78,1	33	78
5	<i>Cubes concaves 45nm - vieux 4h induction</i>	6,5	17,8 - 28,1	79,0	71	83
6	<i>Cubes concaves/silice 20nm</i>	1,4	28,0 - 43,4	49,7	18	32
7	<i>Cubes concaves/silice 28nm</i>	0,5	51,9 - 83,2	99,0	58	47
8	<i>Cubes concaves/silice 28nm + 4h induction</i>	0,5	42,9 - 68,7	78,1	84	79
9	<i>Cubes concaves/FLG 8nm</i>	2,0	58,4 - 90,5	98,6	43	26
10	<i>Cubes concaves/FLG 50nm</i>	1,7	33,7 - 70,0	82,6	38	53
11	<i>Cubes concaves/FLG 50nm + 4h induction [cata]/2</i>	1,7	53,5 - 208,9	92,5	83	67
12	<i>Multipodes</i>	41,1	30,8 - 49,9	59,8	17	36
13	<i>Multipodes/silice</i>	1,1	20,4 - 38,9	43,1	24	45
14	<i>Multipodes/FLG</i>	2,5	13,2% - 26,4	50,2	37	53
15	<i>Cubes 6,1 nm – frais</i>	7,3	9,6 - 18,3	15,5	6	37
16	<i>Cubes 6,1 nm – vieux</i>	7,3	6,9 - 13,9	14,9	32	44

(a) TOF à une heure de réaction.

Nous avons employé deux tailles de cubes concaves exposant des facettes (110), des multipodes exposant un mélange de facettes (001) et (111), ainsi que des cubes réguliers exposant uniquement des facettes (001). Au début de la réaction (1h), les petits cubes concaves (11 nm), les multipodes et les cubes réguliers permettent la formation d'une majorité de HCAL, alors que les gros cubes concaves (45 nm) sont moins sélectifs. On voit ici que plus les particules sont petites, plus elles sont sélectives pour l'hydrogénation de la C=C, ce qui semble confirmer les observations rapportées dans la littérature quant à l'augmentation de la sélectivité pour l'hydrogénation de la C=O avec l'augmentation de taille [17,33]. Cependant, c'est la surface (111) qui en grossissant est censée contribuer à cette amélioration de sélectivité (en déstabilisant l'adsorption de la liaison C=C). Dans notre cas, ce sont les surfaces (110) qui, en grandissant, permettent de former une proportion plus importante de COL (11% de COL à 1h pour l'expérience 1, avec les *cubes concaves 11 nm*, contre 33% de COL pour l'expérience 4, avec les *cubes concaves 45 nm vieux*). Il semble que la proportion d'atomes sous-coordinés, plus importante pour de petites particules, joue un rôle sur la sélectivité. La sélectivité plus importante pour la formation de HCAL montrée par les multipodes est peut être liée à ce paramètre : les bras des multipodes sont composés de nombreuses arrêtes et angles donc d'une forte proportion d'atomes sous coordonnés. Il est ici difficile d'attribuer des tendances d'activités et de sélectivité par type de facettes exposées, bien que les facettes (110) semblent plus sélectives pour le COL que les (111) et (100).

Nous avons également vu que le rapport Pt/Ligand était un paramètre important à intégrer, au moins pour une géométrie donnée (cas des cubes concaves). Le changement de géométrie et donc de facettes exposées vient compliquer les corrélations structures/performances et le rapport Pt/L ne devient plus le seul paramètre à intégrer. Comme on le voit sur la Figure 41 qui intègre l'ensemble des résultats obtenus, toutes géométries confondues, les corrélations sont clairement moins bonnes que pour une géométrie donnée.

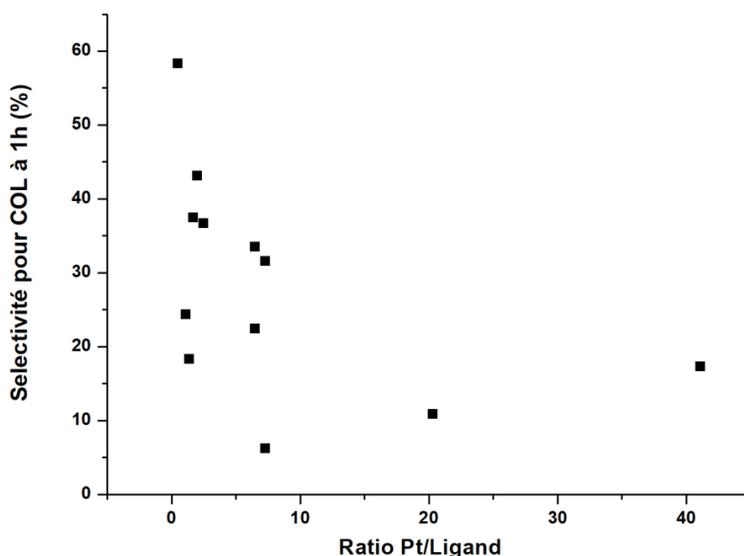


Figure 41 : Tracé des valeurs de sélectivités obtenues pour tous les échantillons présenté dans ce chapitre en fonction du rapport Pt/Ligand des échantillons.

La taille des particules et le rapport Pt/L ont un effet sur le maintien de la forme au cours de la réaction : la morphologie des cubes concaves les plus petits est beaucoup plus impactée par la réaction de catalyse que celle des gros.

Dans tous les cas, on observe une évolution de la sélectivité au cours de la réaction. Pour presque toutes les morphologies, on favorise la formation de l'alcool insaturé après un certain temps. Les observations MET des échantillons après catalyse montrent la disparition des facettes et des angles sur la surface des particules, formant une structure arrondie. Si l'on suit l'argument à propos de la taille évoqué ci-dessus, la formation de surfaces arrondies doit permettre une hydrogénation facilitée de la C=C, or il semble que ce soit le contraire qui se soit produit. L'évolution de la sélectivité peut aussi être due à la réduction de l'oxyde de platine en surface de la nanoparticule ; cependant, nous observons cette évolution tout au long de la réaction, et pas seulement sur les premières heures.

La faible reproductibilité des résultats pour un même échantillon, surtout concernant l'activité (les sélectivités sont plus proches entre deux expériences), montre une forte hétérogénéité dans un même lot de ce type de nanoparticules et un vieillissement des catalyseurs au cours du temps. Il s'agit là d'un aspect de la nanocatalyse qui est rarement discuté dans la littérature qu'il serait important de confirmer et d'étudier plus en détail.

La diminution d'activité observée semble être, en grande partie, due à une forte agrégation des particules durant la catalyse. L'utilisation de supports permet de s'affranchir de cette agrégation et montre pour tous les échantillons de cubes concaves supportés une meilleure activité et une conversion presque totale à 24h de réaction. La diminution d'atomes sous coordonnés (par dissolution ou diffusion, venant combler les défauts et réduire la surface active du catalyseur) peut être aussi responsable de la baisse d'activité observée. Enfin, ici aussi le rapport Pt/L est un paramètre déterminant.

Les expériences avec induction sont ambiguës : à la fois l'impact sur la sélectivité est toujours très important mais le changement de morphologie des nanoparticules observé en MET n'est pas identique pour tous les échantillons. Cet argument est en faveur de la réduction de l'oxyde de platine en surface des particules dans les premières heures de la réaction, cependant on ne peut exclure un impact de l'évolution de la morphologie, les clichés MET étant peu représentatifs de la totalité de l'échantillon. De plus, la forte activité observée sur la première heure ne supporte pas cet argument, en effet si c'est les oxydes qui sont très actifs, on devrait voir une activité moins forte lors des expériences avec induction. Il semble que ce soit l'interaction du substrat avec le catalyseur, dans les conditions de catalyse, qui mène à cette baisse d'activité.

Pour conclure, nous remarquons que l'utilisation d'une morphologie de type cubes concave dans une réaction d'hydrogénation n'est pas très adaptée : un catalyseur commercial doit présenter une forte stabilité au cours du temps. Dans notre cas, on observe une forte évolution de la forme au cours de la catalyse. L'utilisation de supports permet néanmoins de mieux stabiliser les particules en empêchant l'agrégation mais aussi en limitant le changement de forme. C'est en particulier le cas des cubes concaves de gros diamètre, présentant un rapport Pt/L de 1,7 déposés sur FLG qui ont permis d'obtenir des TOF élevés (209 h^{-1}) avec une sélectivité élevée en COL (82%).

L'évolution de la sélectivité et de l'activité au cours de la réaction semble être corrélée avec l'évolution de la forme des particules, cependant d'autres paramètres peuvent aussi intervenir, comme l'état de surface ou la taille, rendant complexe l'analyse de ce genre de systèmes.

Les résultats obtenus avec notre meilleur catalyseur (Exp. 11, *cubes concaves/FLG 50 nm 4h induction*) sont similaires aux meilleurs résultats obtenus dans la littérature pour des nanoparticules de Pt sphériques de 4,4 nm immobilisées sur graphène [50], où à 4h de réaction 92% de CAL est converti (85% dans notre cas), le TOF à 4 h de réaction est de 193 h⁻¹ (83 h⁻¹ dans notre cas) en produisant 88% de COL (82% dans notre cas). La différence d'activité vient probablement de la différence de taille des particules. De plus les conditions réactionnelles ne sont pas strictement identiques, il est donc difficile de comparer les activités des catalyseurs. Dans un autre article récent [33], des nanoparticules sphériques de Pt de 10,3 nm immobilisées sur silice donnent accès à des TOF élevés de 850h⁻¹ (calculé à 1h de réaction) où, à 7h de réaction, 53% de CAL est converti en produisant 93% de COL. Ici encore, les conditions réactionnelles très différentes ne permettent pas une comparaison précise mais donnent une idée des performances de nos catalyseurs.

Les tests préliminaires de recyclage en utilisant notre meilleur catalyseur (Exp. 11, *cubes concaves/FLG 50 nm 4h induction*) montrent des résultats très prometteurs car des TOF de 503 h⁻¹ (1^{er} recyclage) et de 486 h⁻¹ (2nd recyclage) ont pu être obtenus avec des sélectivités en COL élevées : 88% de COL à 95,4% de conversion à 1h pour le premier recyclage et 86% de COL produit à 82,8% de conversion à 1h pour le second recyclage. Or la perte d'activité peut être corrélée avec la diminution de concentration en catalyseur (pouvant être vue comme une augmentation du rapport substrat/catalyseur) devant induire une conversion plus lente du substrat.

4- Conclusion et perspectives

En conclusion de ce chapitre, nous avons vu dans une première partie l'immobilisation de deux morphologies d'intérêt, produites au premier chapitre, sur deux supports : la silice et le graphène. La méthode de chimie colloïdale est très adaptée pour produire des catalyseurs avec un fort contrôle sur tous les paramètres (taille, forme, état de surface des nanoparticules), pour différents types de supports (silice et supports carbonés). Le FLG semble être un meilleur support pour ce type de particules (avec une morphologie bien définie), permettant une répartition homogène sur tout le support, principalement concernant l'immobilisation des cubes concaves. Il est important de noter que les conditions de synthèse en l'absence de support ne conviennent pas à une synthèse *in-situ* en présence du support. Le rapport métal/ligand doit être adapté en intégrant une possible adsorption compétitive sur le support. De plus la nucléation hétérogène sur des supports présentant de nombreux défauts et donc des sites de nucléations différents, conduit à des nano-objets moins réguliers que ceux qui sont formés en solutions par nucléation homogène. De fait, il apparaît que la phrase de Finke citée plus haut : "*Hence, an important goal in modern heterogeneous catalysis is to transfer the synthetic and mechanistic insights, from the modern revolution in nanoparticle synthesis and mechanistic study in solution, to the synthesis of solid-supported-nanoparticle heterogeneous catalysts*", sur le transfert des résultats obtenus pour les synthèses en

solution/nucléation homogène, à des synthèses en *solution/nucléation hétérogène sur support* est relativement optimiste. En effet la chimie de surface des supports considérés doit être intégrée dans la démarche, et c'est elle qui pourrait être l'étape clé à contrôler.

L'étude de nanoparticules de morphologies contrôlées en catalyse n'est pas triviale : la stabilité des structures est un paramètre important si l'on veut discuter de l'influence de la forme des particules. De plus, la complexité de ces systèmes est un frein pour la rationalisation des paramètres clefs influençant l'activité et la sélectivité dans une réaction donnée. Ainsi il semble que le rapport Pt/Ligand, la taille, l'état de surface, la forme ainsi que l'utilisation d'un support jouent un rôle dans la réaction, cependant il est difficile de les décorréler.

Une caractérisation approfondie des facettes arrondies produites après catalyse permettrait de mieux comprendre la relation entre la sélectivité dans la réaction de catalyse et l'orientation cristallographique des facettes en surface d'une nanoparticule.

Pour la production de la prochaine génération de nanocatalyseurs, tous les paramètres évoqués précédemment doivent être contrôlés, cependant l'utilisation de catalyseurs contenant des nanoparticules de formes contrôlées nécessite une stabilisation importante de la morphologie des particules au cours de la réaction. Pour permettre cette stabilisation, il serait intéressant de voir si en augmentant le pourcentage de ligands dans un échantillon on puisse stabiliser les morphologies et permettre une utilisation répétée de ces catalyseurs. De plus, en sélectionnant un ligand ayant un effet synergique dans la réaction de catalyse, permettant une sélectivité et une activité maximales, nous pourrions également permettre une stabilisation supplémentaire du catalyseur. Dans ce cas, l'octadécylamine semble très adaptée ^[56].

Un paramètre important que nous n'avons pas discuté et qui n'est pas non plus discuté dans la littérature est l'influence de la localisation des ligands sur les catalyseurs supportés, ainsi que de l'interface particule/support créée lors de l'ancrage, sur les performances catalytique.

Bibliographie

1. grandviewresearch. expectation of catalyst market in 2024. Available at: <http://www.grandviewresearch.com/press-release/catalyst-market-analysis/>.
2. Nassar, N. T. Limitations to elemental substitution as exemplified by the platinum-group metals. *Green Chem.* **17**, 2226–2235 (2015).
3. Sharma, N., Ojha, H., Bharadwaj, A. & Pathak, P. Preparation and catalytic applications of nanomaterials : a review. *RSC Adv.* **5**, 53381–53403 (2015).
4. Dai, Y., Wang, Y., Liu, B. & Yang, Y. Metallic nanocatalysis: an accelerating seamless integration with nanotechnology. *Small* **11**, 268–89 (2015).
5. Xia, Y. & Yang, H. Nanoparticles for Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 1671–1672 (2013).
6. Polshettiwar, V. & Varma, R. S. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chem.* **12**, 743 (2010).
7. Liu, S., Li, Y. & Shen, W. Tuning the catalytic behavior of metal nanoparticles : The issue of the crystal phase. **36**, 1409–1418 (2015).
8. Liu, J. X., Su, H. Y., Sun, D. P., Zhang, B. Y. & Li, W. X. Crystallographic dependence of CO activation on cobalt catalysts: HCP versus FCC. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16284–16287 (2013).
9. He, S. *et al.* A surface defect-promoted Ni nanocatalyst with simultaneously enhanced activity and stability. *Chem. Mater.* **25**, 1040–1046 (2013).
10. Lan, J., Wang, K., Yuan, Q. & Wang, X. Composition-controllable synthesis of defect-rich PtPdCu nanoalloys with hollow cavities as superior electrocatalysts for alcohol oxidation. *Mater. Chem. Front.* **33**, 1217–1222 (2017).
11. Cuenya, B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* **518**, 3127–3150 (2010).
12. Wang, J. X. J. X. *et al.* Oxygen Reduction on Well-Defined Core- Shell Nanocatalysts: Particle Size, Facet, and Pt Shell Thickness Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17298–17302 (2009).
13. Zhou, K. & Li, Y. Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 602–613 (2012).
14. Zang, W., Li, G., Wangab, L. & Zhang, X. Catalytic hydrogenation by noble-metal nanocrystals with well-defined facets: a review. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 2532–2553 (2015).
15. Gallezot, P. & Richard, D. Selective Hydrogenation of α,β -unsaturated Aldehydes. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **40**, 81–126 (1998).
16. Salmi, T., Murzin, D. Y., Ha, J. & Ma, P. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts. **292**, 1–49 (2005).
17. Oduro, W. O., Cailuo, N., Yu, K. M. K., Yang, H. & Tsang, S. C. Geometric and electronic effects on hydrogenation of cinnamaldehyde over unsupported Pt-based nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2590–602 (2011).

18. Tsang, S. C. *et al.* Engineering preformed cobalt-doped platinum nanocatalysts for ultrasensitive hydrogenation. *ACS Nano* **2**, 2547–2553 (2008).
19. Gu, Y. *et al.* Bimetallic Pt x Co y nanoparticles with curved faces for highly efficient hydrogenation of cinnamaldehyde. *Nanoscale* **8**, 10896–10901 (2016).
20. Vu, H. *et al.* Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *J. Catal.* **240**, 18–22 (2006).
21. Merlo, A. B., MacHado, B. F., Vetere, V., Faria, J. L. & Casella, M. L. PtSn/SiO₂ catalysts prepared by surface controlled reactions for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Appl. Catal. A Gen.* **383**, 43–49 (2010).
22. Vilé, G., Albani, D., Almora-barrios, N., López, N. & Pérez-Ramirez, J. Advances in the Design of Nanostructured Catalysts for Selective Hydrogenation. *ChemCatChem* **8**, 21–33 (2016).
23. Crespo-Quesada, M., Yarulin, A., Jin, M., Xia, Y. & Kiwi-Minsker, L. Structure sensitivity of alkynol hydrogenation on shape- and size-controlled palladium nanocrystals: Which sites are most active and selective? *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12787–12794 (2011).
24. Cargnello, M. *et al.* Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface Role for Ceria Catalysts. *Science (80-.)*. **341**, 771–3 (2013).
25. Wang, H., An, K., Sapi, A., Liu, F. & Somorjai, G. A. Effects of Nanoparticle Size and Metal / Support Interactions in Pt-Catalyzed Methanol Oxidation Reactions in Gas and Liquid Phases. *Catal. Letters* **144**, 1930–1938 (2014).
26. Oberhauser, W. *et al.* Platinum on carbonaceous supports for glycerol hydrogenolysis : Support effect. *J. Catal.* **325**, 111–117 (2015).
27. Campisi, S., Schiavoni, M., Chan-Thaw, C. & Villa, A. Untangling the Role of the Capping Agent in Nanocatalysis: Recent Advances and Perspectives. *Catalysts* **6**, 185 (2016).
28. Jin, L., Liu, B., Duay, S. & He, J. Engineering Surface Ligands of Noble Metal Nanocatalysts in Tuning the Product Selectivity. *Catalysts* **7**, 44 (2017).
29. Huang, W., Hua, Q. & Cao, T. Influence and removal of capping ligands on catalytic colloidal nanoparticles. *Catal. Letters* **144**, 1355–1369 (2014).
30. Chen, B. *et al.* New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals. *Appl. Catal. A Gen.* **280**, 17–46 (2005).
31. Mohr, C. & Claus, P. Hydrogenation properties of supported nanosized gold particles. *Sci. Prog.* **84**, 311–334 (2001).
32. Hájek, J. *et al.* Ruthenium-modified MCM-41 mesoporous molecular sieve and Y zeolite catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Appl. Catal. A Gen.* **251**, 385–396 (2003).
33. Durndell, L. J. *et al.* Selectivity control in Pt-catalyzed cinnamaldehyde hydrogenation. *Sci. Rep.* **5**, 9425 (2015).
34. Shirai, M., Tanaka, T. & Arai, M. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde to

- unsaturated alcohol with supported platinum catalysts at high pressures of hydrogen. *J. Mol. Catal. A Chem.* **168**, 99–103 (2001).
35. Ide, M. S., Hao, B., Neurock, M. & Davis, R. J. Mechanistic Insights on the Hydrogenation of α , β - Unsaturated Ketones and Aldehydes to Unsaturated Alcohols over Metal Catalysts. *ACS Catal.* **2**, 671 (2012).
 36. Delbecq, F. & Sautet, P. Electronic and chemical properties of the Pt₈₀Fe₂₀(111) alloy surface: A theoretical study of the adsorption of atomic H, CO, and unsaturated molecules. *J. Catal.* **164**, 152–165 (1996).
 37. Li, Y., Li, Z. & Zhou, R. Bimetallic Pt-Co catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol : Preparation and characterization. **279**, 140–146 (2008).
 38. Huang, S., Yang, N., Huo, M., Sun, Y. & Zhu, Y. The shape evolution from Pt_xCo_y@Co cubes to Pt_xCo_y multicubes for selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde. *Nanoscale* **8**, 6451 (2016).
 39. Qi, X., Axet, M. R., Philippot, K., Lecante, P. & Serp, P. Seed-mediated synthesis of bimetallic ruthenium–platinum nanoparticles efficient in cinnamaldehyde selective hydrogenation. *Dalt. Trans.* **43**, 9283 (2014).
 40. Xu, Y. *et al.* The Key Gold : Enhanced Platinum Catalysis for the Selective Hydrogenation of α , β - Unsaturated Ketone. *J. Phys. Chem. C* **120**, 6–11 (2016).
 41. Munnik, P., De Jongh, P. E. & De Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **115**, 6687–6718 (2015).
 42. Peng, J. *et al.* Fabrication of Efficient Hydrogenation Nanoreactors by Modifying the Freedom of Ultrasmall Platinum Nanoparticles within Yolk-Shell Nanospheres. *Chem. - A Eur. J.* **21**, 10490–10496 (2015).
 43. Divins, N. J., Angurell, I., Escudero, C., Pérez-Dieste, V. & Llorca, J. Influence of the support on surface rearrangements of bimetallic nanoparticles in real catalysts. *Science (80-.)*. **346**, 620 (2014).
 44. Wu, Z., Wang, L., Hu, Y. & Li, Y. Facile synthesis of PS/RGO@AuNP composite particles as highly active and reusable catalyst for catalytic reduction of p-nitrophenol. *Colloid Polym. Sci.* **294**, 1165–1172 (2016).
 45. He, L. *et al.* Heterogeneous Platinum-Catalyzed CH Perfluoroalkylation of Arenes and Heteroarenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1–6 (2015). doi:10.1002/anie.201411066
 46. Guo, S. & Sun, S. FePt nanoparticles assembled on graphene as enhanced catalyst for oxygen reduction reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2492–2495 (2012).
 47. Delbecq, F. & Sautet, P. competitive C=C and C=O adsorption of α - β unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with selectivity of Hydrogenation reaction : a theoretical approach. *J. Catal.* **152**, 217 (1995).
 48. Sun, Z. *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt nanoparticles deposited on reduced graphene oxide. *RSC Adv.* **4**, 1874–1878 (2014).

49. Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L., Faria, J. L. & Serp, P. MWCNT Activation and Its Influence on the Catalytic Performance of Pt / MWCNT Catalysts for Selective Hydrogenation. *Carbon N. Y.* **46**, 1194–1207 (2008).
50. Ji, X. *et al.* Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Cinnamal Alcohol over Platinum / Graphene Catalysts. *ChemCatChem* **6**, 3246–3253 (2014).
51. Toebes, M. L. *et al.* Support effects in hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts : Kinetic modeling. *Chem. Eng. Sci.* **60**, 5682–5695 (2005).
52. Coq, B., Brotons, V., Planeix, J. M., De Ménorval, L. C. & Dutartre, R. Platinum Supported on [60] Fullerene-Grafted Silica as a New Potential Catalyst for Hydrogenation. *J. Catal.* **364**, 358–364 (1998).
53. Handjani, S. *et al.* Influence of the support composition and acidity on the catalytic properties of mesoporous SBA-15 , Al-SBA-15 , and Al₂O₃ -supported Pt catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation. *J. Catal.* **282**, 228–236 (2011).
54. Liu, P., Qin, R., Fu, G. & Zheng, N. Surface Coordination Chemistry of Metal Nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 2122–2131 (2017).
55. Cano, I. *et al.* Air-Stable Gold Nanoparticles Ligated by Secondary Phosphine Oxides as Catalyst for the Chemoselective Hydrogenation of Substituted Aldehydes: A Remarkable Ligand Effect. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7718–7727 (2015).
56. Wu, B., Huang, H., Yang, J., Zheng, N. & Fu, G. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes catalyzed by amine-capped platinum-cobalt nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 3440–3443 (2012).
57. Tuokko, S., Pihko, P. M. & Honkala, K. First Principles Calculations for Hydrogenation of Acrolein on Pd and Pt: Chemoselectivity Depends on Steric Effects on the Surface. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 1670–1674 (2016).
58. Bron, M. *et al.* Bridging the pressure and materials gap: In-depth characterisation and reaction studies of silver-catalysed acrolein hydrogenation. *J. Catal.* **234**, 37–47 (2005).
59. Roldan Cuenya, B. & Beharfarid, F. Nanocatalysis: size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity. *Surf. Sci. Rep.* **70**, 135–187 (2015).
60. An, K. & Somorjai, G. A. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *ChemCatChem* **4**, 1512–1524 (2012).
61. Van Helden, P., Ciobîcă, I. M. & Coetzer, R. L. J. The size-dependent site composition of FCC cobalt nanocrystals. *Catal. Today* **261**, 48–59 (2016).
62. Serrano-Ruiz, J. C. *et al.* Hydrogenation of α , β unsaturated aldehydes over polycrystalline, (111) and (100) preferentially oriented Pt nanoparticles supported on carbon. *J. Catal.* **253**, 159–166 (2008).
63. Peng, Z. & Yang, H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. *Nano Today* **4**, 143–164 (2009).

