



HAL
open science

Etude de la nitruration de nanoparticules de fer zérovalent

Lorraine Haim

► **To cite this version:**

Lorraine Haim. Etude de la nitruration de nanoparticules de fer zérovalent. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2021. Français. NNT : 2021TOU30034 . tel-03329846

HAL Id: tel-03329846

<https://theses.hal.science/tel-03329846>

Submitted on 31 Aug 2021

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 :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Lorraine HAIM

le mardi 18 mai 2021

Titre :

Etude de la nitruration de nanoparticules de fer zérovalent

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie organométallique de coordination - CO 043

Unité de recherche :

LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination

Directeur/trice(s) de Thèse :

Catherine AMIENS et Marc RESPAUD

Jury :

M. Jean-Yves PIQUEMAL, Rapporteur

M. Christophe PETIT, Rapporteur

Mme Véronique DUPUIS, Examinatrice

M. Guillaume VIAU, Examineur

M. Abdelhadi ASSEBAN, Invité

Mme Catherine AMIENS, Co-directrice de thèse

M. Marc RESPAUD, Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier M. Christophe PETIT et M. Jean-Yves PIQUEMAL pour avoir accepté de juger mon travail et d'en être les rapporteurs. Merci également Mme. Véronique DUPUIS et M. Guillaume VIAU d'avoir accepté d'être membres du jury de ma thèse. Je tiens aussi à remercier M. Eric LAFONTAINE et M. Abdelhadi ASSEBAN, qui ont été successivement mes tuteurs au sein de la Direction Générale de l'Armement (DGA).

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse le Pr. Catherine AMIENS et le Pr. Marc RESPAUD. Catherine, je vous remercie d'avoir pris le temps de me former à la paillasse, et malgré votre emploi du temps chargé, vous avez toujours réussi à trouver 2 minutes pour répondre à mes questions. Votre gestion du temps est un exemple. Marc, merci pour votre formation en magnétisme et pour toutes les discussions que nous avons pu avoir. Vos encadrements sont très complémentaires.

Je suis très reconnaissant à Karine PHILIPPOT de m'avoir accueilli dans son équipe au LCC. Merci tant pour nos discussions scientifiques que personnelles, elles ont été extrêmement riches dans les deux cas.

Ensuite, je souhaite remercier ma marraine de thèse Claire KAMMERER, qui a suivi pendant ces trois ans et demi de thèse mes travaux.

Je tiens à remercier Marie GRESSIER, Eric BENOIST et Guillaume BORDEAU, pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner pendant mon doctorat à l'université Paul Sabatier et à l'IUT Génie Chimique et Génie des Procédés.

Un merci tout particulier à ceux qui, au LCC, au LPCNO et au CEMES m'ont apporté leur aide : Pierre LECANTE pour toutes les analyses structurales de mes échantillons, Laure VENDIER pour l'analyse de mes cristaux tellement sensibles à l'air, Alain MOREAU pour toutes les analyses ICP et d'avoir accepté mes échantillons même au dernier moment, Vincent COLLIERE pour sa formation très complète en microscopie et pour ses observations en haute résolution (et particulièrement celles sous atmosphère inerte !), le Pr. Romuald POTEAU pour ses modélisations théoriques, le Dr. Marie-Josée CASANOVE pour ses magnifiques images de microscopie de nanoparticules de nitrures de fer creuses. Un merci très particulier à Sébastien PINAUD, pour son aide technique et sa gentillesse tout au long de ma thèse.

Je souhaite remercier l'ensemble de l'équipe L. Notamment Roberto, Elena, Miquel, Paul, Manon, Lauriane, Emmanuel, Quyen et plus particulièrement François et Laurent, notre petit « trio de choc ». J'ai vécu de supers moments avec vous, gravés dans ma mémoire pour toujours !

Je souhaite remercier mes plus proches amis pour leur soutien et les chouettes moments passés ensemble pendant ces années. Cécile et Yann, Sarah et Saïd, Ségolène, Lionel, Jamie, Noémie et Alexandre.

Et je tiens à remercier tout particulièrement mes merveilleux parents et mes trois magnifiques sœurs Emmanuelle, Laëtitia et Alexandra pour tout leur amour et leur soutien pendant l'ensemble de mes études (et encore désolée d'avoir transformé de nombreuses fois la cuisine en labo de chimie...).