64. Chen, J., Lim, B., Lee, E. P. & Xia, Y. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. *Nano Today* **4**, 81–95 (2009).
65. Leong, G. J. *et al.* Shape-directed platinum nanoparticle synthesis: Nanoscale design of novel catalysts. *Appl. Organomet. Chem.* **28**, 1–17 (2014).
66. An, K. & Somorjai, G. A. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. **94720**, 1512–1524 (2012).
67. Wu, B. & Zheng, N. Surface and interface control of noble metal nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. *Nano Today* **8**, 168–197 (2013).
68. Pal, J. & Pal, T. Faceted metal and metal oxide nanoparticles: Design, fabrication and catalysis. *Nanoscale* **7**, 14159–14190 (2015).
69. Somorjai, G. A. & Park, J. Y. Molecular factors of catalytic selectivity. *Angewandte Chemie - International Edition* **47**, 9212–9228 (2008).
70. Cao, S., Tao, F. (Feng), Tang, Y., Li, Y. & Yu, J. Size- and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 4747–4765 (2016).
71. Jiang, Z. *et al.* Structure-Dependent Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes over Platinum Nanocrystals Decorated with Nickel. *Chempluschem* **79**, 1258–1262 (2014).
72. Gu, Y. *et al.* Bimetallic Pt_xCo_y nanoparticles with curved faces for highly efficient hydrogenation of cinnamaldehyde. *Nanoscale* **8**, 10896–10901 (2016).
73. Somorjai, G. A. & Park, J. Y. Molecular surface chemistry by metal single crystals and nanoparticles from vacuum to high pressure. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2155 (2008).
74. Delbecq, F. & Sautet, P. Adsorption of aldehydes and ketones on platinum and palladium: influence of steps, open faces and metal nature - A theoretical study. *Surf. Sci.* **195**, 353 (1993).
75. Jin, R. The impacts of nanotechnology on catalysis by precious metal nanoparticles. *Nanotechnol. Rev.* **1**, 31–56 (2012).
76. Schlögle, R. & Abd Hamid, S. B. Nanocatalysis: Mature science revisited of something really new? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 1628–1637 (2004).
77. Somorjai, G. A. & Rioux, R. M. High technology catalysts towards 100% selectivity: Fabrication, characterization and reaction studies. in *Catalysis Today* **100**, 201–215 (2005).
78. Narayanan, R. & El-Sayed, M. a. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles of Different Shapes. *J. Phys. Chem. B* **109**, 12663–12676 (2005).
79. Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. *Nano Lett.* **4**, 1343–1348 (2004).
80. Bratlie, K. M., Lee, H., Komvopoulos, K., Yang, P. & Somorjai, G. A. Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity. *Nano Lett.* **7**, 3097 (2007).
81. Schmidt, E., Vargas, A., Mallat, T. & Baiker, A. Shape-Selective Enantioselective Hydrogenation on

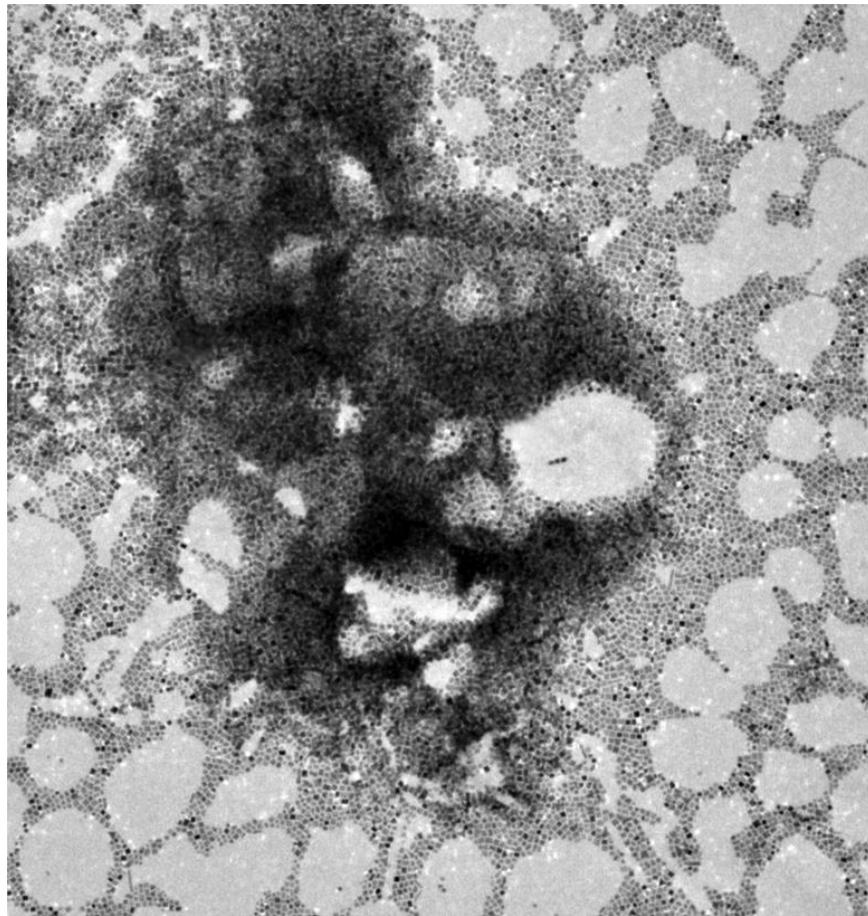
- Pt Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12358–12367 (2009).
82. Lee, I., Delbecq, F., Morales, R., Albiter, M. A. & Zaera, F. Tuning selectivity in catalysis by controlling particle shape. *Nat. Mater.* **8**, 132–138 (2009).
 83. Tsung, C. K. *et al.* Sub-10 nm Platinum nanocrystals with size and shape control: Catalytic study for Ethylene and pyrrole hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5816–5822 (2009).
 84. Cao, M., Miyabayashi, K., Shen, Z., Ebitani, K. & Miyake, M. Olefin hydrogenation catalysis of platinum nanocrystals with different shapes. *J Nanopart Res* **13**, 5147–5156 (2011).
 85. Yang, L., Song, X., Qi, M., Xia, L. & Jin, M. Templated high-yield synthesis of Pt nanorods enclosed by high-index {311} facets for methanol selective oxidation. *J. Mater. Chem. A* **1**, 7316 (2013).
 86. Wang, C., Daimon, H., Lee, Y., Kim, J. & Sun, S. Synthesis of monodisperse Pt nanocubes and their enhanced catalysis for oxygen reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6974–6975 (2007).
 87. Solla-Gullon, J. *et al.* Shape-dependent electrocatalysis: methanol and formic acid electrooxidation on preferentially. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3689 (2008).
 88. Zhang, B. *et al.* Facet-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanocrystals for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci. Rep.* **3**, 1836 (2013).
 89. Wang, Y. *et al.* Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells : Particle Size , Shape , and Composition Manipulation and Their Impact to Activity. *Chem. Rev.* **115**, 3433–3467 (2015).
 90. Cao, L. *et al.* Enhancing the Oxygen Reduction Reaction Performance by Modifying the Surface of Platinum Nanoparticles. *ChemElectroChem* **3**, 309–317 (2016).
 91. Nie, Y., Li, L. & Wei, Z. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2168–2201 (2015).
 92. Lai, J. *et al.* A Platinum Highly Concave Cube with one Leg on each Vertex as an Advanced Nanocatalyst for Electrocatalytic Applications. *ChemCatChem* **7**, 1064–1069 (2015).
 93. Huang, X., Zhao, zipeng, Fan, Y. & Zheng, N. Amine-Assisted Synthesis of Concave Polyhedral Platinum Nanocrystals Having {411} High-Index Facets. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4718–4721 (2011).
 94. Zhang, Z. *et al.* Glycine-Mediated Syntheses of Pt Concave Nanocubes with High- Index { hk0} Facets and Their Enhanced Electrocatalytic Activities. *Langmuir* **28**, 14845–14848 (2012).
 95. Lu, B.-A. *et al.* Hydrogen adsorption-mediated synthesis of concave Pt nanocubes and their enhanced electrocatalytic activity. *Nanoscale* **8**, 11559–11564 (2016).
 96. Yu, T., Kim, D. Y., Zhang, H. & Xia, Y. Platinum concave nanocubes with high-index facets and their enhanced activity for oxygen reduction reaction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 2773–2777 (2011).
 97. Xia, B. Y., Wu, H. Bin, Wang, X. & Lou, X. W. Highly concave platinum nanoframes with high-index facets and enhanced electrocatalytic properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 12337–12340 (2013).
 98. Lee, S. R. *et al.* Palladium@Platinum Concave Nanocubes with Enhanced Catalytic Activity toward

- Oxygen Reduction. *ChemCatChem* **8**, 3082–3088 (2016).
99. Bai, Y. *et al.* Activation of specific sites on cubic nanocrystals: a new pathway for controlled epitaxial growth towards catalytic applications. *J. Mater. Chem. A* **1**, 4228–4235 (2013).
 100. Chen, Q. *et al.* Excavated Cubic Platinum–Tin Alloy Nanocrystals Constructed from Ultrathin Nanosheets with Enhanced Electrocatalytic Activity. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 9021–9025 (2016).
 101. Yu, S., Zhang, L., Zhao, Z.-J. & Gong, J. Structural evolution of concave trimetallic nanocubes with tunable ultra-thin shells for oxygen reduction reaction. *Nanoscale* **8**, 16640–16649 (2016).
 102. Xu, X. *et al.* Synthesis of pt-ni alloy nanocrystals with high-index facets and enhanced electrocatalytic properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 12522–12527 (2014).
 103. Jia, Y. *et al.* Unique Excavated Rhombic Dodecahedral PtCu₃ Alloy Nanocrystals Constructed with Ultrathin Nanosheets of High-Energy {110} Facets. *J. Am. Chem. Soc.* 3748–3751 (2014). doi:10.1021/ja413209q
 104. Lu, Y., Jiang, Y. & Chen, W. Graphene nanosheet-tailored PtPd concave nanocubes with enhanced electrocatalytic activity and durability for methanol oxidation. *Nanoscale* **6**, 3309–15 (2014).
 105. Qi, Y. *et al.* Kinetically controlled synthesis of Pt-Cu alloy concave nanocubes with high-index facets for methanol electro-oxidation. *Chem. Commun. (Camb)*. **50**, 560–2 (2014).
 106. Yin, A. X. *et al.* Pt-Cu and Pt-Pd-Cu concave nanocubes with high-index facets and superior electrocatalytic activity. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 777–782 (2012).
 107. Wang, C. *et al.* Pt₃Co concave nanocubes: Synthesis, formation understanding, and enhanced catalytic activity toward hydrogenation of styrene. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 1753–1759 (2014).
 108. Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Changing catalytic activity during colloidal platinum nanocatalysis due to shape changes: Electron-transfer reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7194–7195 (2004).
 109. Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Some aspects of colloidal nanoparticle stability, catalytic activity, and recycling potential. *Top. Catal.* **47**, 15–21 (2008).
 110. Beermann, V. *et al.* Rh-Doped Pt-Ni Octahedral Nanoparticles: Understanding the Correlation between Elemental Distribution, Oxygen Reduction Reaction, and Shape Stability. *Nano Lett.* **16**, 1719–1725 (2016).
 111. Corma, A., Garcia, H. & Llabrés i Xamena, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **110**, 4606–4655 (2010).
 112. Serp, P. & Machado, B. *Nanostructured Carbon materials for catalysis*. (Royal Society of Chemistry, 2015). doi:10.1039/9781782622567
 113. Seger, B. & Kamat, P. V. Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites . Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites . Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells. *J. Phys. Chem. Bphysical Chem. B Lett.* **113**, 7990–7995 (2009).

114. Guo, S., Dong, S. & Wang, E. Three-dimensional Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: Facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation. *ACS Nano* **4**, 547–555 (2010).
115. Sun, S. *et al.* A highly durable platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells: Multiarmed starlike nanowire single crystal. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 422–426 (2011).
116. Baltés, C., Vukojević, S. & Schüth, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *J. Catal.* **258**, 334–344 (2008).
117. Bitter, J. H. Æ., Lee, M. K. Van Der, Slotboom, a G. T., Dillen, a J. Van & Jong, K. P. De. Synthesis of highly loaded highly dispersed nickel on carbon nanofibers by homogeneous deposition – precipitation. *Catal. Letters* **89**, 139–142 (2003).
118. Stair, P. C. Synthesis of supported catalysts by atomic layer deposition. *Top. Catal.* **55**, 93–98 (2012).
119. Pech-Pech, I. E., Gervasio, D. F., Godínez-García, a., Solorza-Feria, O. & Pérez-Robles, J. F. Nanoparticles of Ag with a Pt and Pd rich surface supported on carbon as a new catalyst for the oxygen electroreduction reaction (ORR) in acid electrolytes: Part 1. *J. Power Sources* **276**, 365–373 (2015).
120. Deivaraj, T. C. & Lee, J. Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications – a comparative study. *J. Power Sources* **142**, 43–49 (2005).
121. Mondloch, J. E., Yan, X. & Finke, R. G. Monitoring Supported-Nanocluster Heterogeneous Catalyst Formation: Product and Kinetic Evidence for a 2-Step, Nucleation and Autocatalytic Growth Mechanism of Pt(0)_n Formation from H₂PtCl₆ on Al₂O₃ or TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6389 (2009).
122. Lee, I., Morales, R., Albiter, M. A. & Zaera, F. Synthesis of heterogeneous catalysts with well shaped platinum particles to control reaction selectivity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105**, 15241 (2008).
123. Mondloch, J. E., Bayram, E. & Finke, R. G. A review of the kinetics and mechanisms of formation of supported-nanoparticle heterogeneous catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **355**, 1–38 (2012).
124. Wang, T., Lee, C. & Schmidt, L. D. Shape and orientation of supported Pt particles. *Surf. Sci.* **163**, 181–197 (1985).
125. Sun, S. *et al.* Synthesis and Characterization of Platinum Nanowire – Carbon Nanotube Heterostructures Composite nanostructures are important to both an un- derstanding of scientific fundamentals in nanoscience and potential applications in nanoscale systems , because of. *chem. mater.* **19**, 6376–6378 (2007).
126. Ho, V. T. T. *et al.* Advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation and oxygen reduction reaction, fabricated as one-dimensional pt nanowires on nanostructured robust Ti 0.7Ru 0.3O 2 support. *Nano Energy* **1**, 687–695 (2012).
127. Lu, Y., Du, S. & Steinberger-Wilckens, R. Temperature-controlled growth of single-crystal Pt nanowire arrays for high performance catalyst electrodes in polymer electrolyte fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **164**, 389–395 (2015).
128. Lu, Y., Du, S. & Steinberger-Wilckens, R. Three-dimensional catalyst electrodes based on PtPd

- nanodendrites for oxygen reduction reaction in PEFC applications. *Appl. Catal. B Environ.* **187**, 108–114 (2016).
129. Zhang, C., Oliaee, S. N., Hwang, S. Y., Kong, X. & Peng, Z. A Generic Wet Impregnation Method for Preparing Substrate-Supported Platinum Group Metal and Alloy Nanoparticles with Controlled Particle Morphology. *Nano Lett.* **16**, 164–169 (2016).
 130. Zhang, C. *et al.* Shape-enhanced ammonia electro-oxidation property of a cubic platinum nanocrystal catalyst prepared by surfactant-free synthesis. *J. Mater. Chem. A* **1**, 14402 (2013).
 131. Rioux, R. M. *et al.* Monodisperse platinum nanoparticles of well-defined shape: synthesis, characterization, catalytic properties and future prospects. *Top. Catal.* **39**, 167–174 (2006).
 132. Shen, Y., Gong, B., Xiao, K. & Wang, L. In situ assembly of ultrathin PtRh nanowires to graphene nanosheets as highly efficient electrocatalysts for the oxidation of ethanol. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 3535–3543 (2017).
 133. Lu, Y., Jiang, Y., Wu, H. & Chen, W. Nano-PtPd cubes on graphene exhibit enhanced activity and durability in methanol electrooxidation after CO stripping-cleaning. *J. Phys. Chem. C* **117**, 2926–2938 (2013).
 134. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339–1339 (1958).
 135. Delmotte, L. *et al.* ¹⁹F MAS n.m.r studies of crystalline microporous solids synthesized in the fluoride medium. *Zeolites* **10**, 778–783 (1990).
 136. Beausoleil, J., Caussat, B., Delprat, P., Haunold, C. & Serp, P. Un procédé catalytique pour une production industrielle de nanotubes de carbone : genèse et perspectives d'évolution vers le graphène. *l'actualité chimique* 30–37 (2017).
 137. Serp, P., Corrias, M. & Kalck, P. Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **2**, 337–358 (2003).
 138. Corrias, M. *et al.* Carbon Nanotubes Produced by Fluidized Bed Catalytic CVD: First Approach of the Process. *Chem. Eng. Sci.* **58**, 4475–4482 (2003).
 139. Shyr, Y.-S. & Ernst, R. Preparation of Nonuniformly Active Catalysts. *J. Catal.* **63**, 425–432 (1980).
 140. Jianguo, W., Jiayu, Z. & Li, P. The role of competitive adsorbate in the impregnation of platinum in pelleted alumina support. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **16**, 57–67 (1983).
 141. Lykhach, Y. *et al.* Counting electrons on supported nanoparticles. *Nat. Mater.* **15**, 284–288 (2015).
 142. Zhou, X. *et al.* Quantitative super-resolution imaging uncovers reactivity patterns on single nanocatalysts. **7**, 237–241 (2012).

Chapitre 3 : Croissance de nanoparticules de platine de formes contrôlées sur films minces et mousses métalliques



1. Introduction

La science des surfaces et interfaces est un domaine très vaste. Elle est à l'interface de nombreux autres domaines tels que la cristallographie, les nanosciences, l'électronique (notamment la micro/nano-électronique) et bien d'autres. Une part importante de ce champ consiste en la déposition et l'étude de couches minces de divers matériaux. Ces dépôts, produits par diverses techniques physiques/chimiques, permettent de former notamment des films ultrafins (jusqu'à un ou quelques plans atomiques), très bien cristallisés, et présentant peu de défauts. Un des principaux domaines d'utilisation de la technologie des couches minces concerne la microélectronique.

L'organisation de nanoparticules de morphologie contrôlée sur substrat est essentielle pour de nombreuses applications utilisant les nanomatériaux^[1]. L'auto-assemblage de nanocristaux, comparé aux méthodes physiques *top-down* ou *bottom-up*^[2], offre une solution à faible coût pour la fabrication à grande échelle de matériaux nanométriques ordonnés^[3]. Les techniques ascendantes d'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales telles que l'évaporation contrôlée du solvant, le *dip-coating* la méthode *Langmuir-Blodgett*, ou l'utilisation de champs électriques ou magnétiques externes sont des méthodes efficaces pour organiser des nanocristaux à l'échelle micrométrique. Cependant, plusieurs applications pratiques ont souvent besoin d'une organisation en des réseaux étendus, ce qui reste encore problématique^[4, 5]. De plus, ces méthodes ne permettent pas un contrôle de l'orientation cristallographique des nanocristaux par rapport au substrat. Dans la plupart des cas, les nanoparticules sont liées au substrat par des interactions non covalentes, ne permettant pas une stabilité de l'architecture hybride, même si c'est un point crucial pour de futures applications^[6].

Une méthode récemment développée au laboratoire permet une croissance directe et épitaxiale de nanocristaux de forme contrôlée sur des surfaces métalliques cristallographiquement orientées en utilisant une voie ascendante. Il s'agit d'une collaboration entre chimistes et physiciens, qui a permis de combiner la maîtrise de l'élaboration par les physiciens de films minces métalliques cristallographiquement orientés, avec la maîtrise par les chimistes de la synthèse de nanocristaux par voie organométallique pour produire des réseaux très denses de nano-bâtonnets de cobalt directement épitaxiés sur des films minces métalliques^[7, 8]. La méthode consiste à introduire un substrat (1cm x 1cm) sur lequel a été préalablement déposé le film mince, dans une solution contenant un précurseur de Co et des stabilisants. Cette même solution, en absence de substrat, permet la formation de nano-bâtonnets ou bien d'oursins de cobalt en fonction des conditions^[1, 9]. Opérée sur un film de Pt(111), une telle synthèse donne lieu à des nanofils de cobalt verticaux, monocristallins selon le réseau *hcp* (hexagonal compact) et spontanément organisés en un réseau hexagonal^[7, 8]. La direction de facile aimantation est suivant l'axe *c*, axe de croissance des nanofils, confère une forte anisotropie magnétique dite perpendiculaire (au plan du substrat), si bien que ces réseaux de fils suscitent un intérêt dans le domaine de l'enregistrement magnétique en constituant la base d'un média magnétique de haute capacité.

En modifiant l'orientation cristallographique du substrat, on modifie l'orientation de la croissance de nanofils par rapport au substrat, tout en conservant la forme si la composition de la solution reste identique ^[8]. C'est en effet la composition de la solution qui détermine la forme des nano-objets. L'orientation de la croissance, quant à elle, dépend des relations d'épitaxie entre le substrat et les nanoparticules. De cette façon, aucun moule n'est nécessaire pour imposer la forme des particules : on bénéficie de la relation d'épitaxie entre la couche mince de platine et les fils de cobalt, ainsi que l'aptitude des ligands pour favoriser la forme anisotrope.

On peut considérer que cette méthode correspond à une approche *seeded growth*, le substrat macroscopique jouant le rôle du germe. Comme dans la stratégie *seeded growth* classique, la composition de la solution et la structure du germe déterminent le mode de la surcroissance du nouveau matériau. Après avoir étendue cette méthode en faisant croître des cubes de fer sur ces substrats ^[8], l'idée fut d'appliquer cette méthode à un nouveau métal. La synthèse produisant les cubes concaves ainsi que les multipodes de platine a donc été choisie. De même que pour la formation de ces morphologies en solution, non supportées, ce travail a été initié par *Susana Bustos-Rodriguez* dans le cadre d'un stage de fin de cursus. Elle a ainsi pu montrer la faisabilité de la croissance de cubes concaves sur une couche mince de platine orientée (111). À partir de ce résultat préliminaire, nous avons envisagé la synthèse de nouveaux catalyseurs modèles monolithiques de Pt. Le contrôle très fin de la forme ainsi que de l'orientation cristallographique sur le substrat permettrait de contrôler le type de surfaces exposées par ces particules supportées permettant de produire des objets très intéressants pour différents types d'études plus fondamentales, comme par exemple pour évaluer la sélectivité en catalyse ^[10, 11, 12, 13] ou plus précisément l'impact des différents sites actifs d'un catalyseur ^[14, 15, 16], ou encore les différents effets pouvant être à l'origine de la désactivation du catalyseur ^[17, 18, 19]. Cependant l'intérêt de cette méthode concernant la croissance épitaxiale de nanocristaux de platine est principalement fondamental. En effet, la faible surface spécifique exposée par les substrats fait de ces objets des catalyseurs peu attractifs du point de vue de leur activité.

Nous allons dans un premier temps détailler succinctement la méthode de dépôt des couches minces, utilisée par les physiciens du LPCNO, qui correspond à une méthode classique de dépôt, puis la méthode de croissance des nanoparticules sur substrats. Ensuite les résultats de croissance des particules sur des surfaces de différents métaux seront présentés, pour conclure avec la croissance des nanocristaux de platine sur des supports massifs et plus précisément sur deux types de mousses métalliques.

2. Dépôt des films minces

La première étape du procédé consiste en un dépôt de couches minces sur un substrat de saphir (α - Al_2O_3) monocristallin, donc présentant à sa surface une seule orientation cristallographique. C'est notamment en choisissant l'orientation cristallographique du substrat que l'on détermine l'orientation de la couche déposée (Fig. 01). Ces échantillons sont produits au laboratoire par *Thomas Blon* et *Alexandre Pierrot* physiciens de l'équipe Nano-magnétisme du LPCNO.

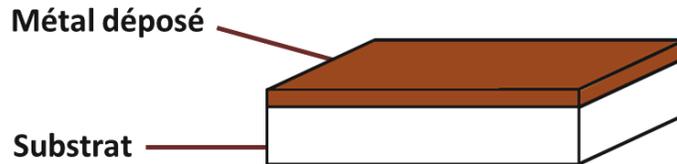


Figure 1 : Représentation schématique de l'échantillon avant croissance chimique

Le métal est déposé par la technique de pulvérisation cathodique (*sputtering*). Ce procédé, mis au point en 1853 par Grove, se manifeste lors de l'établissement d'une décharge électrique sous pression réduite de gaz inerte, permettant de former une fine couche du matériau constituant la cathode sur la surface de l'anode. Mais c'est dans les dernières décennies que le procédé a été grandement développé permettant de réaliser différents types de revêtements métalliques ou céramiques ^[20].

Nous avons d'abord fait le choix de conserver le platine comme matériau déposé en couche mince, afin de maximiser le succès de croissance en l'absence de désaccord paramétrique et donc de contraintes entre les réseaux cristallins du film et des particules. Nous avons donc visé dans un premier temps une homoépitaxie, puis, dans un deuxième temps, nous avons étudié la croissance de particules de Pt sur des couches minces d'or et de chrome.

Une couche mince de platine de 20 nm est donc déposée par pulvérisation cathodique, à 500°C sous argon (5×10^{-3} mbar), sur un substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ de surface 1cmx1cm et d'épaisseur 1mm préalablement recuit sous vide à 750°C pendant 1h pour éliminer les impuretés ^[21].

Observées en vue plane par MEB, il apparaît que les couches minces de Pt sont formées de grains coalescés d'environ 40 nm de diamètre moyen (Fig. 2). Les analyses par diffraction des rayons X (Fig. 3) confirment une croissance de la couche qui expose une surface Pt(111) (le Pt croît selon des plans denses (111) du réseau *fcc* sur le substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$) avec pour relation d'épitaxie Pt(111) [1-10] // $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ [1-100]. Les analyses par réflectivité des rayons X confirment l'épaisseur de 20 nm et indiquent une rugosité moyenne de 0.3nm.

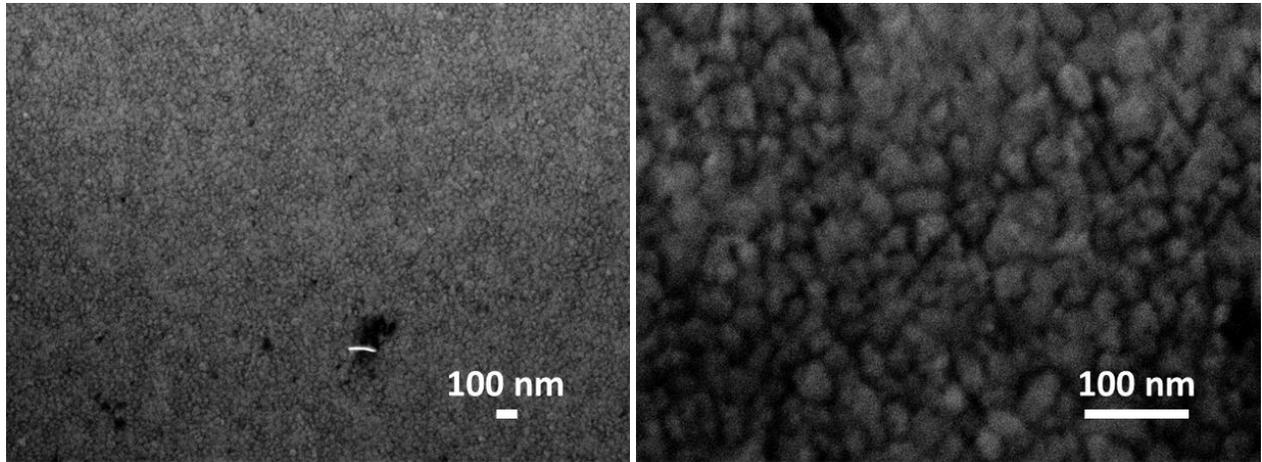


Figure 2 : Vue plane en MEB (Microscope Electronique à Balayage) d'un film mince de Pt(111) avant croissance chimique (échelles = 100 nm)

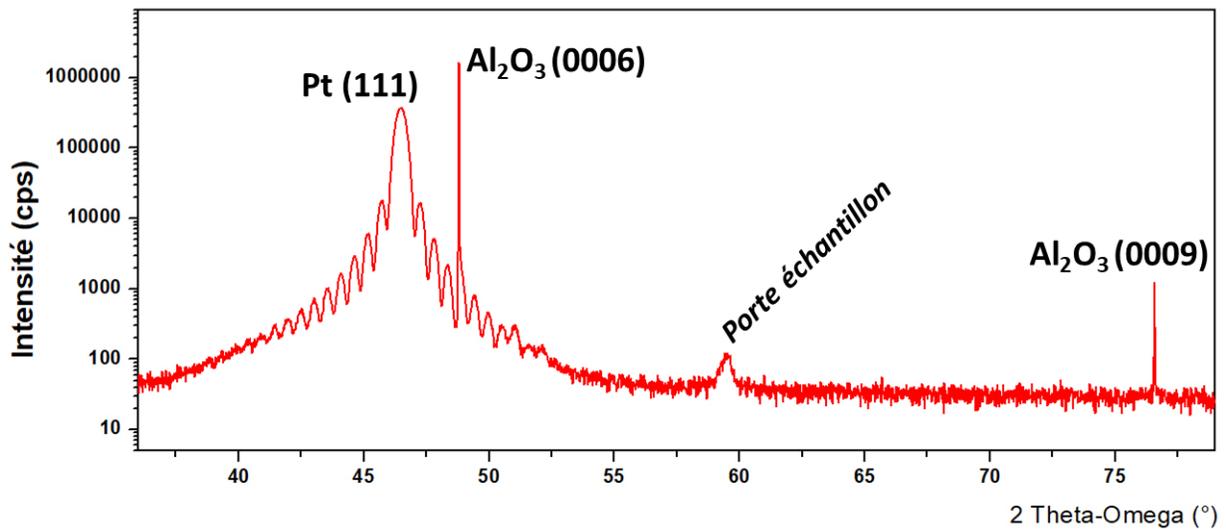


Figure 3 : Diffractogramme X (λ_{Co}) d'un échantillon avant croissance. Il apparait les pics $\text{Al}_2\text{O}_3(0006)$ provenant du substrat, Pt(111) du film et un pic parasite issu du porte-échantillon du diffractomètre.

Après avoir décrit le procédé pour obtenir les substrats macroscopiques, nous allons maintenant présenter la méthode pour la croissance chimique des nanoparticules sur ces substrats.

3. Méthode pour la croissance des nanoparticules de platine sur substrats métalliques – Remarques expérimentales

L'idée originale de ce procédé est d'introduire directement le substrat dans la solution permettant la formation des nanoparticules. De cette façon, la surface de platine agit comme germe pour la croissance de nanocristaux par la méthode *seeded-growth*. La réduction est donc idéalement limitée sur le substrat, profitant de la différence des énergies d'activation entre la nucléation hétérogène et la nucléation homogène, en faveur de la première. Si l'énergie apportée dans le système est suffisamment basse pour empêcher la nucléation homogène, il n'y aura pas de formation de nanocristaux en solution, mais uniquement une croissance sur la surface d'intérêt. Ceci est un scénario idéal puisque très souvent les deux énergies sont trop proches pour pouvoir identifier des conditions permettant une facile croissance sur le substrat sans produire en même temps des nanoparticules en solution.

Nous avons voulu reproduire sur substrats les cubes concaves et les multipodes que nous avons obtenu en solution. Les conditions de températures et de concentration ne pouvant pas être modifiées sans modifier les morphologies obtenues, nous n'avons pas pu empêcher la nucléation homogène d'opérer, que ce soit à 20°C ou à 100°C.

Deux conditions expérimentales sont sélectionnées comme base des études: celle produisant des cubes concaves ainsi que celle produisant des multipodes. Pour toutes les synthèses à 100°C évoquées dans ce chapitre, un temps de réaction de 24h est utilisé. Le procédé est le même que pour la synthèse des nanoparticules en solution (voir chapitre 1), la seule différence résidant dans l'absence d'agitation dans le cas de la croissance sur les substrats. En effet, il est nécessaire de retirer le barreau aimanté dans le cas de synthèses en présence d'un substrat et ce afin de ne pas le détériorer. Finalement, nous faisons en sorte que le coté du dépôt de platine soit orienté vers le bas afin de limiter d'éventuels dépôts sur le film de Pt par précipitation de nano-objets nucléés en solution.

Les résultats des réactions ont été analysés par MEB, MET et DRX. Les observations MEB furent très délicates et souvent non concluantes du fait de la présence de ligands organiques résiduels non conducteurs, malgré le grand nombre de lavages effectués, et du fait de la faible taille des objets, souvent inférieure à 10 nm. De plus, une certaine inhomogénéité de distribution des particules sur la surface a été observée.

Les analyses MET sont réalisées par l'observation de sections transverses. Pour les préparer, les substrats sont découpés à la scie à fil diamanté, puis les lames obtenues sont amincies sur papier abrasif et enfin par polissage ionique (préparations effectuées au CEMES-CNRS ou au Centre de Microcaractérisation Castaing). Cependant, la fragilité des nano-structures ne nous a seulement permis d'observer deux échantillons en section-transverse, la majorité des essais s'étant soldée par un échec : les structures semblent trop fragiles pour résister à ce type de préparation d'échantillon en lame mince pour le MET.

Enfin, les mesures DRX en configuration θ - θ (source Co $\lambda_{\text{K}\alpha 1}$), réalisées par *Thomas Blon* de l'équipe *Nanomagnétisme* du LPCNO, nous ont permis de vérifier l'orientation de croissance des objets sur la couche mince et les relations d'épitaxie entre les objets et la couche mince du Pt.

Nous allons maintenant présenter les résultats des synthèses réalisées sur les différents types de couches minces métalliques.

4. Résultats et discussions

Au cours de ce chapitre le précurseur de platine utilisé est le PtCl_2 98% sauf dans un cas où il est remplacé par le $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (section 4.1.3).

4.1. Films minces Pt (111)

4.1.1. Expérience réalisée à 25°C

Nous avons vu précédemment, au Chapitre 1, qu'à 20°C uniquement des cubes concaves présentant des facettes (110) sont obtenus en solution. Dans un premier temps les synthèses similaires sur substrats ont été effectuées à 20°C pour 48h de réaction (Fig. 4, encarts (A) et (B)). À cette température, la présence de nanocubes concaves en solution, dans le surnageant, est systématiquement observée (Fig. 4, encart (B)). Cependant, nous n'avons pas identifié de nanoparticules développées par croissance directe sur le support (Fig. 4, encart (A)). Les objets visibles par MEB sont probablement seulement déposés, puisqu'il n'y a aucune orientation préférentielle entre eux. Une croissance épitaxiale sur un support cristallographiquement orienté imposerait : (a) une orientation des plans (111) des nanocubes parallèles aux plans (111) du support, et (b) une orientation commune entre les nano-objets. Cette nucléation seulement en solution est surprenante : la croissance hétérogène étant en principe favorisée par rapport à la nucléation homogène, des nano-objets devraient être d'abord développés sur les substrats, puis en solution. Il faut néanmoins tenir compte de la présence d'un excès important d'ODA ($\text{Pt}/\text{ODA} = 1/25$) lors de la synthèse des cubes concaves. De fait, une partie de l'amine peut s'accrocher sur le substrat, empêchant ainsi le contact du Pt de la couche mince avec le Pt en solution. Nous avons donc augmenté la température, pour favoriser le contact avec le support pour déclencher la nucléation hétérogène. Il est toutefois impossible d'augmenter la température au-delà des 25°C sans changer la morphologie des particules obtenues. Nous présentons donc les résultats des synthèses de Pt à 25°C sur substrats (Fig. 4, encarts (C) et (D)).

Même à cette température, les échantillons obtenus montrent principalement une simple déposition des particules sur la surface et non pas une croissance épitaxiale. En effet sur les clichés MEB, les cubes concaves sont orientés de façon aléatoire et la surface n'est pas couverte de façon homogène (Fig. 4).

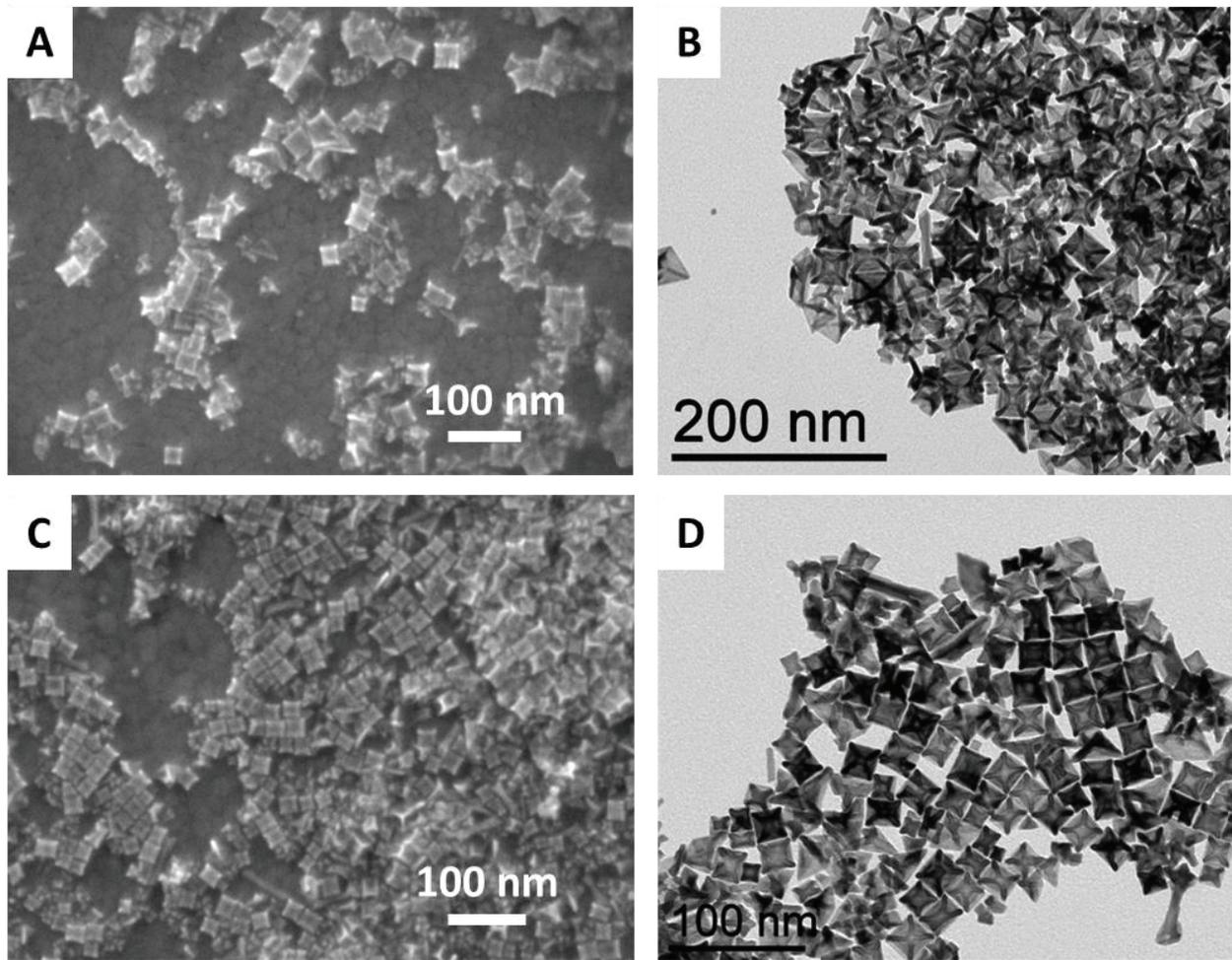


Figure 4 : Deux synthèses, 48h à 20°C et 25°C, où il apparaît des cubes concaves déposés sur le film de Pt(111). (A) Cliché MEB du support après synthèse à 20°C. (B) Cliché MET du surnageant de la synthèse à 20°C. (C) Cliché MEB du support après synthèse à 25°C. (D) Cliché MET du surnageant de la synthèse à 25°C.

Nous avons néanmoins réalisé une préparation de l'échantillon en lame mince pour une observation en section transverse afin de vérifier cette hypothèse (Fig. 5). Effectivement, la majorité des particules sont localisées à la surface de la colle utilisée pour coller les deux morceaux d'échantillons lors de la préparation de la lame mince (Fig. 5, encart (A)) et les rares particules que l'on peut visualiser sur la surface de Pt ne semblent pas épitaxiées puisqu'il apparaît un contraste blanc à l'interface laissant supposer un contact indirect entre les particules et la surface (Fig. 5, encart (B)).

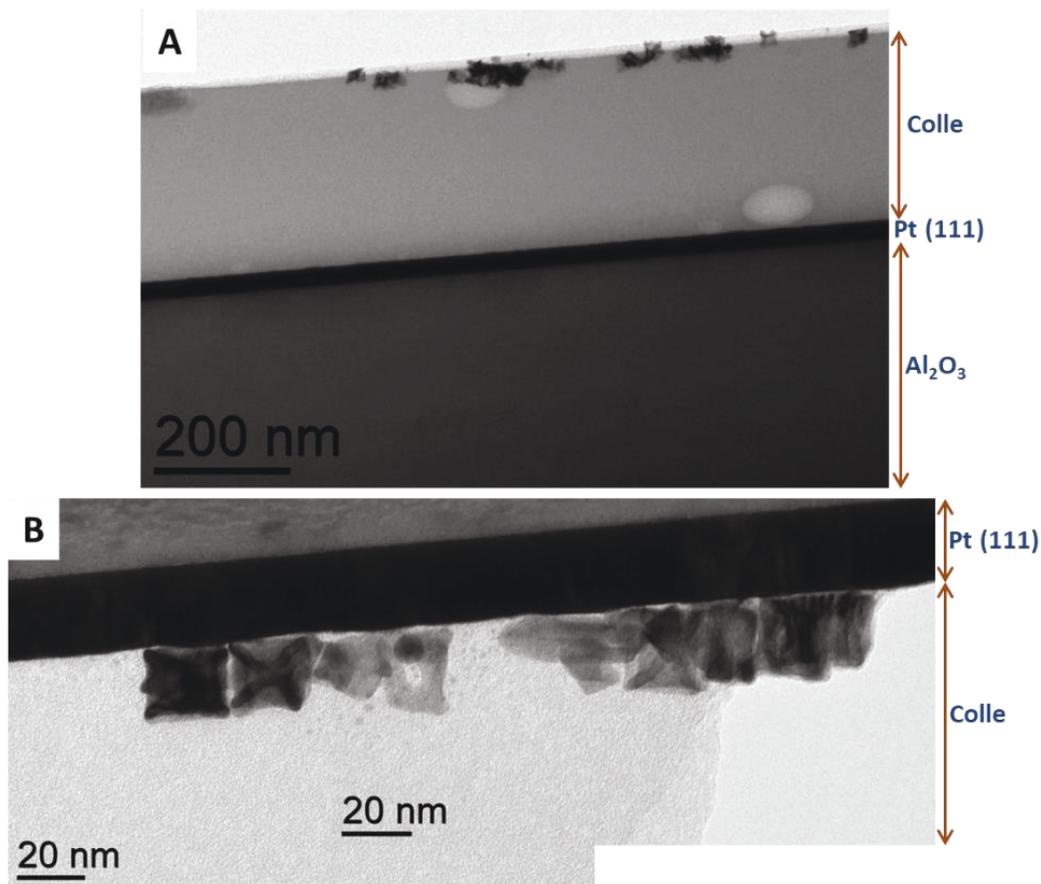


Figure 5 : Observation MET en section transverse d'un échantillon où les cubes synthétisés à 25°C sont déposés sur la couche mince. (A) Les cubes ne sont pas au contact du film de platine mais plutôt à la surface de la couche de colle. (B) Un espace est visible entre les particules (les seules observées sur la surface) et la couche mince.

Après de nombreux essais et avoir fait varier certains paramètres, comme l'agitation ou la concentration, nous avons finalement réussi à obtenir un échantillon où les cubes concaves semblent directement reliés à la surface.

Le seul échantillon obtenu dont la croissance est épitaxiale est produit à 25°C sous agitation pour 126h de réaction. La surface est couverte de manière homogène (hormis quelques rayures) (Fig. 6, encart A). Les cubes sont presque tous orientés avec un des sommets du cube vers le haut, c'est-à-dire suivant la normale au plan du substrat (Fig. 6, encart (B)). Cela suppose qu'une diagonale du cube est perpendiculaire au substrat ; les diagonales du cube étant des directions $\langle 111 \rangle$ cela revient à dire que les cubes croissent suivant une direction $\langle 111 \rangle$, i.e. plans (111) du cube parallèles au plan (111) du film. Cependant, bien qu'ils présentent tous une orientation hors plan $\langle 111 \rangle$ commune, l'orientation des cubes dans le plan du substrat est plus dispersée. On peut toutefois mettre en évidence une orientation dans le plan commune pour la majorité d'entre eux, représentée par un trait rouge sur l'encart D de la Fig. 6. On observe alors deux orientations équivalentes, appelées variants, du plan (111) du cube sur le film Pt(111), variants mis en évidence sur l'encart C de la Figure 6.

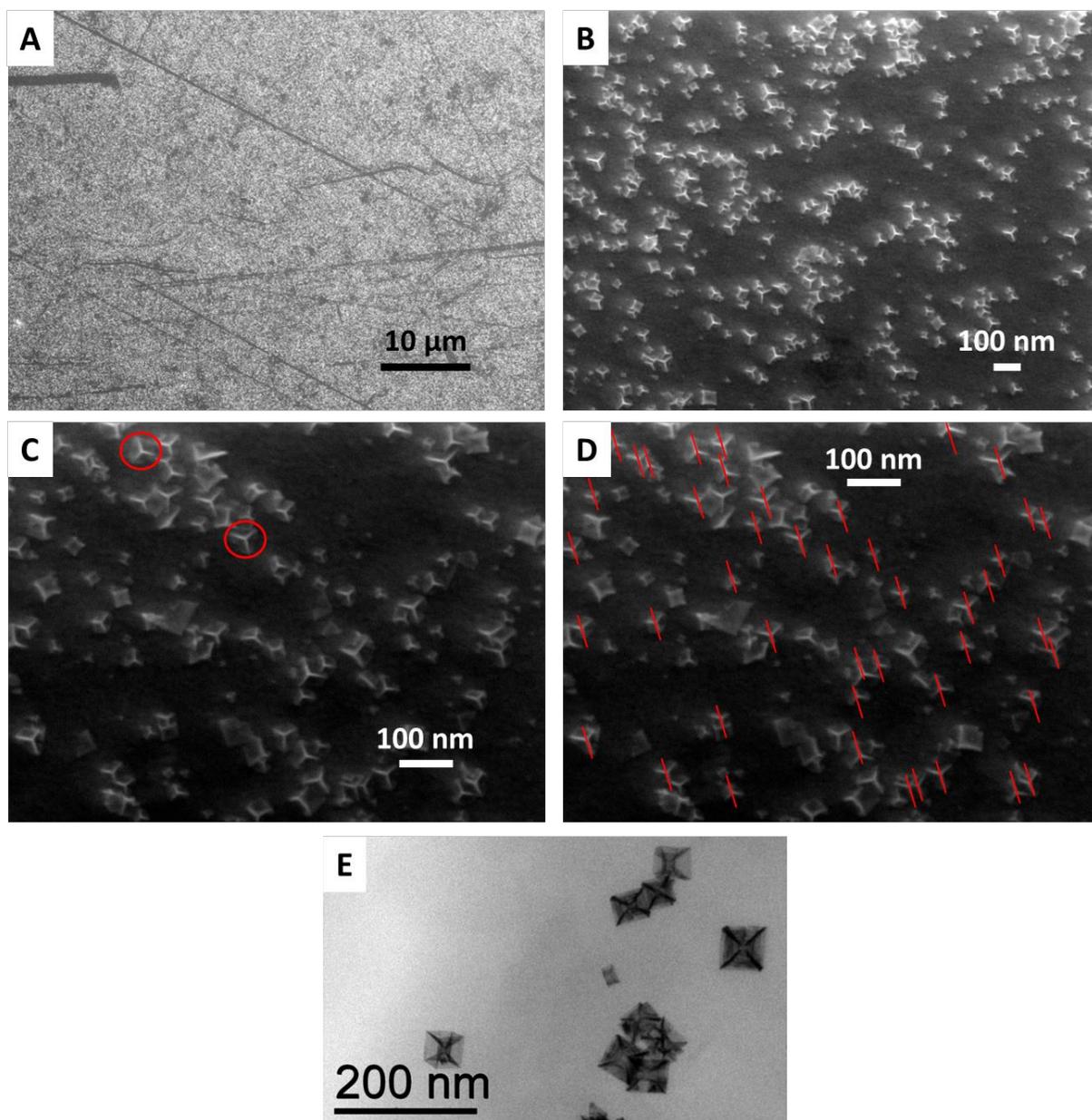


Figure 6 : (A, B, C, D) Clichés MEB à différents grossissements sur un échantillon après croissance sur substrat Pt (111) à 25°C, sous agitation pour une durée de réaction de 126h. (A) Vue à faible grossissement. (B), (C), (D) Clichés à fort grossissement, dans (C) les deux variants d'orientation dans le plan sont repérés en rouge. (D) Cliché identique à (C) avec la mise en évidence de l'orientation commune des cubes concaves sur la surface. (E) Cliché MET des particules contenues dans le surnageant.

Ces deux variants sont clairement attendus pour des raisons de symétrie des plans {111}, tels que représentés sur la Figure 7 (représentation schématique des deux variants). Enfin, on constate que certaines nanostructures ne semblent pas présenter les orientations décrites précédemment, si bien que cela laisse penser que ces objets seraient seulement déposés sur la surface après nucléation en solution ou alors qu'une restructuration du film par endroits ait eu lieu avant la croissance des objets.

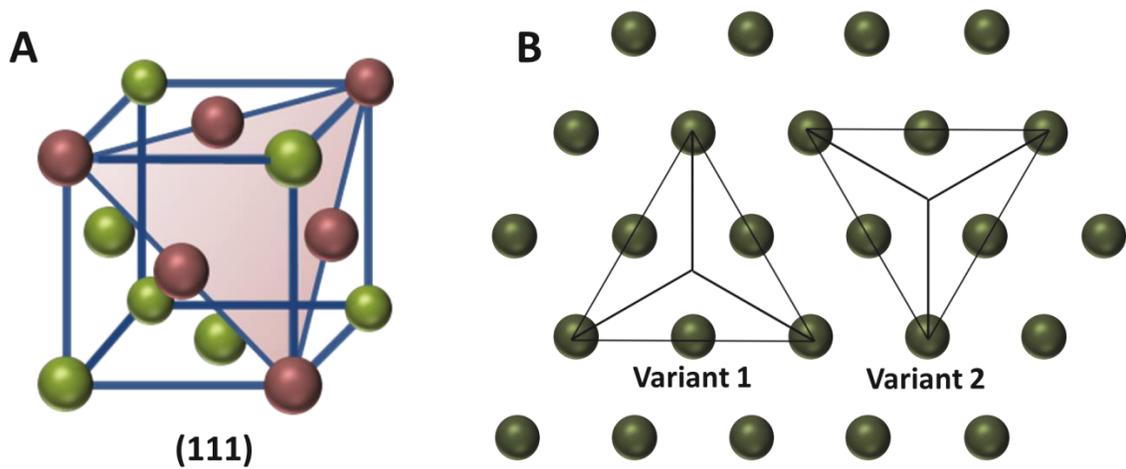


Figure 7 : (A) Représentation d'un plan (111) dans une maille élémentaire du réseau *fcc*. (B) Représentation schématique des deux variants possibles sur une surface (111).

Il apparaît sur les clichés MEB que les cubes ne présentent pas tous le même degré d'avancement de croissance (Fig. 8).

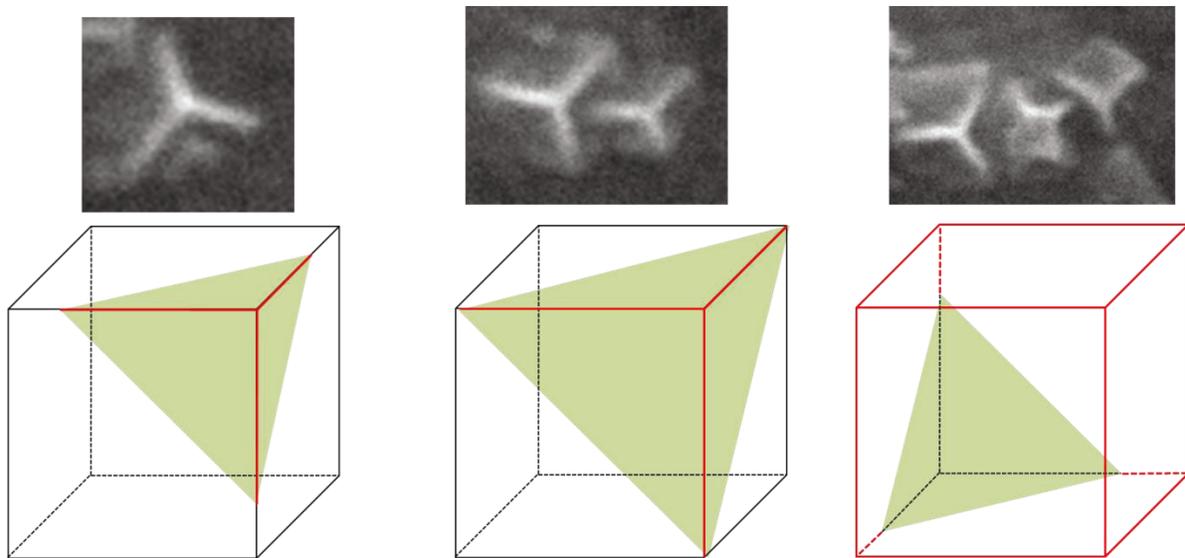


Figure 8 : Représentation schématique montrant différents degrés de croissance pour un même variant avec, au-dessus, la configuration correspondante observée en MEB. Par soucis de simplicité, un cube est représenté à la place d'un cube concave. La surface verte représente le plan (111) de contact commun au substrat et au cube. Les bords rouges représentent la partie du nano-objet développé directement sur la surface, les bords noirs représentent le reste du cube « virtuel ».

Cela suggère que la nucléation hétérogène n'est pas simultanée sur toute la surface et se déroule sur une plage de temps relativement longue. De plus, la vitesse de déposition des atomes sur les nucléis présents

sur la surface doit être suffisamment lente pour permettre aux atomes déposés de diffuser et ainsi faire grossir le cube concave. Dans le cas contraire, une croissance colonnaire devrait opérer à la place.

Le diffractogramme X confirme l'orientation des cubes concaves sur la surface (Fig. 8). En effet, seul le pic de diffraction Pt(111) apparaît : ce pic est inhérent au film de Pt déposé sur $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ mais cela suggère que les cubes ne présentent notablement pas d'autres orientations de croissances ((001) ou (110) par exemple). Ainsi, les cubes concaves présents sur la surface sont orientés avec leurs plans (111) parallèles à la surface. Cela peut laisser penser que les cubes concaves sont bel et bien épitaxiés sur la couche mince, bien que cela ne puisse être confirmé par des mesures complémentaires par DRX du fait de l'épitaxie même du film de Pt et de l'homoépitaxie attendue.

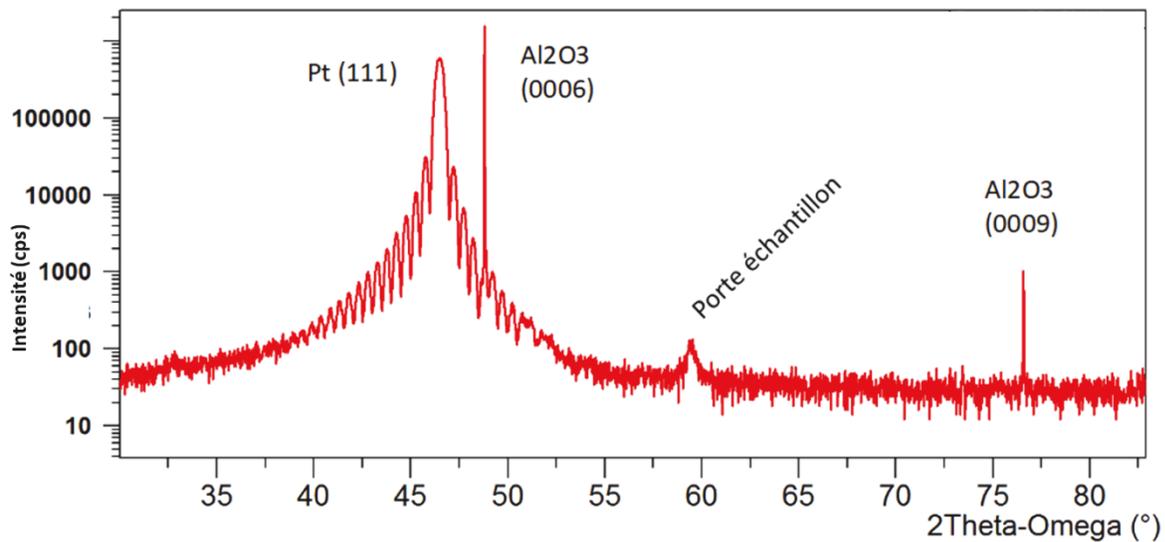


Figure 9 : Diffractogramme X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$ Co) d'un échantillon après croissance de Pt à 25°C sur Pt(111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Il apparaît les pics $\text{Al}_2\text{O}_3(0006)$ provenant du substrat, Pt(111) du film et des cubes et un pic parasite issu du porte-échantillon du diffractomètre.

A cette température (25°C), nous observons donc une très mauvaise reproductibilité des synthèses de nanocubes concaves sur films minces. Néanmoins pendant le stage de fin de cursus de master qui a précédé cette thèse, *S. Rodriguez* a pu produire quelques échantillons présentant une croissance directe des cubes concaves sur substrats, malgré un taux d'échec élevé. Une explication possible de la mauvaise reproductibilité de l'expérience est qu'à cette température la nucléation est un phénomène rare et en compétition avec la croissance, comme nous avons pu le constater lors de l'étude de croissance en solution (Ch1). Autrement dit, il n'y a pas une différence suffisante entre les énergies d'activation pour la nucléation et la croissance, elles ne peuvent donc pas être séparées de façon efficace dans le temps. Une nucléation en compétition avec la croissance signifie qu'il peut y avoir formation de nanoparticules en solution sans qu'il y ait de croissance sur le substrat. Ce phénomène peut être encore plus accentué si l'état de la surface du substrat, qui joue le rôle du germe, n'est pas toujours le même. Une telle différence peut aussi venir d'une contamination de la surface. Il faut noter que les substrats sont conservés en boîte à gants avant d'être utilisés. Bien qu'elle garantisse une absence d'oxygène et d'eau, son atmosphère n'est pas libre d'autres molécules qui sont probablement assez réactives pour s'adsorber sur une surface propre de Pt.

Bien que la synthèse semble peu reproductible, les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'organiser et d'orienter des nanocristaux de platine de forme originale sur un film mince de platine à basse température. Les caractérisations réalisées (MEB, DRX) montrent qu'une majorité des particules ont une orientation commune, avec un sommet du cube concave suivant la normale à la surface, dans deux configurations différentes.

Nous avons par la suite employé une température de 100°C pour effectuer toutes les autres expériences de croissance sur Pt (111).

4.1.2. Expérience réalisée à 100°C

À cette température, en l'absence de substrat, les particules adoptent une morphologie d'octopodes et de multipodes (voir chapitre 1). Comme attendu en vue de nos résultats à plus basse température, on observe systématiquement une nucléation dans le surnageant (Fig. 10, encart A), la nucléation homogène a donc lieu en même temps que la nucléation hétérogène. Lorsque la croissance est réalisée sur substrats, donc sans agitation, il n'apparaît pas de différences de morphologie des objets libres en solution par rapport à une synthèse sans substrats (Fig. 10, encart (A)).

Les observations MEB après synthèse mettent en évidence une couche dense de petits points couvrant la totalité de la surface (excepté en bordure du substrat) et mesurant $7,6 \pm 0,9$ nm (statistique réalisée sur 100 particules) (Fig. 10, encart (B)). L'observation MET en section transverse indique que la morphologie des particules obtenues sur la couche mince de Pt(111) est identique à celle des bras des multipodes produits par une synthèse traditionnelle sans substrat (Fig. 10, encart (C)). La largeur des particules est de $8,3 \pm 0,3$ nm (statistique sur 100 particules) ce qui correspond à la taille mesurée au MEB (moins précise du fait du manque de résolution des images). L'épaisseur moyenne de la couche de particules observées sur Pt(111) est d'environ 50 nm. Alors que la longueur des bras des particules libres en solution variait de 50 à plus de 200 nm, ici la longueur des particules sur le substrat est plus faible et beaucoup plus homogène. La nucléation hétérogène sur le substrat semble être simultanée sur toute la surface ; on n'observe pas ou peu d'inhomogénéité quant à la taille des particules épitaxiées sur la surface.

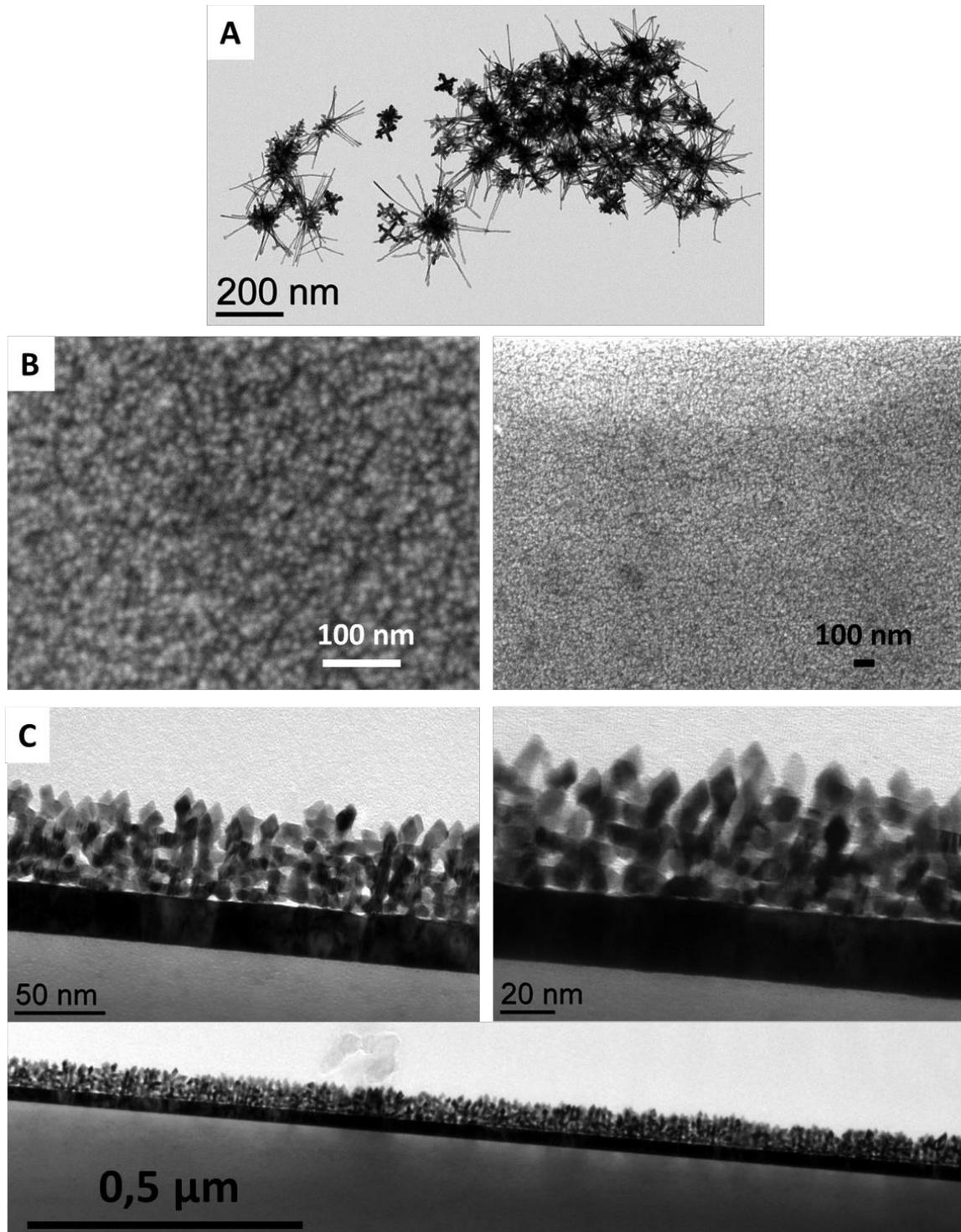


Figure 10 : Clichés d'un échantillon résultant d'une croissance sur Pt (111) à 100°C. (A) cliché MET des particules contenues dans le surnageant. (B) Clichés MEB de la surface de l'échantillon, la largeur des points correspondant aux particules, est de $7,6 \pm 0,9$ nm (statistique sur 100 particules). (C) Clichés MET en section transverse : la longueur des particules est d'environ 50 nm et la largeur $8,3 \pm 0,3$ nm (statistique sur 100 particules).

Une observation d'une section transverse de l'échantillon a permis d'observer en haute résolution sa structure exacte (Fig.11). L'observation a été réalisée par *Pier-Francesco Fazzini* de l'équipe *Nanomagnétisme* du LPCNO. Nous avons pu vérifier que la direction de croissance des nanoparticules ainsi que l'orientation cristallographique des facettes correspondaient à celle proposée pour les structures obtenues précédemment dans l'équipe ^[22]. De plus, nous avons pu vérifier la relation d'épitaxie entre la couche mince et les particules : on distingue clairement la continuité des plans (111) entre la couche mince et les particules, ainsi que l'axe de zone [011] commun aux deux (soit la relation d'homoépitaxie Pt(111) [011] // Pt(111) [011]) (Fig. 11).

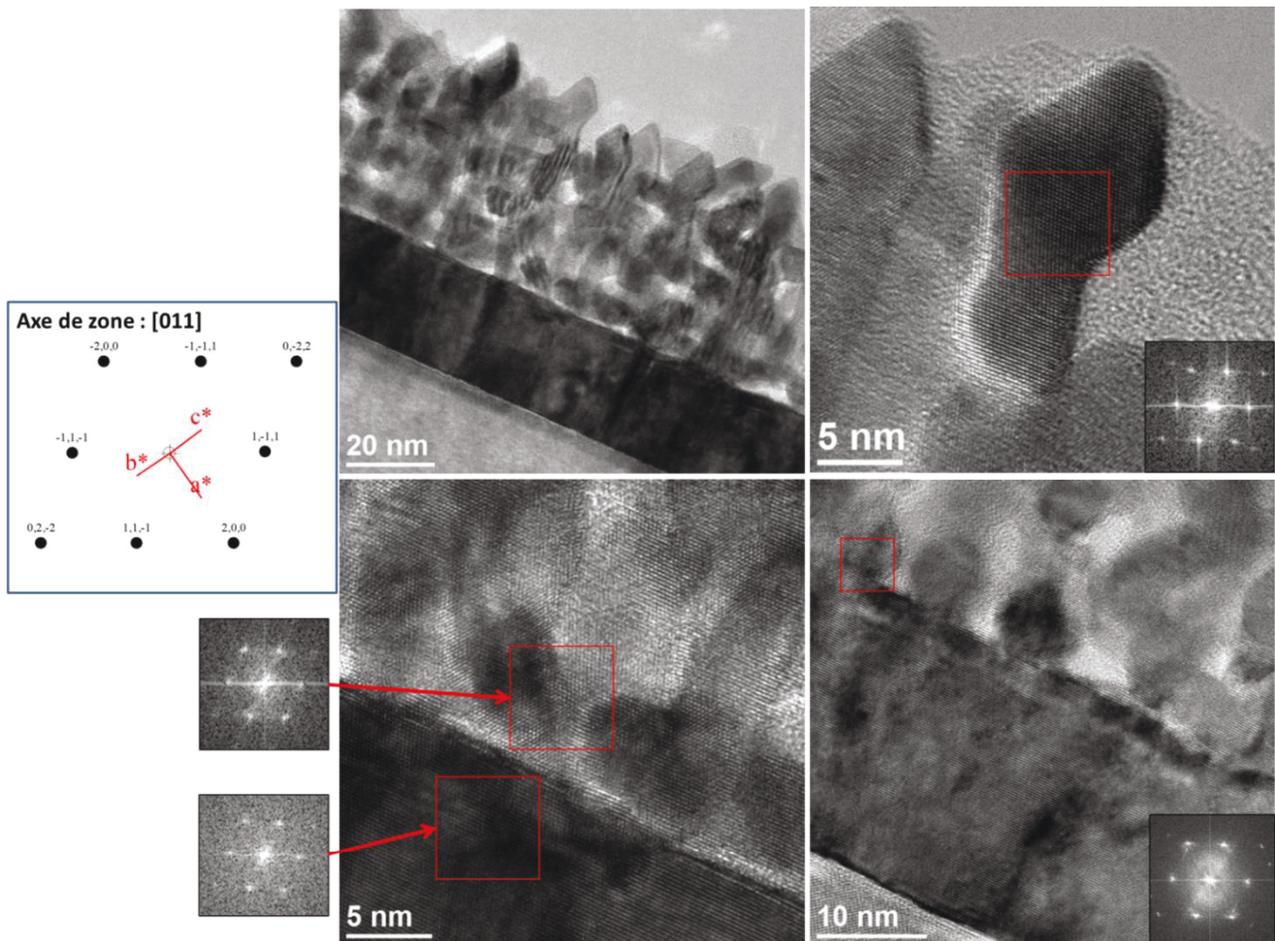


Figure 11 : Observation en HREM (MET haute résolution) d'un échantillon en section transverse résultant d'une croissance sur Pt (111) à 100°C. Chaque transformée de Fourier (cadres rouges) correspond à l'axe de zone [011] indiqué en insert et montre l'orientation commune du support et des nano-objets épitaxiés.

La mesure de DRX réalisée par *Thomas Blon* est conforme aux observations MET avec seulement l'apparition du Pt(111) (Fig. 12).

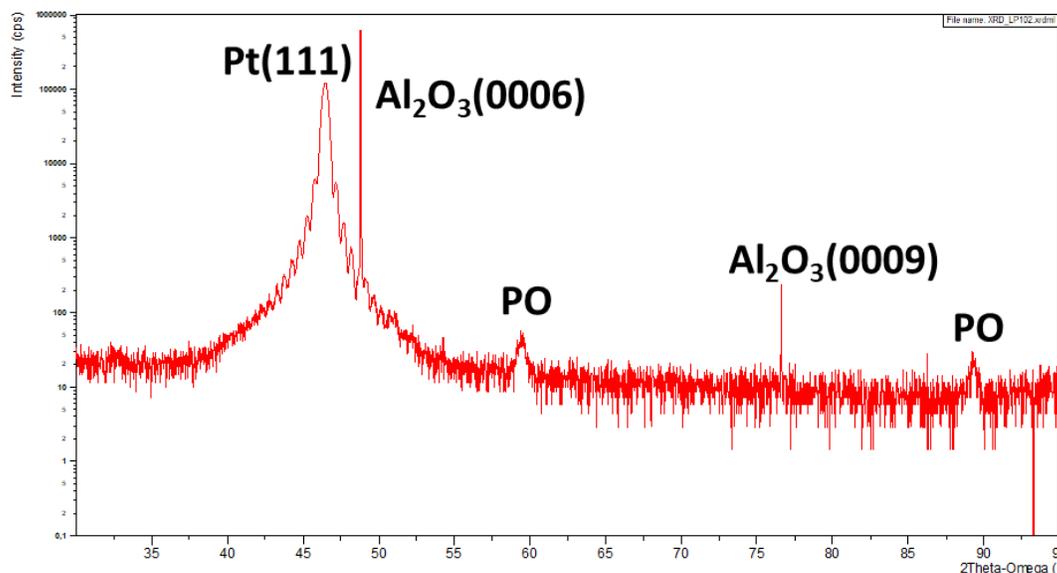


Figure 12 : Diffractogramme X d'un échantillon après croissance à 100°C sur Pt(111). Les pics visibles proviennent de α -Al₂O₃, de la couche mince de platine ainsi que des particules sur la surface (que l'on ne peut dé-corréler dans le cas d'une homoépitaxie) et du porte-échantillon (PO).

Enfin, il est apparu qu'à cette température de 100°C, les réactions sont très reproductibles d'après les observations MEB et DRX. En conclusion, nous voyons qu'à cette température, la croissance épitaxiale d'un réseau dense de nanocristaux de platine sur une surface du même métal par homoépitaxie est possible. L'orientation et la direction de croissance est commune pour toutes les particules présentes sur le film et est imposée par le substrat.

Nous avons pu voir au premier chapitre que lorsque l'on utilise un précurseur de platine différent, la morphologie des objets est différente. Nous avons donc utilisé le Pt(acac)₂ dans des conditions similaires que précédemment pour une croissance sur Pt(111).

4.1.3. Expérience réalisée à 100°C en utilisant Pt(acac)₂ comme précurseur

Nous avons dans un premier temps essayé de remplacer le PtCl₂ 98% par celui à 99,9%, en utilisant des conditions permettant de former des cubes (chapitre 1 section 3.4.), donc en utilisant le 2,2,4-triméthyl pentane comme solvant et à 100°C. Cependant, les observations MEB ne nous ont pas permis de différencier cet échantillon de ceux produits avec le PtCl₂ 98% à 100°C dans le toluène. N'ayant pas pu observer cet échantillon en section transverse, nous ne pouvons pas déterminer la nature des morphologies formées sur la surface. Nous avons donc exploré la croissance sur supports orientés en utilisant le Pt(acac)₂ dans les mêmes conditions.

Lorsque nous avons utilisé le Pt(acac)₂ comme précurseur dans le toluène à 20°C en l'absence de substrat, nous avons pu voir la formation de cubes concaves mais également d'autres morphologies (feuilletés,

bâtonnets) (voir chapitre 1 Fig. 41, 42 et 43). Ici, nous avons tout d'abord réalisé la synthèse en absence de substrat, afin d'identifier la morphologie produite en solution en utilisant ce précurseur à 100°C pour 24h de réaction. Nous avons directement choisi un autre solvant que le toluène, le 2,2,4-triméthyl pentane, celui-ci ayant permis la production des cubes simples de platine de façon homogène et permettant d'éviter l'hydrogénation du solvant au cours de la réaction. Dans ces conditions de solvant et de température, en conservant les mêmes conditions que pour la production de cubes concaves (concentrations identiques, ratio Pt/ODA : 1/25), on observe la formation de plusieurs morphologies : majoritairement des cubes, ainsi que des bâtonnets et des particules de contour triangulaire, probablement des tétraèdres (Fig. 13).

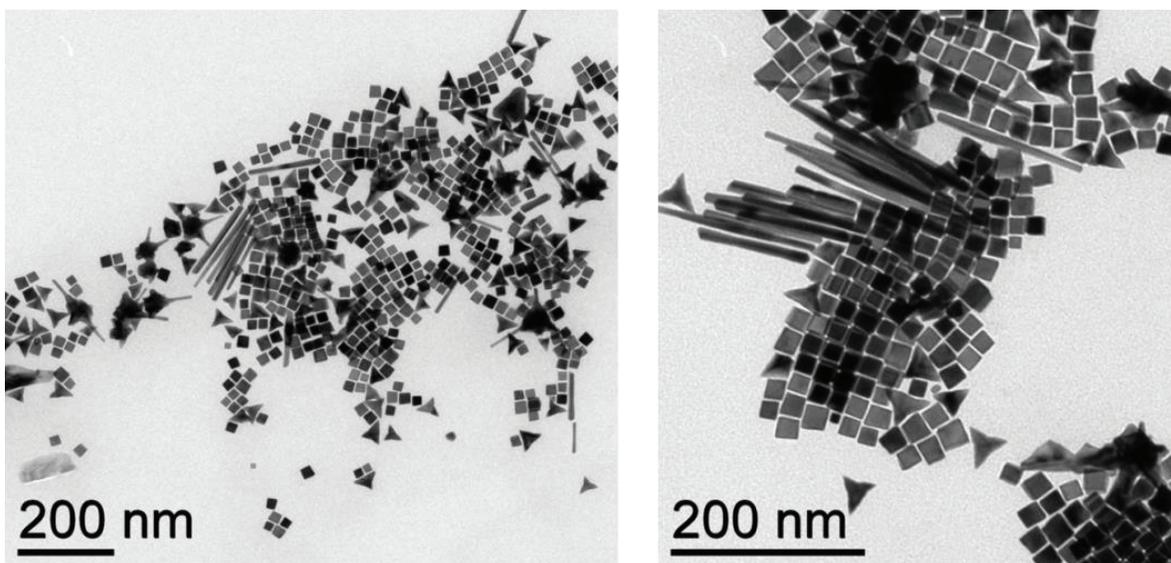


Figure 13 : Clichés MET des particules obtenues par la synthèse utilisant $\text{Pt}(\text{acac})_2$ comme précurseur dans le 2,2,4-triméthyl pentane à 100°C pour 24h, sans substrat et en utilisant les mêmes conditions (concentrations, ratio Pt/ODA : 1/25) que pour la synthèse de cubes concaves et les multipodes présentées au chapitre 1.

Lorsque l'on ajoute le substrat dans la solution, donc sans agitation, les particules produites en solution, dans le surnageant, sont identiques, bien que certains bâtonnets prennent la forme d'ellipsoïde prolate (Fig. 14, encart (A)).

L'observation MEB du substrat montre un réseau dense de particules homogène sur la surface, (Fig. 14, encarts (B), (C) et (D)). La morphologie des objets n'a malheureusement pas pu être investiguée plus précisément (observations MEB délicates et échec de la préparation de lames minces pour l'observation MET en section transverse). Il apparaît toutefois en MEB à fort grandissement une forme triangulaire ou pyramidale des particules. Il faut noter que si des nanoparticules tétraédriques ou cubes simples étaient

développées sur le support Pt(111), par MEB on observerait des formes de contour triangulaire la seule différence étant que les tétraèdres exposeraient des facettes (111) alors que les cubes des facettes (100).

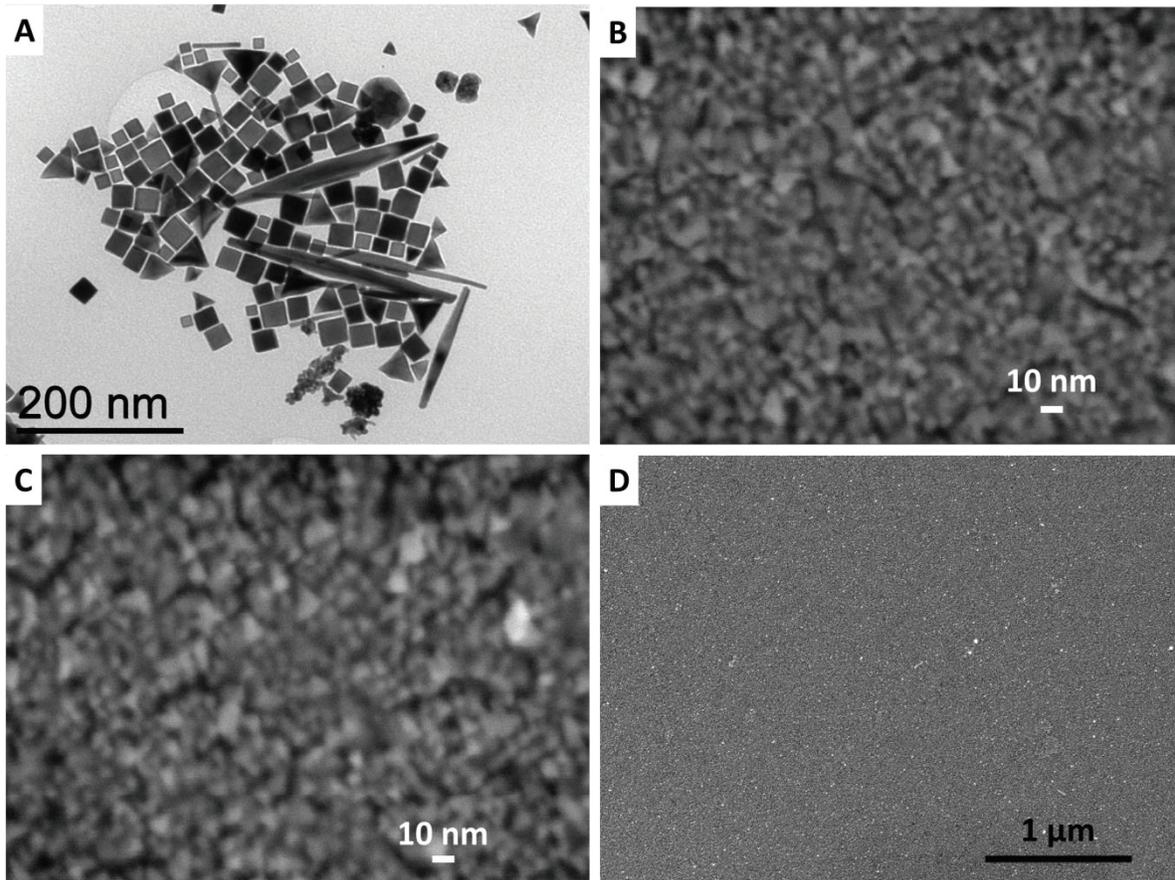


Figure 14 : (A) Cliché MET des particules contenues dans le surnageant de la synthèse. (B), (C), (D) Clichés MEB après synthèse sur Pt(111) en utilisant le $\text{Pt}(\text{acac})_2$ comme précurseur dans le 2,2,4-triméthyl pentane (solvant) à 100°C pour 24h de synthèse.

Nous voyons ici que suivant les conditions employées (température et précurseur), il est possible de moduler la morphologie des objets dont la croissance est effectuée sur une surface possédant une orientation cristallographique définie.

Nous allons maintenant discuter les résultats de croissances à 100°C sur une orientation différente de la couche mince de platine, *i.e.* l'orientation Pt(001).

4.2. Expérience réalisée à 100°C sur film mince Pt(001)

Afin de stabiliser une couche mince en orientation de croissance Pt(001), le dépôt par pulvérisation cathodique a été effectué à 350°C sur un substrat MgO(001) avec l'ajout d'une couche de mouillage de Cr. En effet, le choix de la température de dépôt et le choix du substrat utilisé ne sont pas toujours suffisants

pour obtenir à la fois l'épitaxie et un bon mouillage du film de Pt ; un film très mince de 5 nm de Cr à l'interface MgO/Pt permet alors d'y remédier.

La synthèse à 25°C en utilisant le PtCl₂ 98% est apparue inopérante sur Pt(001). Nous allons nous intéresser uniquement aux résultats de la synthèse réalisée à 100°C pour sur Pt(001).

Les mélange de nano-objets prélevés dans le surnageant consiste alors presque exclusivement en des octopodes ainsi que quelques tripodes possédant de plus longues branches (Fig. 15, encart (A)). Pour rappel avec un précurseur vieilli nous obtenons en solution ce même type d'objets (Ch1, Fig. 66). Sur la surface Pt(001), la densité d'objets est faible. Cela pourrait être dû au vieillissement du précurseur puisque de nombreux germes déjà présents en solution pourraient limiter la nucléation hétérogène sur le substrat. Comme on peut le constater il est difficile d'observer l'échantillon en MEB à cause de la présence de matière organique qu'on ne peut pas éliminer par lavage. Les objets observés sur la surface sont de deux types : des particules de forme plutôt isotrope et d'autres allongées. Les premières semblent correspondre aux octopodes observés en solution. Il est donc possible que ce soient des objets formés en solution, déposés sur la surface et toujours présents malgré les lavages. Les deuxièmes semblent correspondre aux « bras » des tripodes observés dans le surnageant. Ce serait donc le même type d'objets que ceux ayant crûs sur Pt(111) mais avec une orientation différente. La direction de croissance resterait donc la direction <111> quelle que soit l'orientation de la surface. Malheureusement, ici encore, nous n'avons pu obtenir de lame mince en section transverse pour confirmer/infirmer les observations MEB.

Pour un substrat vierge de Pt(001) à l'issue du dépôt du film, les pics de diffraction X Pt(002) et Cr(002) sont attendus. Toutefois, il apparaît une recristallisation du film spontanée en fonction du temps : un pic Pt(111) apparaît progressivement plusieurs semaines après le dépôt, car les plans (111) sont plus stables (famille de plans de plus faibles énergies de surface) comme dans tous les matériaux cristallisants dans le réseau *cf*c. La mesure DRX du substrat après croissance en solution fait apparaître les pics de diffraction Pt(111) et Pt(002) (Fig. 16). On ne peut pas exclure qu'il y ait des objets simplement déposés sur la surface pouvant présenter leurs plans (111) parallèle à la surface. Etant donné la faible densité d'objets sur la surface, il est toutefois raisonnable de penser que le pic Pt(111) provient principalement de la recristallisation du film. On peut aussi envisager la possibilité qu'au début de la réaction en solution, une couche continue de Pt se forme sur la couche initiale (001) par des atomes de Pt venant de la solution. Nous pouvons supposer que cette croissance ne se fait pas de façon strictement épitaxiale partout et des fautes d'empilement permettent une recristallisation de certains domaines du film qui aboutisse à une exposition de plans (111). Néanmoins, compte tenu de l'absence d'images de qualité suffisamment bonne, ni des sections transverses pour vérifier par MET si les objets sont directement développés sur le substrat ou bien simplement déposés, il est impossible de conclure.

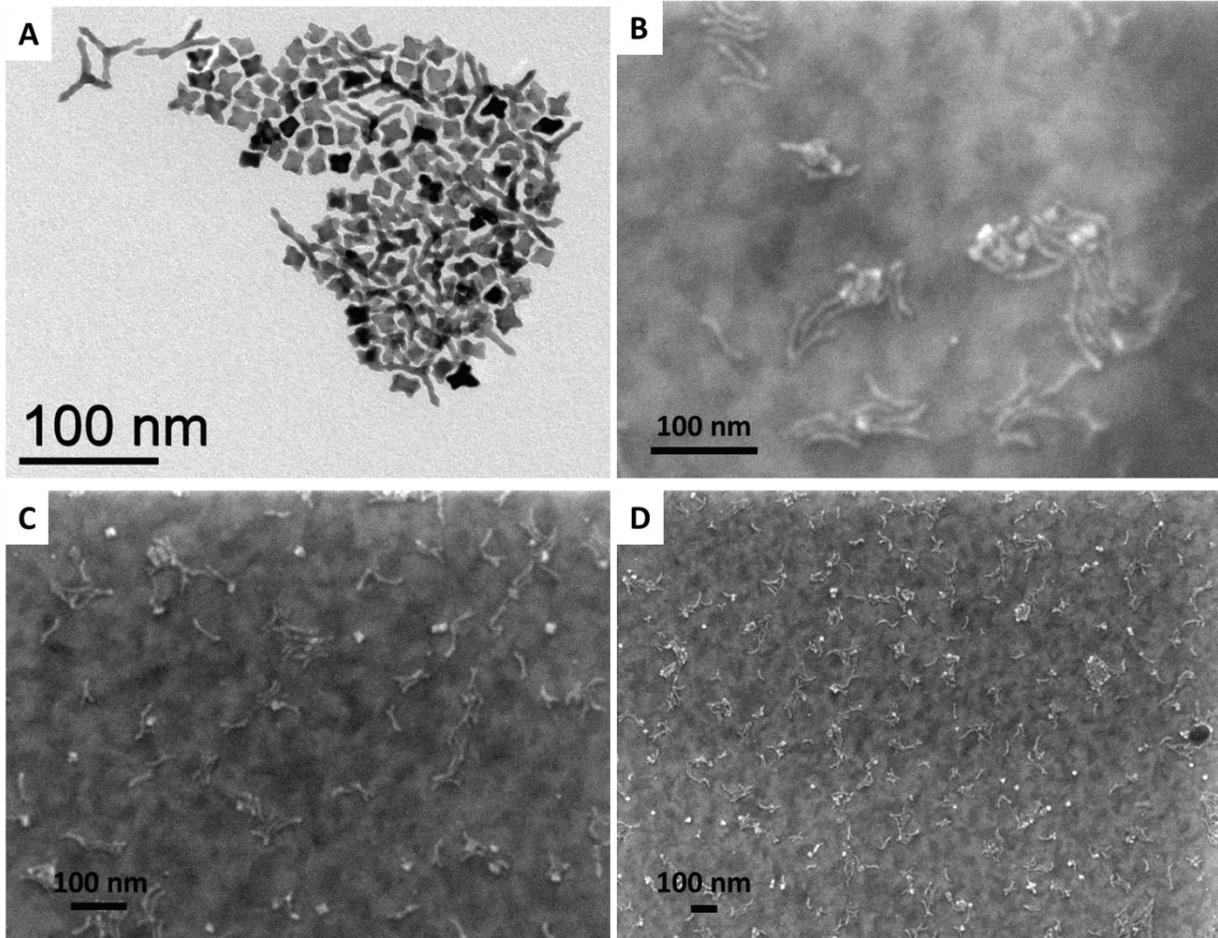


Figure 15 : Photos d'un échantillon résultant d'une synthèse sur Pt(001) à 100°C pour 24h. (A) Cliché MET des particules contenues dans le surnageant. (B), (C) et (D) Clichés MEB à différents grossissements de la surface de l'échantillon.

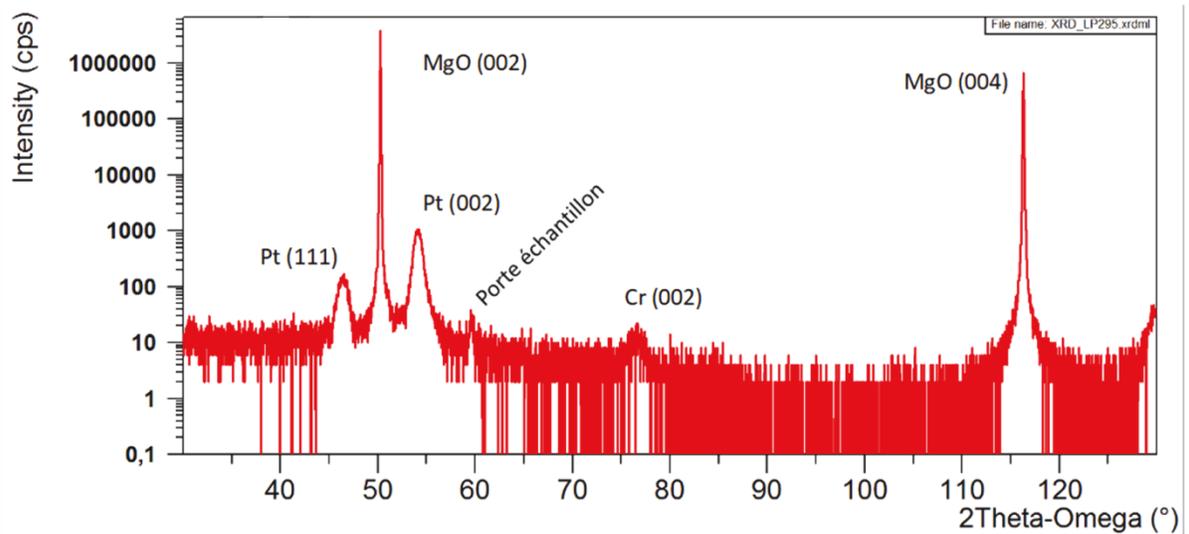


Figure 16 : Diffractogramme d'un échantillon après synthèse à 100°C sur Pt(001). Il apparaît les pics MgO (002), du porte échantillon (PO), du Cr(002) ainsi que Pt(111) et Pt(002).

En conclusion, la synthèse à 100°C sur un film Pt (001) présente ici peu d'intérêt : la densité de particules à la surface est très faible. De plus l'instabilité de ce type de surface handicape la caractérisation des nanoparticules qui ont cru sur le film.

Après avoir essayé différentes orientations cristallographiques des couches minces de platine dans la synthèse à 100°C, nous avons voulu essayer d'autres types de métaux, tel que l'or ou le chrome.

4.3. Expérience réalisée à 100°C sur film mince Au(111)

Contrairement aux cas précédents, le film d'or est ici déposé sur Si(001) ce qui permet notamment une préparation en lame mince plus aisée, le silicium étant beaucoup moins rigide que le saphir. Les dépôts de Au 20 nm sont réalisés par évaporation à température ambiante avec l'ajout d'une couche d'accrochage de Cr de 5 nm. Ce type de dépôt permet d'obtenir un film mince texturé Au(111).

Les images MEB (Fig. 17, encart (A) et (B)) révèlent une surface non totalement couverte bien que la densité des particules semble être importante. Les images ne sont toutefois pas assez résolues pour permettre de déterminer la morphologie des objets. L'observation MET en section transverse indique la croissance de particules allongées mais de contour très arrondi formant une couche de 15 nm d'épaisseur (Fig. 17, encart (D) et (E)). Les particules présentes dans le surnageant semblent être légèrement plus arrondies que les multipodes produits par le même type de synthèse en absence de support (Fig. 17, encart (C), à comparer avec la Fig.10). On peut donc penser à une particularité de la synthèse en présence d'une surface d'or comme germe produisant des particules moins facettées, i.e. plus arrondies. De plus, il semble que les particules soient épitaxiées sur la surface d'or : sur les images MET en basse résolution, aucun espace n'est visible entre la couche d'or et les particules (Fig. 17, encart (D) et (E)). Cependant, nous n'avons pas réalisé de HREM sur cette section transverse, nous ne pouvons donc pas confirmer cette hypothèse.

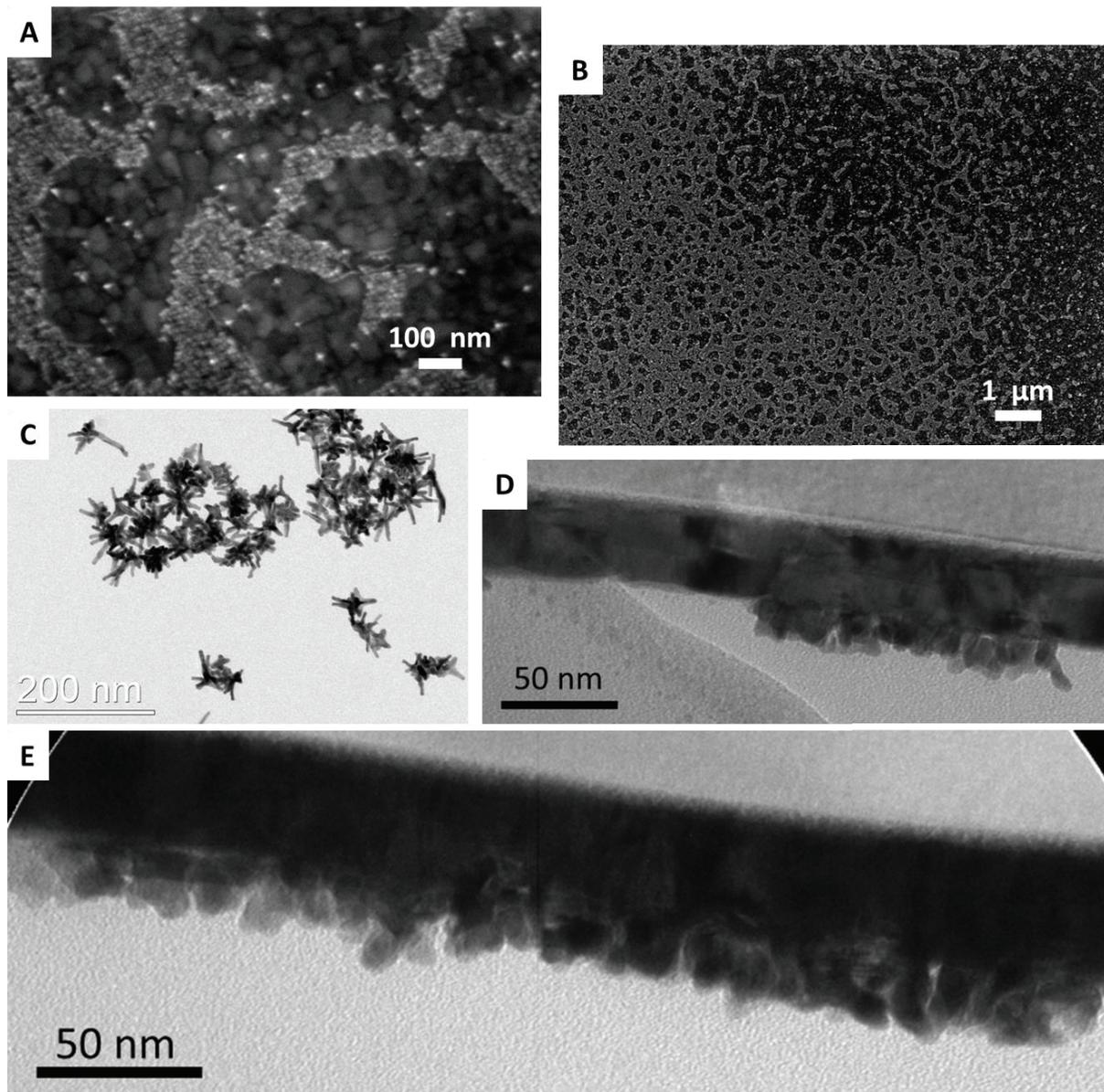


Figure 17 : Photos d'un échantillon résultant d'une synthèse sur Au (111) à 100°C. (A) et (B) Clichés MEB de la surface de l'échantillon. (C) Cliché MET des particules contenues dans le surnageant. (D) et (E) Clichés MET en section transverse de l'échantillon.

Hormis les pics issus du substrat et des couches minces déposées, la mesure DRX montre la présence des pics Pt(111) (dans l'épaule du pic Au(111)) et Pt(002) (Fig. 18). La présence du pic Pt(111) est attendue si la croissance est épitaxiée, donc si les plans (111) des particules de Pt épitaxiées sur le substrat sont parallèles aux plans (111) de la couche mince d'au. La présence du pic Pt(002) est surprenante étant donné l'orientation (111) du film Au. Ceci peut être dû à la présence d'objets simplement déposés sur la surface, non épitaxiés, et pouvant ainsi présenter des plans (001) parallèles à la surface ou bien la formation d'une couche de Pt non épitaxiée avec différents domaines (111) et (001).

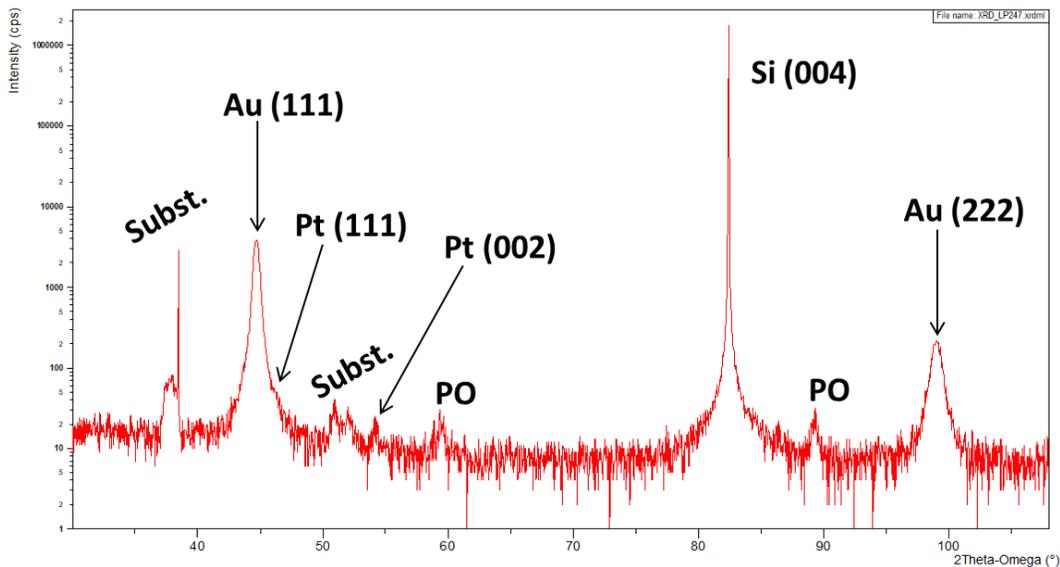


Figure 18 : Diffractogramme DRX après synthèse à 100°C sur Au (111). Il apparaît les pics du substrat Si(004), du porte échantillon (PO), de Au(111) et les pics de diffraction Pt (111) et Pt(002).

Il apparaît donc que la croissance de particules de platine sur substrats n'est pas rigoureusement identique suivant la nature du substrat utilisé : non seulement la densité de couverture de la surface n'est pas la même mais la morphologie des objets semble également impactée. Il est à noter deux différences notables par rapport aux substrats de Pt. Premièrement, la couche de Au(111) est texturée *i.e.* non épitaxiée, comparativement au film de Pt(111) étudiée précédemment. Une couche texturée est composée de grains orientés selon une orientation commune dans la direction perpendiculaire au substrat (orientation hors plan), $\langle 111 \rangle$ dans le cas présent, mais présentant des orientations différentes dans le plan du film. Autrement dit, les grains du film croissent tous selon des plans (111) mais leur orientation dans le plan n'est pas définie de manière unique. La différence de qualité cristalline du film utilisé peut influencer la nucléation de Pt sur la surface et le degré d'orientation des nanostructures obtenues. De plus, le désaccord paramétrique (définition en annexe n°4) de 5% entre Pt et Au (de paramètres de mailles respectifs de 3,92 Å et 4,08 Å) pourrait défavoriser en partie la croissance de nanostructures de Pt sur Au(111) comparativement à Pt sur Pt(111), bien que le désaccord soit ici faible. En conclusion, en l'état il n'y a pas d'explication claire permettant de discuter la différence de croissance de nano-objets de Pt sur Au(111) et Pt(111).

4.4. Expérience réalisée à 100°C sur film mince Cr(001)

La couche mince de chrome de 20 nm est déposée par évaporation thermique à 360°C sur un substrat MgO (001).

Les clichés MET des particules prélevées dans le surnageant indiquent le même type de particules produites habituellement à cette température, en considérant ici également que le précurseur utilisé a déjà été fortement décomposé au moment de la synthèse (voir chapitre 1) (Fig. 19, encart (A)).

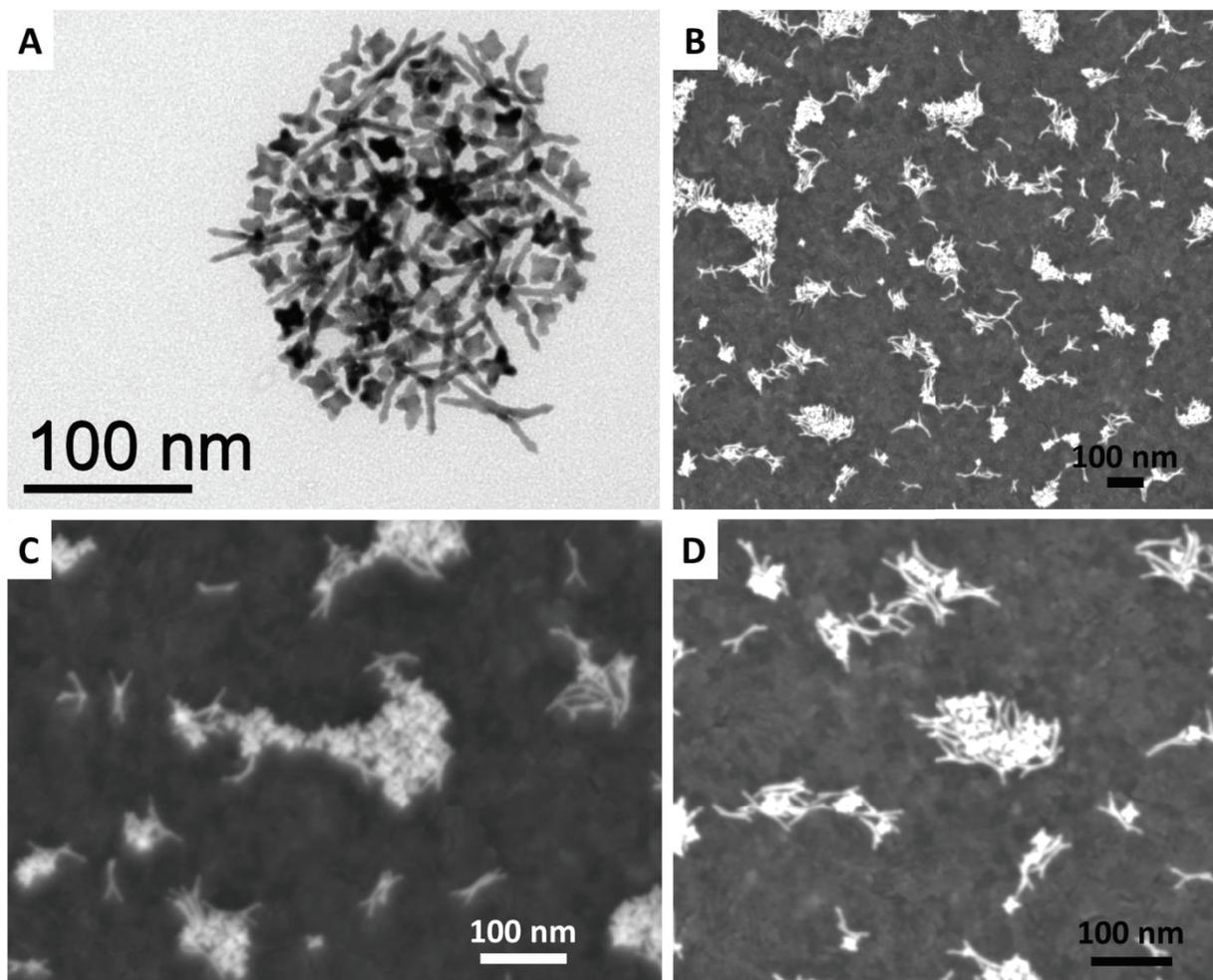


Figure 19 : Clichés de microscopie électronique d'un échantillon résultant d'une synthèse sur un film de Cr(001) à 100°C pour 24h de réaction. (A) Cliché MET des particules prélevées dans le surnageant. (B), (C) et (D) clichés MEB de la surface de l'échantillon à différents grossissements.

Les clichés MEB (Fig. 19, encarts (B), (C) et (D)) indiquent un échantillon semblable à celui produit à 100°C sur Pt (001) (Fig. 15, encarts (B), (C) et (D)). Il apparaît une faible densité d'objets sur la surface qui peut également trouver son origine dans l'état de décomposition avancée du précurseur. De plus, deux types de nanostructures sont observées qui semblent correspondre aux formes détectés en solution : des octopodes et d'autres allongées et inclinées (Fig. 19, encart (A)). Le chrome cristallise dans un réseau cubique centré (cc), son paramètre de maille est de 2,88 Å. Le désaccord paramétrique entre le platine et le chrome est de -3,8%. La similarité des objets en surface du film ainsi que de la densité obtenue par rapport au Pt(001) indiquent que la croissance épitaxiée du platine sur le chrome est possible.

Le diffractogramme DRX ne fait pas état de pics associés au platine (Fig. 20) ce qui peut s'expliquer par la faible densité d'objets présents sur la surface. Cependant, alors que la présence du pic Cr(002) est attendue d'après la croissance du film mince, il apparaît un pic Cr(110) dans l'épaule du pic MgO(002). L'énergie de surface de plans Cr(110) étant inférieure à celle des plans Cr(001), il est possible, comme dans le cas du Pt (001), qu'une recristallisation du film de Cr opère dès le dépôt de la couche mince^[23].

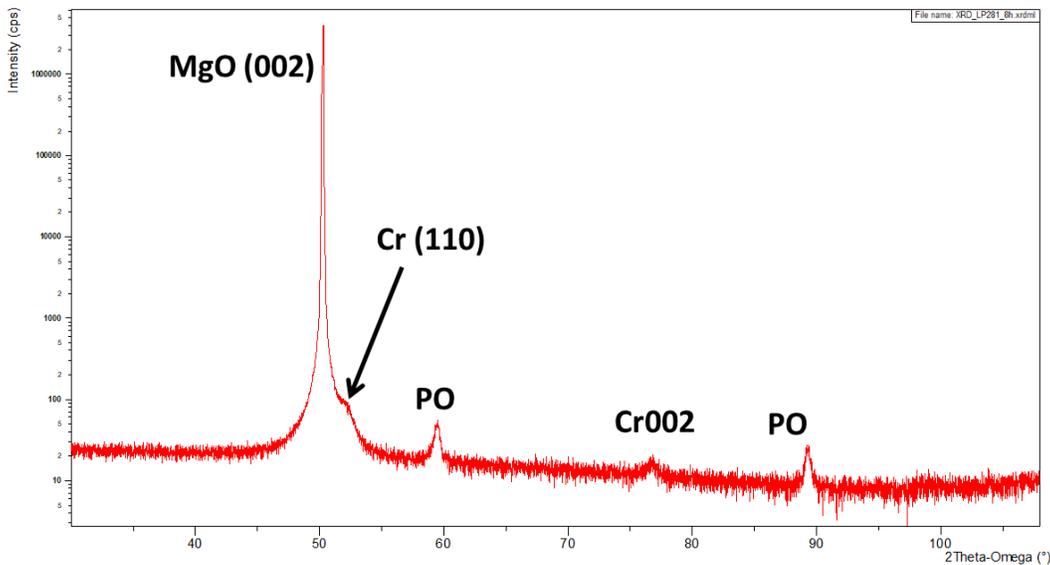


Figure 20 : Diffractogramme DRX d'un échantillon après synthèse de Pt à 100°C sur Cr(001). Il apparaît les pics MgO(002) du substrat, du porte échantillon (PO) et de la couche mince de chrome, Cr(110) et Cr(002).

En conclusion, bien qu'il semble que nous ayons réussi à faire croître des nanocristaux sur la surface Cr(001), la densité d'objets en surface du film est très faible. D'après les observations MEB, l'échantillon ressemble à celui obtenu dans le cas d'une croissance à 100°C sur Pt(001).

Concernant la croissance directe de nanoparticules de platine sur couches minces cristallographiquement orientées, nous avons vu que pour le cas de l'utilisation d'un substrat de Pt orienté (111), la croissance des nano-objets est possible aussi bien pour la réaction à 100°C qu'à 25°C, bien qu'à basse température, une mauvaise reproductibilité est à noter. L'utilisation des substrats Pt(001) et Cr(002) à 100°C résulte à une faible densité d'objets présents à la surface présentant des morphologies d'octapode et de particules allongées. Enfin, lorsque la couche mince est composée d'Au orienté (111), une croissance qui semble épitaxiale de particules arrondies de Pt couvrant une grande portion de surface est observée.

Après avoir essayé différents types de films de compositions et d'orientations variés, nous allons maintenant montrer les résultats obtenus en utilisant des mousses de nickel et de cuivre comme supports de la croissance.

4.5. Réactions sur mousses métalliques

Ces tests sur différentes surfaces métalliques nous ont permis d'envisager la production de catalyseurs supportés sur des pièces métalliques microstructurées, des mousses métalliques, afin d'envisager une application en catalyse.

En effet, dans bon nombre de réactions de catalyse hétérogène, les substrats sont en phase gazeuse (telles que la catalyse Fischer-Tropsch, ou, pour le platine, certaines réactions d'hydrogénation ou encore les réactions survenant dans les pots catalytiques des automobiles – oxydation du CO, réduction des NOx ...). Les supports solides monolithiques présentant des pores suffisamment larges pour que le gaz puisse circuler sans sauts de pression présentent un grand intérêt ^[24]. Nous avons donc préparé des catalyseurs basés sur des supports métalliques sous forme de mousse. En effet, les mousses métalliques peuvent répondre à ces exigences et permettre de plus une bonne évacuation de la chaleur en cas de réaction exothermique, protégeant ainsi le catalyseur de forts pics de chaleur pouvant fondre ou faire diffuser le métal actif, mais également une bonne accessibilité à la phase active du catalyseur située à l'intérieur de la mousse ^[25].

Dans cette optique, nous avons testé la croissance des nanostructures de Pt *in-situ* sur deux mousses, l'une de cuivre et l'autre de nickel. Ces deux mousses répondent aux différents prérequis énoncés précédemment : des conceptions thermiques élevées, particulièrement dans le cas du cuivre. Il est à noter que ces mousses métalliques sont polycristallines, contrairement aux substrats utilisés précédemment. Les caractéristiques des deux mousses commerciales utilisées sont présentées sur le Tableau 01.

Tableau 01 : Caractéristiques des deux types de mousses métalliques utilisées

Mousse de cuivre	Mousse de nickel
Pureté du cuivre : 99,9 %	Pureté Nickel : 95 %
Epaisseur : 6,35 mm	Epaisseur : 1,6 mm
Densité brute : 0,8 g.cm ⁻³	Densité brute : 0,45 g.cm ⁻³
Porosité : 91 %	Porosité : 95 %
Pores/cm : 16	Pores/cm : 20
Conductivité thermique (Cu) : 399 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité thermique (Ni) : 91 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Pour la croissance de nano-objets de Pt, la mousse est directement introduite dans le milieu réactionnel contenant un ratio Pt/ODA de 1/25 (identique aux cas des synthèses sur couches minces), donc sans agitation. Ici encore, aux deux températures de synthèse, 25°C et 100°C, il y a nucléation homogène en solution, la couleur du surnageant étant toujours noire.

Dans le cas de la synthèse des cubes concaves supportés sur les mousses métalliques, la température de réaction est fixée à 25°C pour les mêmes raisons qu'énoncées précédemment. Après 72 h de réaction, la mousse présente une légère teinte sombre à l'œil nu, plus marquée dans le cas de la mousse de cuivre que pour celle de nickel pour laquelle la couleur grise est à peine atténuée. On peut donc se poser la question du succès de la croissance des cubes concaves dans le cas de la mousse de nickel.

Concernant la synthèse à 100°C, produisant des multipodes en solution, la mousse de cuivre est couverte d'une couche noire devant correspondre au platine déposé. Contrairement à la croissance sur mousse de cuivre, la couleur de la mousse de nickel après synthèse n'a pas ou peu changée (peut être une légère teinte foncée).

Les observations MEB des échantillons se sont avérées encore plus délicates que dans le cas des supports plans à cause de leur irrégularité de forme en plus de la présence de ligands résiduels sur la surface qui amène des problèmes de charge de l'échantillon limitant de fait la résolution. Les clichés confirment toutefois la présence de particules sur la surface de la mousse de cuivre quelle que soit la température, 25°C et 100°C (Fig. 21, encart (C) ; Fig. 22, encart (B) et (C) ; Fig. 23, encart (B) et (C)). Dans le cas de la synthèse à 25°C sur mousse de cuivre, bien que l'on distingue des objets déposés, la mauvaise résolution limite la détermination de la morphologie des nanostructures (Fig.21, encart (C)).

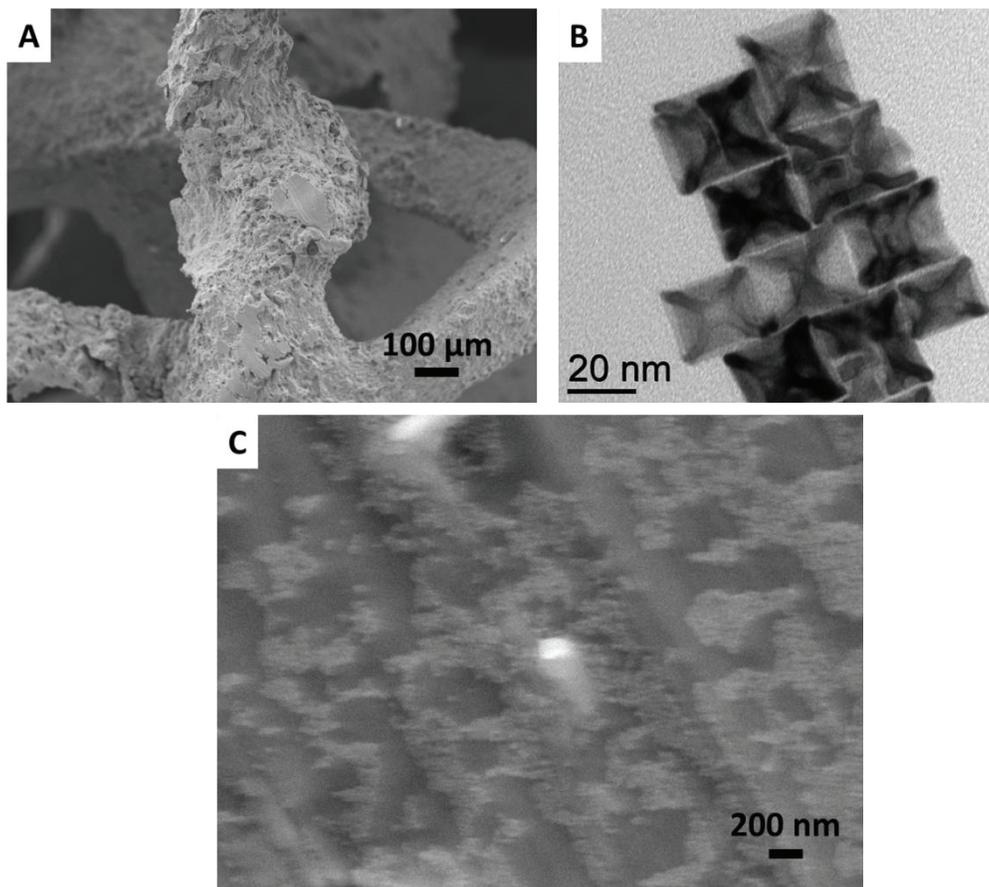


Figure 21 : Clichés de microscopies électroniques d'un échantillon résultant d'une synthèse sur une mousse de cuivre à 25°C pour 72h de réaction. (A) et (C) Clichés MEB de la surface de la mousse. (B) Cliché MET des particules prélevées dans le surnageant.

On ne peut donc pas affirmer qu'il s'agit de cubes concaves. La couverture de la surface par les objets est partielle à 25°C alors qu'elle est totale à 100°C avec des multipodes : cela est cohérent avec les observations réalisées à l'œil nu (Fig. 22, encart (B) et (C)).

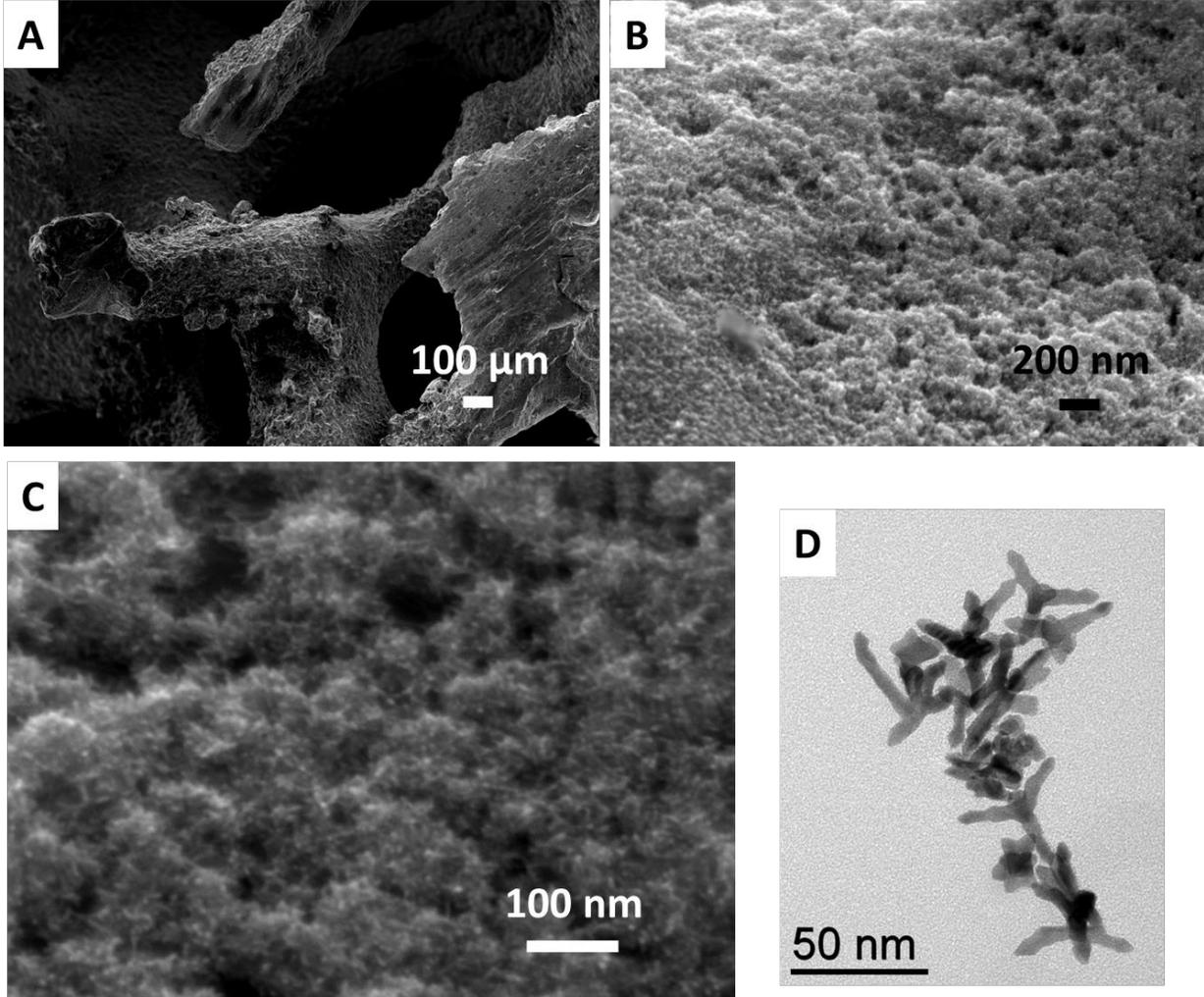


Figure 22 : Clichés de microscopies électroniques d'un échantillon résultant d'une synthèse de Pt à 100°C sur une mousse de cuivre. (A), (B) et (C) Clichés MEB de la surface de la mousse. (D) Cliché MET des particules prélevées dans le surnageant.

Les multipodes produits dans le surnageant sont majoritairement des octopodes et tripodes à courtes branches (Fig. 21, encart (B) et Fig. 22, encart (D)).

Concernant la mousse de nickel, nous n'avons pas pu obtenir d'images MEB satisfaisantes après synthèse à 25°C (pour 72h), si bien que nous n'en parlerons pas. A 100°C, la croissance ou le dépôt des multipodes se fait par agrégats (Fig. 23, encart (B) et (C)). Le taux de couverture de la surface est beaucoup moins important que dans le cas de la croissance sur mousse de cuivre, raison pour laquelle on observe une différence moins marquée de la couleur de la mousse avant et après synthèse.

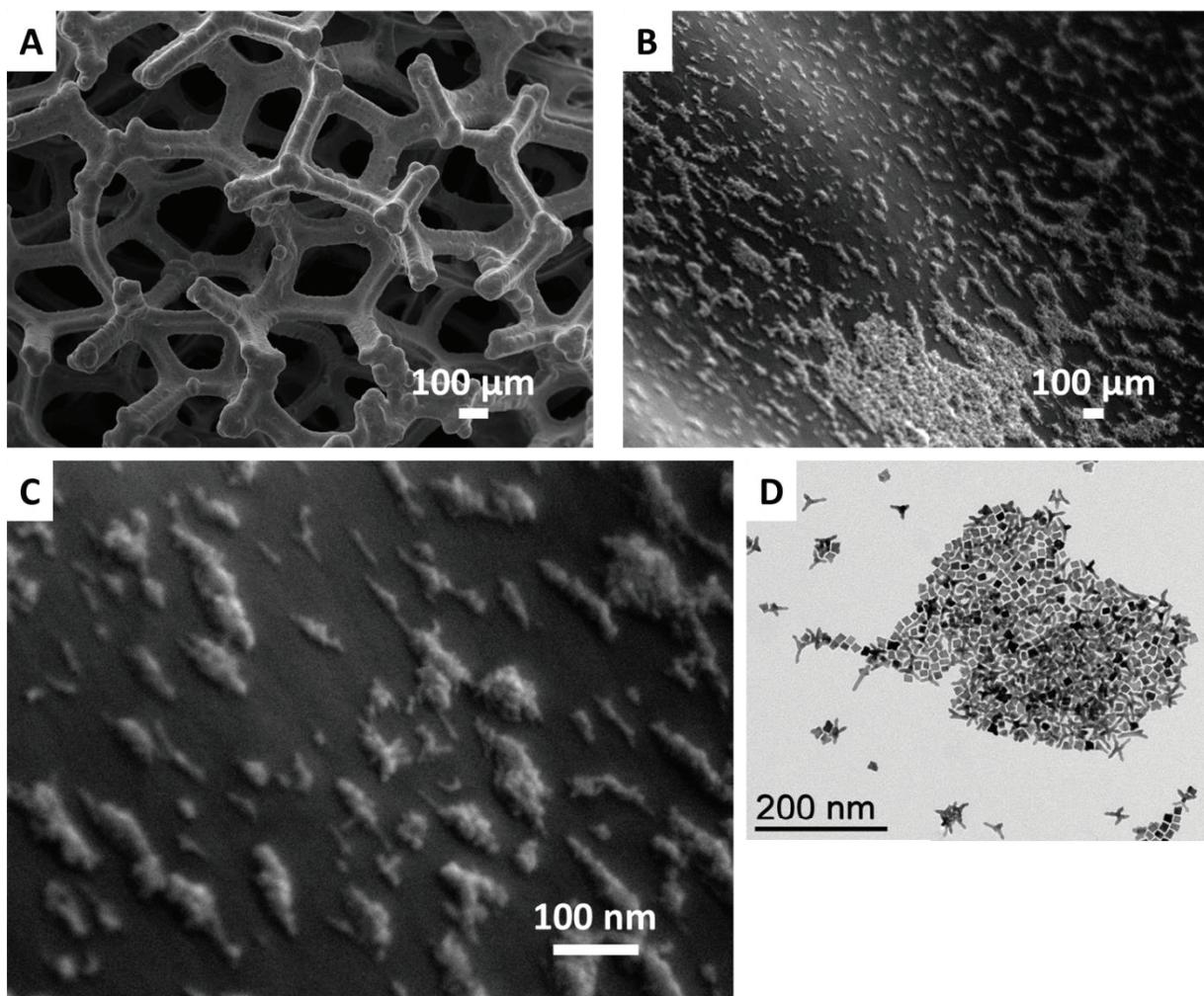


Figure 23 : Clichés de microscopies électroniques d'un échantillon après synthèse de Pt à 100°C sur une mousse de nickel. (A), (B) et (C) Clichés MEB de la surface de la mousse. (D) Cliché MET des particules prélevées dans le surnageant.

Les mesures DRX nous ont permis de confirmer la présence du platine sur les mousses métalliques. Les diffractogrammes font apparaître les pics de diffraction des deux métaux composant les mousses (cuivre et nickel), et ce avant et après synthèse (Fig. 24 et 25). Cependant les pics correspondants au platine se distinguent à peine. On déduit ici que la quantité totale de platine déposée sur les deux mousses est très faible.

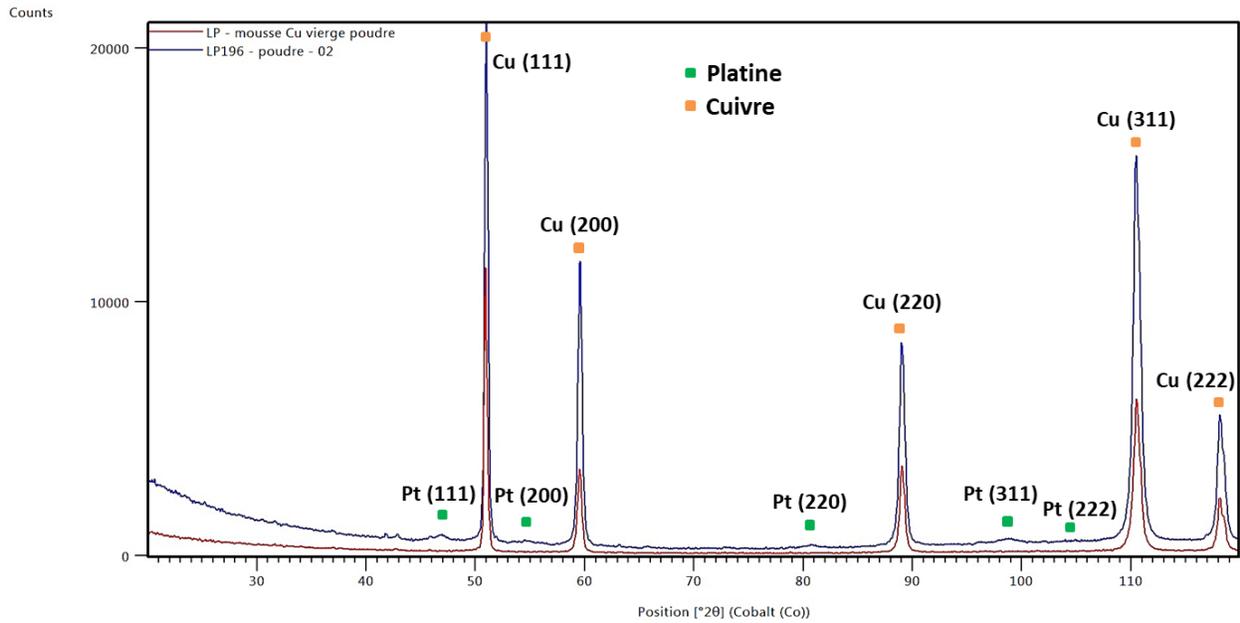


Figure 24 : Diffractogrammes DRX superposés de la mousse de cuivre seule (rouge), et de l'échantillon après synthèse de Pt à 100°C (bleu). Les carrés vert et oranges indiquent respectivement les pics de diffraction du platine et du cuivre.

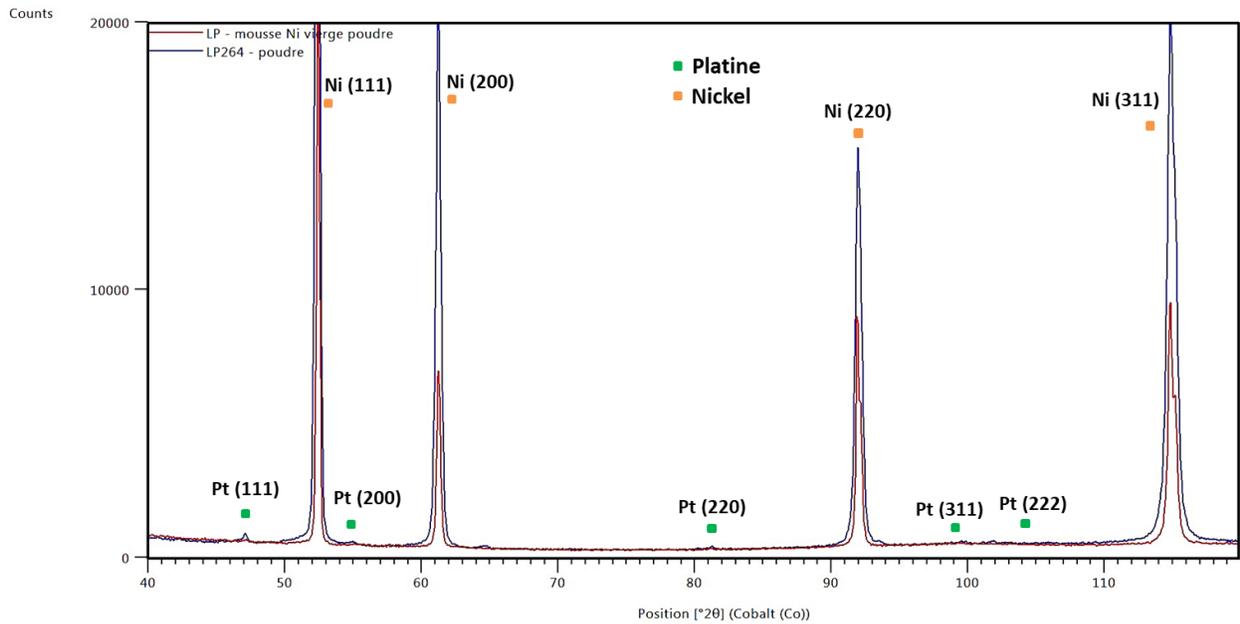


Figure 25 : Diffractogrammes DRX superposés de la mousse de nickel seule (rouge), et de l'échantillon après synthèse à 100°C (bleu). Les carrés vert et oranges indiquent respectivement les pics de diffraction du platine et du nickel.

Nous avons donc pu faire croître des nanoparticules de platine sur les deux mousses métalliques de cuivre et de nickel. Cependant, la nature de l'interface nanostructures/mousse reste en suspens. En effet les mousses sont stockées à l'air avant d'être introduites dans la boîte à gants pour les besoins de la synthèse si bien que l'on peut donc supposer que la surface de ces mousses est oxydée lors de la croissance. Le dihydrogène utilisé pour réduire le sel de platine peut toutefois réduire cette couche d'oxyde. On imagine que suivant l'état de la surface (plus ou moins oxydée ou réduite) l'interaction ne sera pas de même nature, pouvant ensuite influencer la croissance des particules et, pour une réaction de catalyse donnée, moduler la sélectivité, les rendements de réactions ou la stabilité du catalyseur [19, 26, 27]. Si les particules sont épitaxiées sur la surface, elles seront plus stables envers le frittage au cours d'une réaction de catalyse. Avec une meilleure évacuation de la chaleur, une meilleure résistance au frittage, raison principale de désactivation des catalyseurs, est attendue. Néanmoins la faible quantité de platine déposée risque d'être un facteur limitant pour des études en catalyse. Une possible solution est d'effectuer dans le futur plusieurs dépôts successifs afin d'augmenter la teneur en Pt.

5. Conclusions et perspectives

En conclusion, nous voyons qu'en adaptant la méthode de chimie colloïdale pour effectuer des synthèses *in-situ*, directement sur un support, il est possible de moduler les morphologies des nanostructures sur substrats comme en solution. Malgré des difficultés dans les observations des échantillons après synthèse par microscopie électronique, il est cependant possible de confirmer la similarité entre les particules présentes en solution et celles présentes sur la surface.

L'utilisation des couches minces comme germes permet la croissance sur la surface de nano-objets ayant des caractéristiques structurales communes avec celles des nanoparticules libres en solution. La relation d'épitaxie avec la surface ainsi que les conditions de la synthèse envisagée permettent de diriger leur orientation cristallographique mais aussi leurs directions de croissance.

Bien que pour le Pt(111) nous pouvons être affirmatifs sur la croissance des objets sur la surface des supports, concernant les autres substrats nous avons des doutes. La première raison est la faible densité d'objets sur les surfaces. De plus la faible résolution des clichés en MEB d'une grande partie des échantillons ne permet pas une observation de la forme et de l'orientation des nano-objets. La deuxième vient d'une préparation très compliquée des échantillons pour l'observation par MET des sections transverses. A cela il faut ajouter l'instabilité inhérente des couches Pt(001), et Cr(002) qui ne permettent pas une conclusion fiable à partir des études DRX. Si la reconstruction de la surface est indépendante de la réaction, nous ne pouvons pas considérer ces supports comme intéressants pour la croissance de nano-objets orientés par croissance en solution. Néanmoins, il est possible que les systèmes en présence des ligands évoluent vers une configuration plus stable, très différente de la configuration prévu en absence des ligands. Il faut noter que la formation d'un film intermédiaire de Co(11-23) sur Pt(001) avait été formé en début de la réaction et juste avant la croissance de nanobâtonnets de Co sur Pt(001) [8]. Ceci n'avait jamais été observé auparavant, néanmoins, puisque les ligands modifient les stabilités des facettes des nanoparticules, il n'est pas surprenant qu'ils puissent modifier les stabilités des surfaces macroscopiques,

de façon à stabiliser des faces autrement instables. Ceci est d'ailleurs leur rôle dans la synthèse des nanocristaux.

En catalyse, mais aussi pour d'autres applications, il est nécessaire de supporter les particules sur un support. Ainsi, un grand champ d'études porte sur l'impact du support sur les propriétés de particules supportées. Cependant la relation entre le support et les nanoparticules n'est pas toujours claire, il est très difficile d'imager et de décrire correctement cette interface. On peut citer l'objet du dernier prix Nobel de chimie (2017), qui pourrait permettre d'imager une telle interface. Sinon de nombreuses techniques sont employées pour sonder le type d'interaction entre les particules et le support (comme les XPS, l'IR-Raman ...).

Ici il est très intéressant de pouvoir élaborer un objet de taille macroscopique sur lequel les nanoparticules sont organisées. De fait, il serait possible de relier de façon précise les propriétés électroniques en fonction de la géométrie des particules, de leurs interactions mais aussi de l'interaction qu'elles ont avec un support donné. Ces études fondamentales permettraient de gagner en compréhension quant aux conditions à réunir pour optimiser un procédé utilisant des nanoparticules. L'objectif étant de maximiser la performance pour une application donnée. Il serait possible de ne plus fonctionner par essais-erreur mais de réellement designer les matériaux à l'échelle nanométrique (et pourquoi pas jusqu'à l'échelle de l'atome, comme on le voit à l'heure actuelle pour les machines moléculaires) pour une application visée.

Pour atteindre cet objectif, une première étape d'un long chemin est engagée : la production de ces matériaux. Les premières caractérisations effectuées (MEB, DRX) nous donnent une description sommaire des échantillons. Il est nécessaire de pouvoir aller plus en avant pour décrire de façon plus précise l'orientation des facettes des particules sur la surface (études en HREM) ou les propriétés électroniques en fonction de la nature de la surface et de l'interface entre le support et les particules (études en XPS en regardant de façon précise les niveaux de bandes du métal que l'on a fait croître, comme la bande de valence par exemple) ^[27, 28]. De plus, ces échantillons seraient des candidats modèles idéaux pour des études en cours de réaction catalytique ^[26, 28].

Ainsi, dans une réaction catalytique type, il serait possible de sonder l'activité et la sélectivité des échantillons utilisés en fonction du type de surface exposé par les nano-objets (phase active). En repérant une aire de quelques dizaines de nm² au MEB, observer l'évolution d'une zone précise ou d'une nanoparticule après catalyse serait envisageable. Ou encore, en utilisant un MEB environnemental, imager en temps réel l'évolution d'un catalyseur pourrait apporter des informations de valeur.

Enfin, l'utilisation de mousses métalliques comme substrats permettrait d'augmenter la surface spécifique des échantillons pour en faire de bons candidats comme catalyseurs monolithiques. Ceci nécessiterait une étude beaucoup plus poussée afin d'approfondir les caractérisations, identifier les facettes exposées en fonction des conditions de synthèse et montrer quel type de relation existe entre les nano-objets et la surface des mousses métalliques. Sous condition de pouvoir charger les supports avec une quantité suffisante de catalyseur, cette méthode pourrait permettre d'en faire des catalyseurs de choix pour des applications industrielles de catalyse hétérogène.

Bibliographie

1. Gao, Y. & Tang, Z. Design and Application of Inorganic Nanoparticle Superstructures : Current Status and Future challenges. *Small* **7**, 2133–2146 (2011).
2. Gates, B. D. *et al.* New Approaches to Nanofabrication : Molding , Printing , and Other Techniques. *Chem. Rev.* **105**, 1171 (2010).
3. Nie, Z., Petukhova, A. & Kumacheva, E. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 15–25 (2010).
4. Jiang, Z., Lin, X., Sprung, M., Narayanan, S. & Wang, J. Capturing the Crystalline Phase of Two-Dimensional Nanocrystal Superlattices in Action. *Nano Lett.* **10**, 799–803 (2010).
5. Hoang, G. T. *et al.* Parametric Dependence of Turbulent Particle Transport in Tore Supra Plasmas. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 135003–1 (2004).
6. Amatore, C. Is there an Intrinsic Limit to the Size of 2D Supracrystals Built from. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 8615–8623 (2008).
7. Liakakos, N. *et al.* Solution epitaxial growth of cobalt nanowires on crystalline substrates for data storage densities beyond 1 Tbit/in². *Nano Lett.* **14**, 3481–3486 (2014).
8. Liakakos, N. *et al.* Oriented Metallic Nano-Objects on Crystalline Surfaces by Solution Epitaxial Growth. *ACS Nano* **9**, 9665–9677 (2015).
9. Liakakos, N. *et al.* The big impact of a small detail: Cobalt nanocrystal polymorphism as a result of precursor addition rate during stock solution preparation. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17922–17931 (2012).
10. An, K. & Somorjai, G. A. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *ChemCatChem* **4**, 1512–1524 (2012).
11. Zang, W., Li, G., Wangab, L. & Zhang, X. Catalytic hydrogenation by noble-metal nanocrystals with well-defined facets: a review. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 2532–2553 (2015).
12. Zhou, K. & Li, Y. Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 602–613 (2012).
13. Cao, S., Tao, F. (Feng), Tang, Y., Li, Y. & Yu, J. Size- and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 4747–4765 (2016).
14. Vilé, G., Albani, D., Almora-barrios, N., López, N. & Pérez-Ramirez, J. Advances in the Design of Nanostructured Catalysts for Selective Hydrogenation. *ChemCatChem* **8**, 21–33 (2016).
15. Tsang, S. C. *et al.* Engineering preformed cobalt-doped platinum nanocatalysts for ultrasensitive hydrogenation. *ACS Nano* **2**, 2547–2553 (2008).
16. Crespo-Quesada, M., Yarulin, A., Jin, M., Xia, Y. & Kiwi-Minsker, L. Structure sensitivity of alkynol hydrogenation on shape- and size-controlled palladium nanocrystals: Which sites are most active and selective? *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12787–12794 (2011).

17. Sarma, L. S. *et al.* Investigations of direct methanol fuel cell (DMFC) fading mechanisms. *J. Power Sources* **167**, 358–365 (2007).
18. Newton, M. A. Dynamic adsorbate/reaction induced structural change of supported metal nanoparticles: heterogeneous catalysis and beyond. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2644 (2008).
19. Behafarid, F. & Roldan Cuenya, B. Towards the understanding of sintering phenomena at the nanoscale: Geometric and environmental effects. *Top. Catal.* **56**, 1542–1559 (2013).
20. Billard, A. & Perry, F. Pulvérisation cathodique magnétron. 1–17 (2005).
21. Liakakos, N. *et al.* Solution epitaxial growth of cobalt nanowires on crystalline substrates for data storage densities beyond 1 Tbit/in². *Nano Lett.* **14**, 3481–3486 (2014).
22. Lacroix, L. M. *et al.* Tuning complex shapes in platinum nanoparticles: From cubic dendrites to fivefold stars. *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2012). doi:10.1002/anie.201107425
23. Vitos, L., Ruban, A. V., Skriver, H. L. & Kollár, J. The surface energy of metals. *Surf. Sci.* **411**, 186–202 (1998).
24. Munnik, P., De Jongh, P. E. & De Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **115**, 6687–6718 (2015).
25. Kolaczkowski, S. T. *et al.* Potential for Metal Foams to Act as Structured Catalyst Supports in Fixed-Bed Reactors. *Catal. Today* **273**, 221–233 (2016).
26. Hejral, U., Müller, P., Balmes, O., Pontoni, D. & Stierle, A. Tracking the shape-dependent sintering of platinum–rhodium model catalysts under operando conditions. *Nat. Commun.* **7**, 10964 (2016).
27. Lykhach, Y. *et al.* Counting electrons on supported nanoparticles. *Nat. Mater.* **15**, 284–288 (2015).
28. Bergman, S. L. *et al.* In-situ characterization by Near-Ambient Pressure XPS of the catalytically active phase of Pt/Al₂O₃ during NO and CO oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **220**, 506–511 (2018).

Conclusion et perspectives

Cette thèse a été initiée avec comme objectif de développer des nano-objets anisotropes à base de platine immobilisés sur des supports orientés cristallographiquement. La motivation principale était la perspective de faire croître sur un support des nanocristaux de Pt exposant idéalement un seul type de facettes, puis de changer les conditions de croissance pour modifier le type de facettes exposées, et étudier leur comportement en catalyse pour établir des relations structure-propriété. Nous avons décidé d'utiliser le PtCl_2 , précurseur commercial et facilement accessible, déjà mentionné dans la bibliographie comme précurseur compatible avec la croissance de nanofils de Pt en solution. Nous pensons en outre que, du fait de sa structure chimique simple, ce précurseur faciliterait nos études. Des expériences préliminaires, effectuées dans le cadre d'un stage Master (M2R), n'ont pas permis de reproduire la synthèse des nanofils recherchés. Néanmoins, une variation des paramètres de réaction a montré que des nanocubes concaves, d'une concavité jamais répertoriée auparavant, étaient accessibles à température ambiante avec ce même précurseur.

Dans le cadre de la thèse, nous avons donc voulu comprendre le mécanisme de la formation en solution de ces objets, avant de les faire croître sur des supports. Cette étude, présentée dans le premier chapitre, s'est avérée beaucoup plus complexe qu'initialement prévu. Au fur et à mesure de l'avancement de notre travail, nous avons en effet réalisé que la chimie de ce précurseur n'était pas aussi simple que nous avons pu l'imaginer. Une évolution de sa composition chimique en fonction du temps, et ce même sous atmosphère inerte, a tout d'abord compliqué l'étude de la croissance des nano-objets. Cette évolution a nui à la bonne reproductibilité de la synthèse des nanocubes concaves, du moins en ce qui concerne leur taille, néanmoins elle n'a pas eu d'impact sur la forme. Cette évolution est associée à la présence d'impuretés (espèces métalliques et/ou halogénées) présentes dans le précurseur commercial de pureté 98 %. Un précurseur pur à 99,9% est, quant à lui, stable dans le temps. L'utilisation du précurseur pur ne permet pas de reproduire les nano-objets obtenus avec le précurseur moins pur. En essayant d'identifier l'impureté responsable pour la formation de ces objets, nous avons mis en évidence la présence de fluor sur la surface des nano-objets. Cependant, son implication dans l'adoption de la morphologie recherchée n'a pas pu être confirmée par les expériences réalisées avec ajout d'un composé fluoré au précurseur PtCl_2 pur à 99,9%. Outre la présence de fluor, des métaux autres que le platine sont aussi présents en faibles quantités dans le précurseur. Les halogènes, ainsi que certains ions métalliques doivent donc influencer la réaction. **Malgré ces difficultés, nous avons réussi à étudier l'influence de plusieurs paramètres sur la morphologie des nano-objets. Ceci nous a permis de déterminer certains paramètres clés pour la formation des formes d'intérêt à partir du précurseur PtCl_2 pur à 98%, en particulier le cube concave, et de proposer un mécanisme de formation, basé sur la modulation des vitesses relatives des différentes étapes impliquées dans le processus de formation de ces nano-objets.** Néanmoins, cette rationalisation ne prend pas en compte le rôle de la ou des impuretés qui sont une condition nécessaire pour la formation

de ces nano-objets. Par conséquent, une identification du ou des espèces responsables de la morphologie obtenue pourrait nous aider pour la proposition d'un mécanisme qui prend également en compte le rôle joué par cette ou ces impuretés. Ceci n'est pas une tâche facile.

Si nous nous intéressons à la synthèse des cubes concaves (qui ne sont pas accessibles par ailleurs) ainsi qu'à son scale-up, nous devons impérativement identifier le facteur en cause. Ceci permettra d'une part d'expliquer le mécanisme de croissance, mais également de pouvoir produire ces objets à partir de réactifs purs. C'est la seule voie qui peut nous conduire à des résultats reproductibles qui ne dépendent pas des variations possibles liées à la quantité et à la nature d'impuretés présentes dans le précurseur ou à sa stabilité dans le temps.

D'autres morphologies intéressantes ont été aussi obtenues, comme des feuillets ultrafins obtenus avec [Pt(acac)₂]. Durant cette thèse, nous n'avons pas eu la possibilité de modifier les paramètres de la réaction afin de pouvoir supprimer la formation d'autre type de nano-objets qui sont coproduites dans les conditions actuelles et de produire les feuillets sélectivement. La combinaison de nos nano-objets avec d'autres métaux est aussi un axe qui pourrait aboutir à des nano-objets bimétalliques, très intéressants pour la catalyse grâce à la possibilité d'influencer les propriétés catalytiques par des effets synergiques entre les atomes du catalyseur principal et celles d'un matériau différent.

Parmi les différentes morphologies formées, trois ont été sélectionnées pour être testées en catalyse : les cubes concaves exposant des facettes (110), les multipodes exposant un mélange de facettes (111) et (001) et les cubes de forme régulière exposant des facettes (100). L'immobilisation des nano-objets préformés sur un support de silice a mené à des résultats décevants. Une synthèse originale *in-situ* nous a permis de faire croître directement des cubes concaves et des multipodes sur deux supports différents (silice et graphène multi-feuillets). Ceci nous a permis de produire des catalyseurs supportés originaux. Pour arriver à reproduire sur les supports les nano-objets obtenus en phase liquide, une adaptation des conditions de synthèse a été nécessaire. En effet, la présence du support dans le milieu modifie la composition de la phase liquide, modifiant ainsi la morphologie des nano-objets qui résultent de la réaction. **Ainsi, pendant cette étude nous avons mis en évidence l'importance de l'interaction du ligand amine - utilisé comme agent stabilisant des nanoparticules - avec le support, interaction qui a potentiellement des conséquences non seulement sur la synthèse des nano-objets supportés mais aussi sur les performances catalytiques.**

L'évaluation de trois morphologies de nanocristaux, supportés et non supportés dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde nous a permis de discuter de l'influence de différents paramètres sur la sélectivité d'hydrogénation des liaisons C=C et C=O. Nous avons observé une évolution de la sélectivité sur la durée des tests catalytiques, qui est probablement liée à une évolution de la forme des nano-objets. L'utilisation d'un support permet de mieux stabiliser les particules en empêchant leur agrégation, mais aussi en limitant le changement de forme. Le rapport Pt/ligand semble être un paramètre important pour la détermination de la sélectivité. L'état de surface, la forme ainsi que l'utilisation d'un support jouent un rôle dans la réaction, cependant il est difficile de décorrélérer les effets. **L'influence du support est indiscutable quant à l'augmentation significative de l'activité et, entre les deux supports considérés, c'est le graphène multi-feuillets qui donne accès aux plus hautes sélectivités et activités observées. Bien**

que l'influence de la morphologie soit moins simple à élucider, nous avons démontré que l'exposition de facettes (110) étendues sur de larges particules concaves (50 nm) immobilisées sur graphène multi-feuillets permet la formation assez sélective de l'alcool cinnamique (COL) avec des activités élevées. Pour avancer sur notre compréhension des effets qui déterminent les performances il faudrait tout d'abord pouvoir contrôler de façon plus fine la taille des nanoparticules. Or, cela n'a pas été facile, à cause en particulier des complications liées au précurseur de Pt.

Cependant les questions les plus intéressantes qui se posent sont connectées à un sujet qui est très peu étudiée dans le domaine de l'utilisation de nanoparticules préparées par voies liquide - donc en présence de ligands - en catalyse supportée. Bien que l'effet des ligands sur la performance des nanoparticules colloïdales non supportées en catalyse commence à être considéré, la relation nanoparticules-support-ligands pour les nanocatalyseurs supportés est beaucoup moins considérée. Des questions importantes peuvent être posées : (a) comment les ligands se répartissent entre métal et support avant et pendant la catalyse ; (b) quelles sont les conséquences sur les effets électroniques et stériques ; et (c) comment ces effets influencent l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur. Il s'agit certes d'une tâche ardue qui a fait l'objet de peu de d'études dans la littérature, mais il s'agit également d'une condition nécessaire à la conception et au développement de catalyseurs basées sur les NPs colloïdales. La possibilité de faire croître des nano-objets de platine de morphologies originales par épitaxie sur films minces cristallographiquement orientés a finalement été examinée. La faisabilité a été démontrée, par la croissance de cubes concaves et d'objets de forme anisotrope présentant une orientation commune sur des surfaces de Pt(111). Les difficultés d'observation par MEB ainsi que par MET de ces objets, ne nous ont pas permis d'arriver à des conclusions fiables sur la possibilité d'utiliser avec succès des supports d'une orientation différente ou de nature chimique différente. Néanmoins, nous avons réussi à remplacer les films minces par des mousses métalliques sur lesquelles nous avons effectué la croissance des nano-objets avec succès. Ce résultat montre l'adéquation de cette voie pour l'élaboration de catalyseurs monolithiques intéressants, sous condition de pouvoir augmenter la charge en métal catalytique.

Pour finir, chaque sujet traité pendant cette thèse pourrait faire l'objet d'une thèse entière. Les sujets traités sont dépendants les uns des autres et ont été traités en parallèle. Nous avons réussi à donner certaines réponses sur chaque aspect traité, mais le travail effectué a également soulevé plusieurs questions extrêmement intéressantes d'intérêt général et pour lesquelles des réponses doivent être apportées.

Partie Expérimentale

Toutes les manipulations pour la synthèse des nano-objets, des catalyseurs et la préparation des réactions de catalyse ont été effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon ($O_2 < 0,5\text{ppm}$, $H_2O < 0,5\text{ppm}$).

- Préparation de la verrerie :

Avant chaque réaction, la verrerie a été lavée avec une solution d'eau régale puis avec une solution basique de KOH dans de l'éthanol. Après un rinçage à l'eau, puis un rinçage à l'acétone technique et enfin à l'éthanol technique, la verrerie est placée dans une étuve à 110°C pour au moins une journée avant d'être introduite en boîte à gants.

Le contrôle de la température pour de basses températures est réalisé grâce à un bain thermostaté *Lauda Alpha RA12* connecté à un sabot dans lequel il est possible d'introduire deux tailles de réacteurs Fischer Porter (Fig. 1). Une plaque d'agitation est placée sous le sabot pour permettre une agitation de la solution. Lorsque la température de réaction est supérieure à 40°C , le réacteur Fischer Porter est introduit directement dans un bain d'huile à la température désirée, sous agitation.

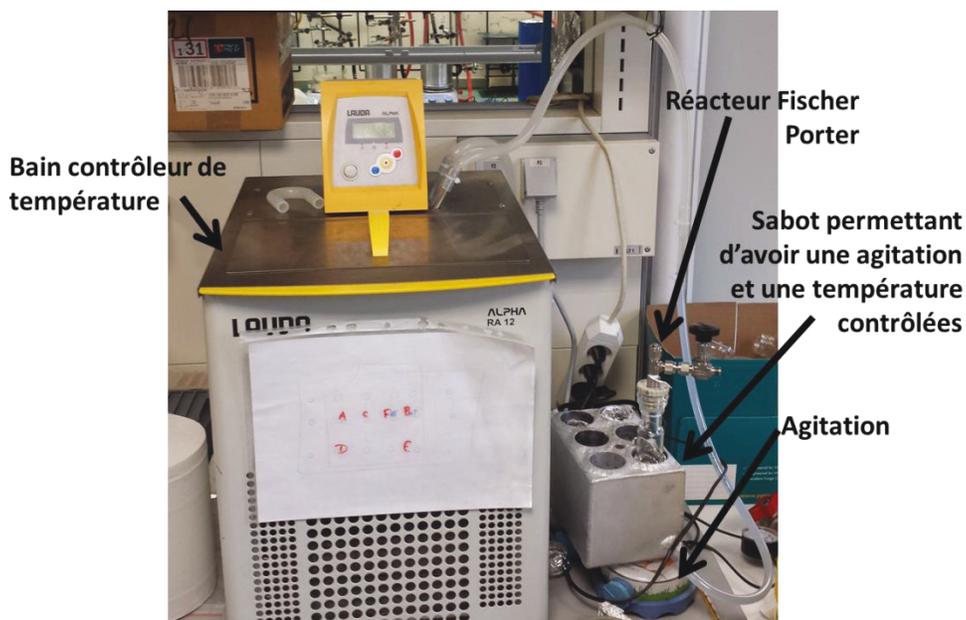


Figure 1 : Photo du montage permettant un contrôle de la température avec une agitation pour de basses températures ($T < 40^\circ\text{C}$).

- Réactifs utilisés :

PtCl₂ 98% et 99,9% Alfa Aesar

PtBr₂ 99,9% Alfa Aesar

PtCl₂ 73%Pt min ainsi que PtI₂ (99%) Acros Organics

Octadecylamine (ODA - C₁₈H₃₉N, 98%) Sigma-Aldrich.

Hexadecylamine (C₁₆H₃₅N, 98%) Sigma-Aldrich.

Oleylamine (98%) Sigma-Aldrich.

Fluorure de sodium (99,9%) Alfa Aesar.

Trans-cinnamaldéhyde (99%) Sigma-Aldrich.

Nonane pour la catalyse (99%) Sigma-Aldrich.

Mousse de cuivre (Cu 99,9%) Neyco.

Mousse de nickel (Ni 95%) Goodfellow.

Silice EPX-10 amorphous silica, Crossfield Ltd.

- Solvants utilisés :

Le toluène, le THF et le pentane utilisés ont été purifiés par un purificateur de solvants, puis dégazés par bullage d'argon et conservés en boîte à gant en présence de tamis moléculaires activés. Le nonane utilisé comme solvant (nonane 99%) a été acheté chez Sigma-Aldrich, puis dégazé par bullage d'argon. Le 2-2-4-triméthylpentane (99%) a été acheté chez Acros Organics, puis dégazé par bullage d'argon.

- Gaz utilisés :

Le gaz utilisé pour la boîte à gant et la rampe à vide est l'argon (Ar > 99,995%, O₂ ≤ 2ppm; H₂O ≤ 3ppm) acheté à *Air Liquide*, utilisé sans purification supplémentaire. Le dihydrogène utilisé pour la réduction des complexes métalliques est généré par un générateur de dihydrogène (Parker Hannifin Ltd, Domnick Hunter). Le dihydrogène utilisé pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde est acheté à *Air Liquide* sans purifications supplémentaires (99,9999 % de pureté H₂, H₂O ≤ 0,5 ppm, O₂ ≤ 0,1ppm).

▪ Synthèse des nanoparticules de platine non supportées

Pour une synthèse standard (de cubes concaves, multipodes et cubes simples) :

[Pt] = 8,5 mM

[ODA] = $2,1 \cdot 10^{-1}$ M

Cubes concaves :

Le mélange des réactifs est préparé en BAG (boîte à gants) à température ambiante (T_{amb}). Les produits ($PtCl_2$ 98% : 16mg ; ODA : 400mg) sont introduits directement dans un réacteur Fischer Porter. Le solvant (7 mL de toluène) est ajouté et le réacteur Fischer Porter est fermé. Le mélange est traité aux ultrasons pendant 10 min à T_{amb} après la sortie de la BAG. Par la suite la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous H_2 (3 bar) pendant 5 minutes puis laissée pendant 48h à $T=20^\circ C$ sous agitation. Après la fin de la réaction et dépressurisation du réacteur, la suspension finale est diluée en ajoutant 10mL de toluène, et si besoin traitée aux ultrasons pour bien disperser les nanoparticules, avant d'ajouter 10mL d'éthanol, et centrifugée à 12000rpm pendant 10min. Après avoir retiré le surnageant on réintroduit 10mL de toluène et 10mL d'éthanol. L'opération est réalisée 4 fois. La dernière fois, après avoir retiré le surnageant on ajoute du pentane (10mL), et nous effectuons une centrifugation à 12 krpm pendant 10minutes. Les centrifugations peuvent être remplacées par des décantations entre chaque cycle de lavage. Après avoir retiré le surnageant, le produit est séché sous vide. Une masse de 58,6 mg est récupérée, contenant 4,7% de ligands (ICP). Le rendement en Pt est de 94,8%.

Multipodes :

Toute la procédure est la même que pour les nanocubes concaves. La seule modification concerne la température à laquelle la réduction est faite. Dans le cas des multipodes le mélange après introduction de l'hydrogène est chauffé à $100^\circ C$. Après la fin de la réaction le produit est traité comme décrit pour le cas des nanocubes concaves. Une masse de 55,2 mg est récupérée, contenant 2,4% de ligands (ICP). Le rendement en Pt est de 93,0%.

Cubes :

Le mélange est préparé en BAG à température ambiante. Les produits ($PtCl_2$ 99,9% : 80mg ; ODA : 400mg) sont introduits dans un réacteur Fischer Porter. Le solvant (7 mL de 2-2-4triméthylpentane) est ajouté et le réacteur Fischer Porter est fermé. Le mélange est traité aux ultrasons pendant 10 min à T_{amb} après la sortie de la BAG. Par la suite la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous H_2 (3 bar) pendant 5 minutes puis laissée 24h à $T=100^\circ C$ sous agitation.

Pour la purification, la suspension après la fin de la réaction est diluée dans 3mL de toluène et si besoin traitée aux ultrasons pour bien disperser les nanoparticules. 10mL d'éthanol sont ajoutés puis le mélange est centrifugé à 20 krpm pendant 10min. Après avoir retiré le surnageant on réintroduit 7mL de toluène et 15mL d'éthanol. L'opération est réalisée 4 fois. La dernière fois, après avoir retiré le surnageant on ajoute du pentane (environ 7mL) ainsi que 10 mL d'éthanol, et on centrifuge à 20 krpm pendant

10minutes. Après avoir retiré le surnageant, le produit est séché sous vide. Les centrifugations peuvent être remplacées par des décantations entre chaque cycle de lavage. Une masse de 64,1 mg est récupérée, contenant 4,9% de ligands (ICP). Le rendement en Pt est de 81,2%.

Pour toutes les expériences pour étudier l'effet des variations des conditions de base ont été modifiées comme décrit dans le chapitre 1. La procédure de la préparation des suspensions initiales ainsi que la purification des produits étaient les mêmes. Toute modification par rapport à ces conditions est décrite dans le chapitre 1.

▪ Synthèse des nanoparticules de platine supportées

La silice utilisée est une silice commerciale EPX-10 amorphous silica, crossfield Ltd.

Les deux types de supports sont synthétisés par CVD en suivant des protocoles publiés ^[1, 2, 3]. Les mesures de BET réalisée au LCC dans l'équipe C révèlent que le FLG expose 35,6 m²/g de surface spécifique et les CNT 227 m²/g. Les pourcentages de catalyseurs résiduels sont mesurés par ICP et révèlent des pourcentages de Co = 0,05% et de Fe = 0,09%.

Le mélange des réactifs est préparé en BAG (boîte à gants) à température ambiante (T_{amb}). Les masses des produits ont été calculées pour avoir un produit finale avec un chargement en platine visé de 5% : PtCl₂ 98% : 4 mg ; ODA : 400 mg ; support : 60 mg). Les réactifs sont introduits directement dans un réacteur Fischer-Porter. Le solvant (3,5 mL de toluène) est introduit, le réacteur est fermé. Le mélange est traité aux ultrasons pendant 10 min à T_{amb}. Enfin, la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous H₂ (3 bar) pendant 5 minutes puis laissée sous agitation 168h à 25°C pour les cubes concaves et 24h à 100°C pour les multipodes.

Pour la purification, la suspension finale est diluée dans 15mL de toluène, et si besoin traitée aux ultrasons pour bien disperser le solide, et 15mL d'éthanol puis centrifugée à 10000rpm pendant 10min. Après avoir retiré le surnageant on réintroduit 15mL de toluène et 15mL d'éthanol. L'opération est réalisée 4 fois. La dernière fois, après avoir retiré le surnageant on ajoute du pentane (10mL), on centrifuge à 12 krpm pendant 10minutes. Après avoir retiré le surnageant, le produit est séché sous vide. Les centrifugations peuvent être remplacées par des décantations entre chaque cycle de lavage. La teneur en métal des poudres est déterminée par ICP et le pourcentage massique en ligands par ATG.

1. Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L., Faria, J. L. & Serp, P. MWCNT Activation and Its Influence on the Catalytic Performance of Pt / MWCNT Catalysts for Selective Hydrogenation. *Carbon N. Y.* **46**, 1194–1207 (2008).
2. Serp, P., Corrias, M. & Kalck, P. Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **2**, 337–358 (2003).
3. Corrias, M. *et al.* Carbon Nanotubes Produced by Fluidized Bed Catalytic CVD: First Approach of the Process. *Chem. Eng. Sci.* **58**, 4475–4482 (2003).

Réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde

Les catalyseurs après synthèse sont stockés à l'air. Avant la réaction de catalyse, le catalyseur est entré en BAG. La solution est préparée en boîte à gants à température ambiante.

Pour les expériences sans induction :

Sauf cas exceptionnels, notifiés dans les résultats, une masse de 10 mg en Pt est utilisé pour chaque expérience. La masse du catalyseur supporté est calculé en fonction de la teneur de chaque catalyseur en Pt. Le catalyseur est introduit dans un godet en téflon aux dimensions de la cuvette de l'autoclave. Le solvant (50 mL d'isopropanol) est ajouté, puis le substrat (cinnamaldéhyde 1,00 g) et l'étalon interne (nonane 0,47 g) sont pesés séparément et introduits dans mélange du catalyseur et du solvant. Le godet en téflon contenant le mélange est ensuite sorti de la BAG, couvert par du *parafilm* pour le protéger de l'air. Le godet est introduit dans l'autoclave (*Top Industrie*, volume 95 mL) sous flux d'azote (pour limiter le contact avec l'air) puis lorsque le réacteur est fermé, l'enceinte est purgée deux fois avec 3 bar d'azote puis 3 fois avec 5 bar de H₂, l'agitation est fixée à 1000 rpm. Le réacteur est ensuite chargé sous 20 bar de H₂ et chauffé à 70°C (température généralement atteinte en 5 minutes). Le t₀ de la réaction correspond au moment où la température atteint les 70°C. Un prélèvement est réalisé à des temps de 1h, 4h et 24h.

Pour les expériences avec induction :

La préparation des réactifs est faite comme décrit au-dessus, avec l'exception que le mélange est solubilisé dans 40 mL d'isopropanol et ne contient pas de cinnamaldéhyde. Le réacteur est ensuite chargé sous 20 bar de H₂ et chauffé à 70°C pendant 4h. Le t₀ de la réaction correspond au moment où la température atteint les 70°C. Lorsque les 4h d'induction sont achevées, l'autoclave est dégazé puis le cinnamaldéhyde (1,00 g) dilué dans 10mL d'isopropanol est introduit à l'aide d'une seringue dans l'autoclave sous flux d'azote. Lorsque le réacteur est fermé, l'enceinte est purgée deux fois avec 3 bar d'azote puis 3 fois avec 5 bar de H₂. Le réacteur est ensuite chargé sous 20 bar de H₂ et chauffé à 70°C. Un prélèvement est réalisé à des temps de 1h, 4h et 24h.

Analyse quantitative des produits

GC

Les analyses en GC ont été réalisées sur une GC Perkin Elmer Autosystem XL GC, phase stationnaire : non polaire (5% diphenyl - 95% diméthylsiloxane), colonne Perkin Elmer Elite-5 Amines, longueur 30m / Diamètre 0,53 mm et épaisseur film : 1µm, He est utilisé comme gaz porteur. La température d'injection est de 250°C, celle du FID 250°C. Le profil de température pour l'analyse est programmé comme suit : 5

minutes d'isotherme à 50°C, élévation à 150°C à 5°C/min, puis élévation à 200°C à 10°C/min. Le brut réactionnel (0,2 µL) est injecté pour chaque analyse. Deux injections par point de mesure sont effectuées pour avoir la moyenne. En cas de déviation de plus de 5 % entre les deux mesures une troisième est effectuée.

Le nonane est utilisé comme étalon interne. La colonne de chromatographie est étalonnée avec les produits et réactifs de la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Facteur de réponse du GC de chaque produit :

CAL : 0.829

HCAL : 0.782

HCOL : 0.902

COL : 0.827

- Les **quantités** (n_{produit} en mmol) de chaque produits à chaque temps sont calculées comme suit:

$$n_{\text{produit}} = (\text{quantité de nonane} \times \text{Aire mesurée en GC du produit}) / (\text{aire mesurée du nonane} \times \text{facteur GC du produit}) = (n_{\text{nonane}} \times \text{AireGC}_{\text{produit}}) / (\text{AireGC}_{\text{nonane}} \times \text{FacteurGC}_{\text{produit}}).$$

- Les **pourcentages des sélectivités** sont calculés, par exemple pour le COL, comme suit :

$$\% \text{COL} = n_{\text{COL}} / (n_{\text{COL}} + n_{\text{HCAL}} + n_{\text{HCOL}} + n_{\text{acétals}})$$

- Le **TOF** (h^{-1}) est défini comme suit :

$$\text{TOF} = (\text{la quantité totale de CAL} - \text{quantité restante de CAL}) / (\text{quantité de platine dans le catalyseur} \times \text{temps de réaction}) = (n_{\text{t0}}(\text{CAL}) - n_{\text{t}}(\text{CAL})) / (n_{\text{Pt cata}} \times t(\text{h})).$$

▪ Synthèse des nanoparticules sur films

Caractéristiques et préparation des films métalliques :

Adapté depuis : Liakakos, N. et al. ACS Nano 9, 9665–9677 (2015).

▪ Films Pt(111)

Substrat : Al₂O₃(0001) recuit 60min à 750°C

Pt: pulvérisation cathodique DC

Température: 500°C

Vitesse de déposition : 2.93nm/min

Pression Ar : 5mT

Epaisseur : 20 nm

Rugosité (estimée avec le fit de la courbe XRR): 0.3 nm

Moyenne de taille de grain (mesurés sur les clichés de MET): 40 nm

Relation épitaxiale: Pt(111)[1-10] // Al₂O₃(0001)[1-100]

▪ Films Au(111)

Substrat : Si(001) avec Oxyde natif SiO₂

Cr: évaporation thermique

Température 25°C

Vitesse de déposition : 14nm/min

Epaisseur : 5 nm

Rugosité (estimée avec le fit de la courbe XRR): 0.8 nm

Au: pulvérisation cathodique

Température 25°C

Vitesse de déposition : 7.24nm/min.

Pression Ar : 5mT

Epaisseur : 20 nm

Rugosité (estimée avec le fit de la courbe XRR): 1.3 nm

▪ Films Pt(001)

Substrat : MgO(001) recuit 60min à 750°C

Cr: évaporation thermique

Température 360°C

Vitesse de déposition : 14nm/min

Epaisseur : 5 nm

Rugosité (estimée avec le fit de la courbe XRR) : 0.6nm

Pt: pulvérisation cathodique DC

Température: 360°C

Vitesse de déposition : 2.93nm/min

Pression Ar : 5mT

Epaisseur : 20 nm

Rugosité (estimée avec le fit de la courbe XRR) : 0.4 nm

Relation épitaxiale: Pt(001)[100] // MgO(001)[100]

▪ **Films Cr (002)**

Cr: évaporation thermique

Température 360°C

Vitesse de déposition : 14nm/min

Épaisseur : 20 nm

Rugosité (estimée avec le fit de la courbe XRR) : 0.6nm

Protocole de Synthèse des nanoparticules sur films :

Dans cette partie, un protocole est donné pour toutes les réactions de croissance sur films et mousses métalliques. Le protocole est identique dans tous les cas, la seule variable est le type de substrat introduit et la température de réaction. Pour la croissance des cubes concaves, la température de synthèse est de 25°C et pour celle des « fils », la température de synthèse est de 100°C.

La solution est préparée en boîte à gants à température ambiante T_{amb} . Les produits ($PtCl_2$ 98% : 16mg ; ODA : 400mg) sont introduits directement dans réacteur Fischer Porter et le solvant (7 mL de toluène) est introduit par la suite et le réacteur est fermé et sorti de la boîte à gants. Le mélange est traité aux ultrasons pendant 10 min à T_{amb} . Le réacteur est réintroduit dans la boîte à gants pour y ajouter le substrat en prenant soin d'orienter la partie de la surface cristallographiquement orientée vers le bas. Enfin, la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous H_2 (3 bar) pendant 5 minutes puis laissée 168h à $T=25^\circ C$ sans agitation ou 24h à $100^\circ C$ sans agitation.

Après la fin de la réaction pour laver le substrat, le surnageant est retiré et un échantillon est prélevé pour examiner par MET les nano-objets probablement formés dans le surnageant. Un premier lavage avec 3mL de toluène est réalisé, le substrat immergé dans ces 3 mL de toluène est soniqué pendant 2 minutes. Ce lavage est répété deux fois. Puis le substrat est lavé 3 fois avec 3mL de THF et soniqué à chaque fois pendant 2 minutes. Enfin un dernier lavage est réalisé avec 3 mL de pentane. Le substrat est ensuite laissé à sécher à température ambiante.

▪ Outils et techniques de caractérisation

Les observations MET ou MEB sont systématiquement effectués sur des échantillons déposés sur une grille MET carbonée, et/ou un plot MEB.

MET

Les images MET ont été obtenues avec un microscope JEOL JEM-1011 équipé avec une source d'électrons thermoïonique de tungstène et une caméra Mega-View Olympus CCD avec une tension d'accélération de 100 kV ou avec un microscope JEOL JEM 1400 équipé avec une source thermoïonique LaB6 et une caméra Gatan Ultrascan 1000 CCD. Ces deux microscopes sont situés sur la plateforme de caractérisation Castaing à Toulouse. Les échantillons ont été préparés par dépôt d'une goutte de solution sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone ou sur une grille de cuivre à trous. Les grilles ont été séchées sous vide secondaire (10-5 mbar) avant l'observation. Les images en haute résolution ont été obtenues sur microscope JEM-2100F-EDS avec une tension d'accélération de 200 kV, sauf dans le cas des observations réalisées par Cécile Marcelot au CEMES réalisées sur un microscope Hitachi HF3300 avec correcteur d'aberration sphérique.

Les distributions en taille ont été réalisées en mesurant au moins 300 particules, pour les particules cubiques, nous mesurons l'arrête du cube.

MEB

Les images MEB ont été obtenues sur un microscope JEOL 6700F équipé d'un Field Emission Gun (FEG), situé à la plateforme de caractérisation Castaing ou sur un JEOL 7800F situé à l'Atelier Interuniversitaire de Micro-Electronique de Toulouse. Les échantillons ont été préparés par fixation sur un plot métallique d'aluminium soit avec de la laque d'argent soit avec du scotch carbone puis séchés sous vide secondaire (10-5 mbar) avant l'observation.

Analyses élémentaires CHNS

Les analyses élémentaire C,H,N ont été réalisées au service d'analyses élémentaires du LCC avec un analyseur PERKIN ELMER 2400 série II et une microbalance Sartorius.

ICP-AES

Les analyses d'ICP ont été réalisées au laboratoire Mikroanalytisches Labor Pascher, en Allemagne (<http://www.mikrolabor.info/>).

DRX

Les mesures de DRX ont été réalisées au LPCNO avec un diffractomètre Panalytical Empyrean (Co Ka = 1.789010 Å).

XPS

Les analyses ont été réalisées sur un appareil XPS Kalpha ThermoScientific au Cirimat à l'ENSIACET à Labège par Jérôme Esvan.

Les échantillons ont été déposés sur un scotch carbone sur un wafer de silicium puis séchés sous vide secondaire (10⁻⁵ mbar) avant l'analyse.

ATG

Les analyses d'ATG ont été réalisées sur un appareil TGA/DSC 1 Star System de Metler Toledo.

Pour les particules non supportées et supportées sur silice, les mesures ont été réalisées avec une montée rapide en température jusqu'à 700°C, sous un flux de 50 mL/min d'un mélange de 4% d'H₂ et 96% d'Ar, suivi d'un palier de 2 heures à 700°C sous le même mélange de gaz.

Pour les particules supportées sur FLG, les mesures ont été réalisées avec une montée en température jusqu'à 1000°C, sous un flux de 50 mL/min d'air pendant 100 minutes.

GCMS

Les analyses en GCMS pour la détection du méthylcyclohexane, produit d'hydrogénation du toluène, dans la synthèse des multipodes (PtCl₂ 98% dans le toluène à 100°C) ainsi que pour détecter les produits de catalyse différents du COL, HCAL et HCOL ont été réalisées sur une GCMS Perkin Elmer GC Clarus 590 et MS Clarus 5Q8S.

Annexes

Annexes n°1 : Vieillissement du PtCl₂ A-2

Annexes n°2 : Calculs du nombre d'atomes pour les nanoparticules cubiques et Rapport Fluor / Platine de surface A-8

Annexes n°3 : Tableau récapitulatif des résultats de catalyse A-11

Annexes n°4 : Croissance épitaxiale et désaccord paramétrique A-13

Annexe n°1 : Vieillessement du PtCl₂

Au cours des trois années de thèses, six différents flacons correspondant à 4 lots différents de PtCl₂ 98% et deux flacons de PtCl₂ 99,9% (lot identique) venant du même fournisseur ont été utilisé ainsi que deux flacons de PtCl₂ 99,9% (lot identique) de chez Acros Organics. Les détails des puretés données par le fournisseur ainsi que les dates d'ouvertures et d'analyses ICP que nous réalisées sont donnés sur les tableaux A1-1 et A1-2. Deux certificats d'analyses des PtCl₂ n°3 et 4 sont montrés Figures A1-3 et A1-4.

Tableau A1-1 : PtCl₂ 98% et 99,9% fournisseur : Alfa Aesar

N° de précurseur utilisé	N°produit-Lot <i>Alfa</i>	% Pt certificat d'analyse donné par le fournisseur	% Pt mesuré par ICP (date de la mesure)	Date d'ouverture de la bouteille de précurseur
PtCl ₂ 98% n°1	A16549- 61300556	73,23%	-	-
PtCl ₂ 98% n°2	A16549- 61300556	73,23%	-	21-04-2015
PtCl ₂ 98% n°3	A16549- 61300556	73,23%	77,3% (15-08-2016) 99,0% (12-12-2017)	31-05-2016
PtCl ₂ 98% n°4	A16549-CA0053	73,25%	82,3% (14-09-2017) 81,7% (12-12-2017)	17-11-2016
PtCl ₂ 98% n°5	A16549-10197591	72,47%	74,4% (14-09-2017)	15-03-2017
PtCl ₂ 98% n°6	A16549-CY0177	73,16%	-	23-10-2017
PtCl ₂ 99,9% n°1	11044-61480014	73,23%	73,3% (14-09-2017)	14-01-2016
PtCl ₂ 99,9% n°2	11044-61500967	73,51%	73,7% (14-09-2017) 74,2% (12-12-2017)	20-07-2017

Tableau A1-2 : PtCl₂ 73%Ptmin fournisseur : Acros Organics

N° de précurseur utilisé	N°produit-Lot <i>Acros</i>	% Pt certificat d'analyse donné par le fournisseur	% Pt mesuré par ICP (date de la mesure)	Date d'ouverture de la bouteille de précurseur
PtCl ₂ 98% n°1	195380010- A0357322	73,3%	77,6% (14-09-2017)	25-11-2015
PtCl ₂ 98% n°2	195380010- A0357322	73,3%	-	20-10-2017

Nous avons pu remarquer que le précurseur évolue au cours du temps bien qu'il soit stocké dans la boîte à gants. Le pourcentage en Pt augmente.

Dans un premier temps, nous avons pu remarquer que la couleur du complexe tourne du marron au noir en quelques semaines (pour deux lots sur cinq, le complexe était déjà de couleur noire lors de

l'ouverture). Le plus flagrant est la différence de couleur après le passage aux ultrasons, pour le complexe encore sous forme moléculaire. Pour un précurseur « frais » la solution est marron et s'éclaircit durant la dissolution du complexe (Fig. A1-1, encart (A)). Lorsque le complexe commence à se transformer, la couleur après les ultrasons passe au gris puis, au noir, signe de la présence de nanoparticules voir microparticules de platine déjà formées (Fig. A1-1, encart (B)).

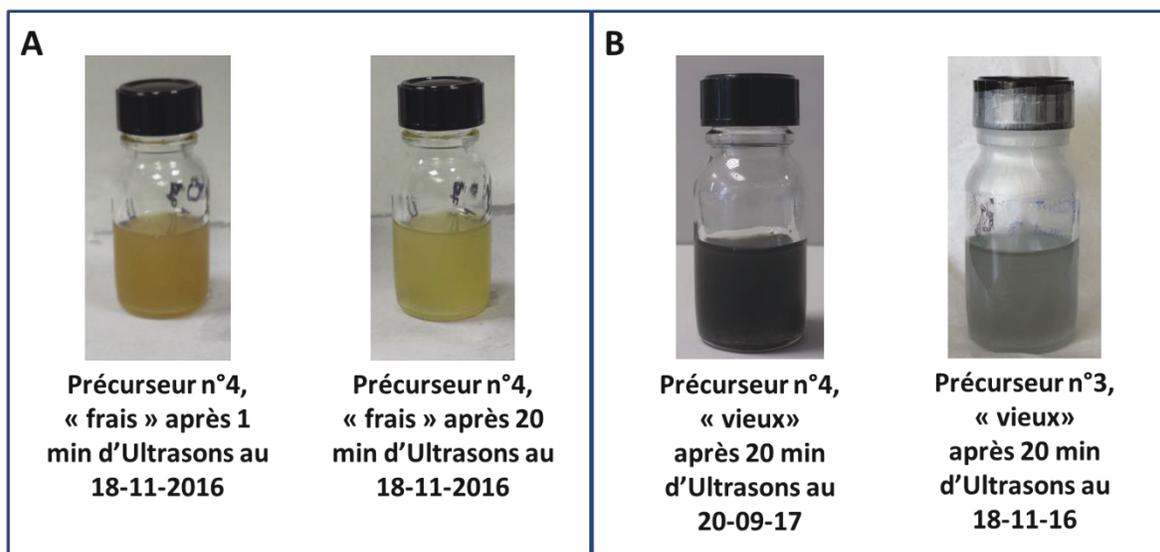


Figure A1-1 : Evolution dans le temps du PtCl_2 98%. Pour les quatre photos : précurseur solubilisé avec 25 équivalents d'octadécylamine dans le toluène (en concentration identique à une synthèse standard de cubes concaves). (A) Juste après ouverture de la bouteille du précurseur n°4, après une minute d'ultrasons et après 20 minutes d'ultrasons. (B) Deux exemples de précurseurs « vieux » après 20 minutes aux ultrasons.

Pour caractériser correctement la nature métallique du précurseur, une mesure de DRX sur chaque lot (le précurseur n°4 « frais » que l'on voit marron sur l'encart (A) de la figure A1-1, le même mais presque un an après, donc « vieux » et le précurseur n°3 « vieux » que l'on voit gris sur l'encart (B) de la figure A1-1) est réalisée le 29.11.2016 (Fig. A2-2, encart (A) et (C)) et une deuxième est réalisée le 14.09.2017 sur le précurseur n°4 (Fig. A1-2, encart (B)). Dans le cas du précurseur n°4, lors de la première mesure, le caractère moléculaire est mis en évidence, le diffractogramme présente de nombreux pics de diffraction plus ou moins intenses (Fig. A1-2, encart (A)). La figure de diffraction peut être associée au PtCl_2 (fiche ICDD : 00-046-0902). Alors que dans le cas du précurseur n°3, les pics de diffraction correspondent au platine métallique cristallisé dans un réseau cfc (Fig. A1-2, encart (C)). La deuxième mesure réalisée sur le PtCl_2 n°4, donc environ dix mois après la première, montre clairement le stade intermédiaire, où les pics de diffraction du PtCl_2 et du platine massif se superposent (Fig. A1-2, encart (B)).

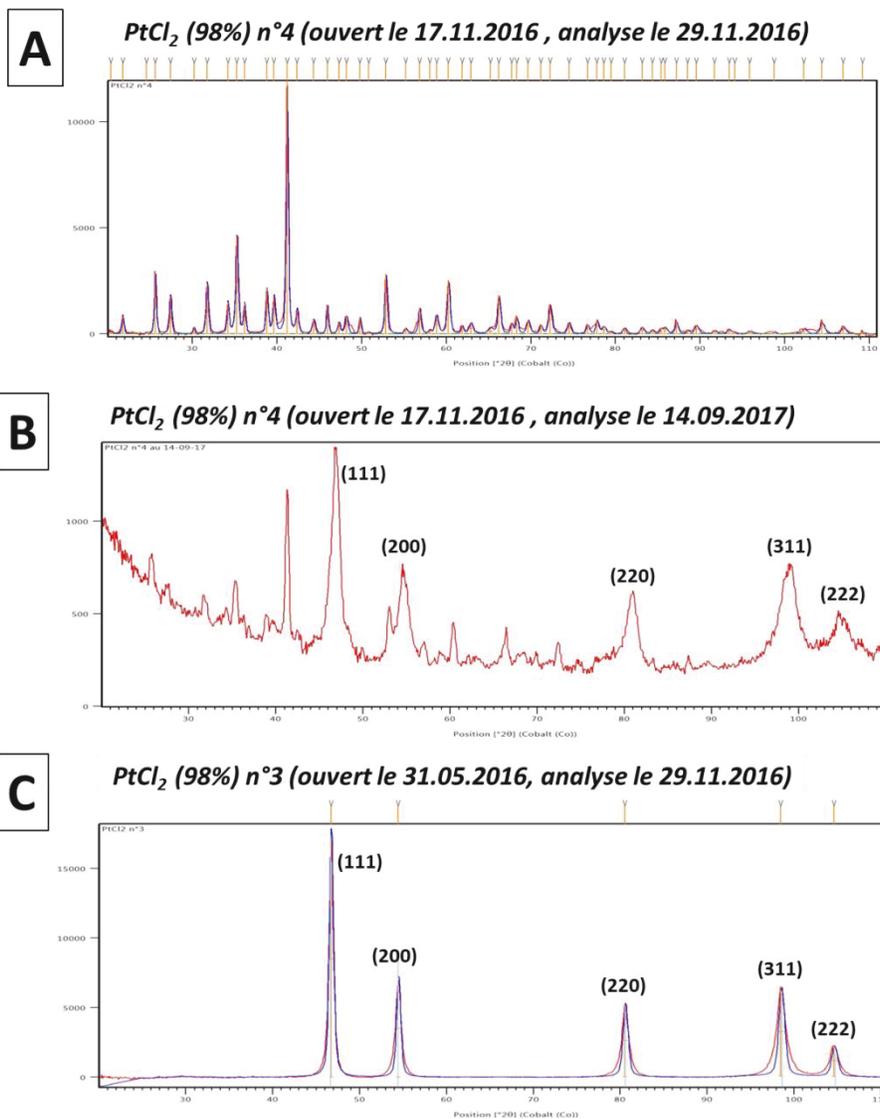


Figure A1-2 : Mise en évidence du vieillissement du précurseur, éléments n°2. Diffractogrammes DRX de différents lots de PtCl₂ 98% et à différents état d'avancement. (A) Précurseur n°4 « frais », ouvert le 17.11.2016 et analysé le 29.11.2016, où on peut voir la figure de diffraction du PtCl₂ fiche ICCD : 00-046-0902. (B) Précurseur n°4 « vieux », ouvert le 17.11.2016 et analysé le 14.09.2017. On y voit le caractère métallique du Pt apparaitre. (C) Précurseur n°3 « vieux », ouvert le 31.05.2016 et analysé le 29.11.2016. On distingue uniquement les pics de diffraction du Pt métallique.

L'étude des résultats des différentes ICP réalisées permet de confirmer ces tendances (tableau 1).

Nous remarquons que le pourcentage en platine augmente au cours du temps (précurseur n°3) ou au moins qu'il ne correspond pas au pourcentage annoncé par le fournisseur (précurseur n°4). Le précurseur perd donc une partie du Cl.

Suivant le lot de PtCl₂ (chaque numéro de précurseur correspond à un lot différent) on remarque que la vitesse de vieillissement n'est pas la même. On peut par exemple comparer le n°3, qui en 107 jours après ouverture est composé de 77,3% de Pt, avec le n°5 qui, à 193 jours après ouverture, contient 74,4% de Pt. Cette différence est probablement due à deux facteurs. Le premier est l'effet de la température.

Lorsque nous nous sommes aperçus de la nature « pré-réduite » du précurseur, d'abord par DRX avec l'analyse du 29-11-17, nous avons par la suite conservé les bouteilles de PtCl_2 dans le congélateur de la BAG (qui est thermostatée à environ -20°C). Ceci est corroboré par l'analyse du précurseur n°4 conservé au congélateur de la BAG entre les deux mesures ICP, d'où le pourcentage identique retrouvé à trois mois d'intervalle dans ce cas. Il faut aussi noter que nous ne connaissons pas la date exacte de production de chaque lots ni leurs mode de conservation et de transport. Par exemple, le n°3 était déjà gris-noir lors de l'ouverture. Le deuxième facteur est probablement la présence d'impuretés, pouvant catalyser cette transformation même à l'état solide.

En effet, mesurant le pourcentage massique de platine par ICP, sur deux flacons de PtCl_2 99,9% de chez *Alfa Aesar* issus du même lot, nous voyons une proportion de 73,3% (pour un flacon vieux, ouvert presque deux ans auparavant) et de 73,6% (pour un flacon « frais », venant d'être ouvert) de Pt dans les échantillons. Ces précurseurs les plus purs ne semblent donc pas subir le même vieillissement que le précurseur à 98%. Concernant le précurseur PtCl_2 de chez *Acros Organics*, la mesure ICP, presque deux ans après ouverture, contient 77,6% de Pt. Il semble donc être lui aussi sensible au vieillissement.

Les conséquences de cette « pré-réduction » du platine contenu dans le PtCl_2 sont importantes. La présence de particules de taille micrométrique, rend le produit de la synthèse très hétérogène donc les expériences faites à partir de précurseurs altérés sont biaisées, de fait, les conclusions faites en se basant sur ces réactions ne seraient pas fiables. Malgré cela, la synthèse à 20°C produit toujours des cubes concaves exposant des facettes (110). Cependant, c'est la taille des particules qui varie en fonction de l'état du vieillissement du précurseur et doit dépendre du nombre de germes déjà présents dans le mélange, même avant le début de la réaction de synthèse de nanoparticules.

Certificate of analysis

Product No.: A 16549
 Product: Platinum (II) chloride, 98%
 Lot No.: 61300556

Pt 73.23 %

Ag	7	Al	ND	As	ND
Au	ND	B	ND	Ba	ND
Bi	ND	Ca	ND	Cd	ND
Co	ND	Cr	ND	Cu	ND
Fe	3	Ge	ND	Ir	ND
K	16	Li	ND	Mg	4
Mn	ND	Mo	ND	Na	ND
Nb	ND	Ni	ND	Os	ND
Pb	ND	Pd	19	Rh	ND
Ru	ND	Sb	ND	Si	ND
Sn	ND	Sr	ND	Te	ND
Ti	ND	Tl	ND	V	ND
W	ND	Zn	ND	Zr	ND

Values given in ppm unless otherwise noted
 ND: Not detected

Retest Date: May 2023

This document has been electronically generated and does not require a signature.

Order our products online www.alfa.com

ThermoFisher
 SCIENTIFIC

Figure A1-3 : certificats d'analyses du PtCl₂ 98% n°3 donné par le fournisseur

Certificate of Analysis

Alfa Aesar

Product No.: A16549
Product: Platinum(II) chloride, 98%
Lot No.: CA0053

Ag	8	Al	3	As	ND	Au	3
B	ND	Ba	ND	Bi	ND	Ca	ND
Cd	ND	Co	ND	Cr	ND	Cu	ND
Fe	14	Ge	ND	Ir	1	K	4
Li	ND	Mg	5	Mn	ND	Mo	ND
Na	ND	Nb	ND	Ni	ND	Os	ND
Pb	ND	Pd	49	Rh	4	Ru	ND
Sb	ND	Si	ND	Sn	ND	Sr	ND
Te	ND	Ti	ND	Tl	ND	V	ND
W	ND	Zn	ND	Zr	ND		

Values are given in ppm unless otherwise specified.

ND: Not detected

All figures above are weight for weight as determined by Inductively Coupled Plasma Analysis

Additional analysis

Platinum = 73.25 % w/w

This document has been electronically generated and does not require a signature.

Retest Date: April 2025

www.alfa.com

Figure A1-4 : certificats d'analyses du PtCl₂ 98% n°4 donné par le fournisseur

Annexe n°2 : Calculs du nombre d'atomes pour les nanoparticules cubiques et Rapport Fluor / Platine de surface

A2-1. Quantités d'atomes dans les nanoparticules

Le platine cristallise en cubique faces centrées. En considérant un atome comme une sphère dure, dans le cfc il y a contact suivant la diagonale d'une face du cube donc

$$4r = a\sqrt{2}$$

Pour le platine on a comme rayon de covalence : $r = 1,36 \text{ \AA}$ ^[1]

Donc $a = 3,85 \text{ \AA}$

En considérant un cube de 8 nm on a n mailles par côté de cubes (nanoparticule) de 8nm de côté :

$$n = 8\text{nm}/0,385\text{nm} = 20,8 \text{ mailles par arêtes d'une nanoparticule}$$

En considérant **4 atomes** de Pt par mailles, **2 atomes** de Pt par maille sur une face d'un cube donc sur les faces (001) (nanoparticule) et **1 atome** de Pt par maille située sur l'arête d'un cube (nanoparticule) :

Pour un cube de 8nm de côté :

Environ **21 atomes** sur une arête d'une nanoparticule cubique de 8nm de côté

et $21 \times 12 = \mathbf{252 \text{ atomes}}$ situés sur toutes les arêtes d'une nanoparticule cubique de 8 nm de côté

En considérant la surface $21 \times 21 = \mathbf{441 \text{ mailles}}$ par face d'un cube de 8nm donc environ **882 atomes** sur une facette d'une nanoparticule cubique de 8nm de côté (2 atomes par mailles sur les facettes (001))

Donc environ $882 \times 6 = \mathbf{5292 \text{ atomes}}$ en surface d'une nanoparticule de 8nm de côté

En considérant le volume $21 \times 21 \times 21 = \mathbf{9261}$ mailles par cube de 8nm

Donc **37 044 atomes** par nanoparticule cubique de 8nm de côté (4 atomes par maille)

Donc un **rapport atomes de surface/atomes total** = $5292/37\ 044 \approx 14,3\%$

Et un **rapport atomes sur les arêtes / totalité des atomes en surface** = $252/5292 = 4,8\%$

Dans la synthèse standard on a **0,06 mmoles** de PtCl_2 donc $(n \cdot N_A) = 3,61 \cdot 10^{19}$ **atomes de Pt dans une synthèse standard produisant une dizaine de mg de particules**

On devrait avoir $3,61 \cdot 10^{19} / 37\ 044 = 9,7 \cdot 10^{14}$ **nanoparticules**

ou **environ 970 000 milliards de nanoparticules dans une synthèse standard produisant une dizaine de mg de particules cubiques de 8nm de côté.**

Pour un cube de 6nm de côté :

$$6/0.385 \approx 15,6 \approx 16$$

$$16^2 * 2 = 512 \text{ atomes sur une facette du cube}$$

$$512 * 6 = 3072 \text{ atomes en surface d'un cube de 6nm de côté}$$

$$16^3 * 4 = 16\ 384 \text{ atomes par nanoparticule cubique de 6nm de côté}$$

Donc **environ 18,7% d'atomes en surface d'une nanoparticule cubique de 6nm de côté**

Et un **rapport atomes sur les arêtes / atomes sur les facettes** $\approx (16 * 12)/(3072) \approx 6,2\%$

1. Cordero, B. *et al.* Covalent radii revisited. *Dalt. Trans.* 2832–2838 (2008). doi:10.1039/b801115j

A2-2. Rapport Fluor/Platine dans une synthèse standard

On a dans le PtCl_2 98% un maximum de **0,3% massique de Fluor** (par ICP) donc $0,003 * 16\text{mg} = 48\mu\text{g}$ de fluor soit $48 \cdot 10^{-6} / 19 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles de Fluor dans une synthèse standard

donc $2,5 \cdot 10^{-3} / 6,0 \cdot 10^{-2} = 4,2 \cdot 10^{-2} = \mathbf{4,2\% \text{ molaire Fluor / Platine dans une synthèse standard}}$

donc $4,2 \cdot 10^{-2} * 3,61 \cdot 10^{19}$ atomes de Pt dans une synthèse standard

$4,2 \cdot 10^{-2} * 3,6 \cdot 10^{19} = \mathbf{1,5 \cdot 10^{18}}$ atomes de F dans une synthèse standard

Donc $1,5 \cdot 10^{18} / 9,7 \cdot 10^{14}$ nanoparticules dans une synthèse standard

$1,5 \cdot 10^{18} / 9,7 \cdot 10^{14} = \mathbf{1,5 \cdot 10^3}$ ou environ **1500 atomes de fluor par nanoparticule**

Coordination du fluor sur les facettes des nanoparticules = effet de surface. Pour un cube de 8 nm : On compte 6 facettes avec **882 atomes** sur une facette d'une nanoparticule cubique de 8nm de côté donc **5292 atomes en surface d'une nanoparticule**

Donc $1500 / 5292 = \mathbf{0,3 \text{ atomes de fluor par atome de platine de surface sur une nanoparticule cubique de 8nm de côté.}}$

Avec 0.05% de fluor dans le précurseur PtCl_2 98%, nous aurions encore $0.3/6=0.05$ atomes de fluor par atome de platine de surface sur une nanoparticule cubique de 8nm de côté.

Annexe n°3 : Tableau récapitulatif des résultats de catalyse

Exp	Morphologie (taille échantillon)	Pt/L	t (h) de catalyse	Conversion (%) TOF ^(b) (h ⁻¹)	Sélectivités (%)		
					COL	HCAL	HCOL
1	<i>Cubes concaves 11nm</i>	20,3	1	22,2% - 37,2	11	64	25
			24	42,0% - 3,0	23	55	22
2^(a)	<i>Cubes concaves 11nm+ 4h induction</i>	20,3	1	23,1% - 41,7	33	48	19
			24	74,9% - 5,5	78	8	14
3	<i>Cubes concaves 45nm frais</i>	6,5	1	8,1% - 12,7	22	34	44
			4	10,6% - 4,1	32	28	40
			24	23,7% - 1,5	68	17	16
4	<i>Cubes concaves 45nm vieux</i>	6,5	1	18,0% - 23,3	33	29	38
			4	25,7% - 9,0	60	6	34
			24	78,1% - 4,6	78	2	20
5^(a)	<i>Cubes concaves 45nm 4h induction vieux</i>	6,5	1	17,8% - 28,1	71	9	20
			4	43,7% - 17,3	79	4	17
			24	79,0% - 5,2	83	1	16
6^(c)	<i>Cubes concaves/silice 20nm</i>	1,4	1	28,0% - 43,4	18	67	15
			24	49,7% - 3,2	32	47	21
7^(d)	<i>Cubes concaves/silice 28nm</i>	0,5	1	51,9% - 83,2	58	20	22
			4	64,2% - 25,8	61	3	36
			24	99,0% - 6,6	47	0	53
8^(a)	<i>Cubes concaves/silice 28nm 4h induction</i>	0,5	1	42,9% - 68,7	84	6	10

			4	74,7% - 29,8	88	3	9
			24	78,1% - 5,2	79	2	19
9	<i>Cubes concaves/FLG 8nm</i>	2,0	1	58,4% - 90,5	43	35	22
			24	98,6% - 6,4	26	0	74
10	<i>Cubes concaves/FLG 50nm</i>	1,7	1	33,7% - 70,0	38	40	22
			4	53,9% - 25,2	45	32	23
			24	82,6% - 6,4	53	17	30
11^(a)	<i>Cubes concaves/FLG 50nm 4h induction [cata]/2</i>	1,7	1	53,5% - 208,9	83	5	12
			4	84,9% - 82,8	87	2	16
			24	92,5% - 15,0	67	1	32
12	<i>Multipodes</i>	41,1	1	30,8% - 49,9	17	59	24
			24	59,8% - 4,0	36	45	19
13	<i>Multipodes/silice</i>	1,1	1	20,4% - 38,9	24	64	12
			24	43,1% - 3,4	45	39	16
14	<i>Multipodes/FLG</i>	2,5	1	13,2% - 26,4	37	48	15
			24	50,2% - 4,2	53	30	17
15	<i>Cubes 6,1 nm - frais</i>	7,3	1	9,6% - 18,3	6	65	29
			24	15,5% - 1,2	37	45	18
16	<i>Cubes 6,1 nm - vieux</i>	7,3	1	6,9% - 13,9	32	42	27
			24	14,9% - 1,3	44	34	22

Conditions : Pour toutes les expériences, la masse de Pt introduite est de 10 mg. (a) Pour ces expériences, le catalyseur est solubilisé dans l'isopropanol en présence du nonane puis activé sous 20 bar de H₂ pendant 4h (période d'induction). Le cinnamaldéhyde est ensuite ajouté après les 4h d'induction. (b) TOF à une heure de réaction. (c) Dans ce cas, le pourcentage en platine dans le catalyseur est de 12,1% et celle de ligands de 8,9%. (d) Ici, le pourcentage en platine dans le catalyseur est de 5,9% et celle de ligands de 12,3%.

Annexe 4 : Croissance épitaxiale et désaccord paramétrique

La croissance épitaxiale est un cas particulier de la croissance cristalline. L'épitaxie correspond à la continuité du réseau cristallin à travers l'interface. La croissance épitaxiale est alors une croissance ordonnée des atomes d'un matériau A (nommé « dépôt ») sur un autre matériau B (nommé « substrat »). La différence de paramètre de maille f appelée désaccord paramétrique entre la couche et le substrat est définie par :

$$f (\%) = (a_{\text{dépôt}} - a_{\text{substrat}}) / a_{\text{substrat}}$$

Avec :

$a_{\text{dépôt}}$: paramètre de maille du matériau A, le matériau déposé.

a_{substrat} : paramètre de maille du matériau B, le matériau du substrat.