Et enfin, merci à toi mon amour et à toi mon fils, qui m'apportez bonheur et joie au quotidien, je vous aime.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

Partie 1 : La synthèse de nanoparticules de nitrures de fer.....	9
--	---

Introduction.....	9
-------------------	---

I. Introduction au magnétisme.....	10
------------------------------------	----

a) Les configurations magnétiques.....	10
--	----

b) L'anisotropie magnétique.....	14
----------------------------------	----

c) Echelle nanométrique et superparamagnétisme.....	19
---	----

II. Les aimants permanents.....	25
---------------------------------	----

a) Caractéristiques générales.....	25
------------------------------------	----

b) Les aimants dans l'industrie.....	26
--------------------------------------	----

c) Les nitrures de fer, une bonne alternative ?	29
---	----

III. Introduction sur les différentes phases des nitrures de fer.....	30
---	----

a) Le diagramme de phases	30
---------------------------------	----

b) Propriétés générales des nitrures de fer.....	30
--	----

c) Méthodes de synthèse de nitrures de fer.....	31
---	----

d) La phase α'' -Fe ₁₆ N ₂ : historique, structure, propriétés	33
---	----

e) La synthèse de nanoparticules de α'' -Fe ₁₆ N ₂	35
---	----

Partie 2 : La synthèse de nanoparticules de fer zéro.....	39
Introduction.....	39
I. Synthèse de nanoparticules et contrôle de forme	39
a) Généralités sur la synthèse de nanoparticules.....	39
b) Principes généraux.....	40
c) Contrôle de forme 1D: le contrôle cinétique	42
II. Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent	46
a) Voie organométallique : les différents précurseurs.....	46
b) Focus sur l'utilisation du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ comme précurseur	48
c) Synthèses de nano-bâtonnets et nano-fils de fer zérovalent	55
Conclusion	59
Bibliographie	61

Chapitre 2 : Synthèse de nanoparticules de fer(0)

Introduction	77
---------------------------	-----------

Partie 1 : Les complexes utilisés pour la synthèse de nanoparticules de fer zérovalent	78
---	----

I. Le complexe bis(bis(triméthylsilylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$	78
---	----

II. Le complexe bis(bisdiphénylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2^3$	78
--	----

Partie 2 : Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent à partir du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$	81
--	----

I. Synthèse de nanoparticules sans ligand ajouté d'après Lacroix et <i>al</i> ⁵	81
II. Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent avec un mélange de ligands HDA/HDA.HCl d'après Meffre et <i>al</i> ¹⁰	84
III. Synthèse de nanoparticules dans un mélange de AC/HDA	89
a) Synthèse en présence d'acide palmitique d'après L-M. Lacroix et <i>al.</i> ¹⁵ ..	90
b) Synthèse avec l'acide oléique d'après la thèse de F. Dumestre ¹⁸ : émergence de formes anisotropes	93
Partie 3: Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent à partir du complexe $\{Fe[NPh_2]_2\}_2$	114
I. Synthèse de nanoparticules sans ligand ajouté.....	114
II. Synthèse de nanoparticules en présence de l'HMDS.....	118
III. Synthèse de nanoparticules avec le mélange HDA.HCl/HDA.....	119
IV. Synthèse de nanoparticules avec le mélange Acide Carboxylique/HDA...	122
Conclusion	125
Bibliographie	127

Chapitre 3 : Réactivité de FeNPs vis-à-vis du diazote

Introduction	132
Partie 1 : Etude de la réactivité de FeNPs sous pression statique de diazote.....	135
I. FeNPs élaborées sans ligand ajouté.....	135
II. FeNPs élaborées en présence d'un mélange HDA.HCl/HDA.....	139

III. FeNPs synthétisées dans le mélange AC/HDA	144
Partie 2 : Etude de la réactivité de FeNPs sous flux de diazote	147
I. Nanoparticules de fer synthétisées sans ligand exposées sous flux de diazote	147
II. FeNPs synthétisées via AC/HDA.....	148
Conclusion	150
Bibliographie	151

Chapitre 4 : Réactivité de FeNPs vis-à-vis de l'ammoniac

Introduction	156
I. Réactivité de NPs de fer synthétisées sans ligand ajouté.....	158
II. Réactivité de NPs de fer synthétisées avec un mélange HDA/AC.....	161
a) Avec un lot de nanoparticules $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{AO}$	161
b) Avec un lot de nanoparticules $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{AP}$	174
Conclusion	176
Bibliographie	178

Chapitre 5 : Synthèse de FeNPs en présence de N₂ ou NH₃

Introduction.....	184
I. Synthèse de nanoparticules de fer en présence de N ₂	186
II. Synthèse de FeNPs en présence de NH ₃	188

a)	Avec NH ₃ comme atmosphère.....	188
b)	Avec NH ₃ synthétisé <i>in situ</i>	192
	Conclusion	195
	Bibliographie	196

	Conclusion générale.....	199
--	--------------------------	-----

Partie Expérimentale

I.	Procédure générale	207
a)	Origine des réactifs de synthèse :.....	207
b)	Matériel utilisé pour la synthèse :.....	207
c)	Techniques et équipement utilisés pour la caractérisation des particules : 209	
II.	Données expérimentales du Chapitre 2	213
a)	Synthèses de complexes.....	213
b)	Synthèses de nanoparticules de fer (0) via le complexe [Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₂] ₂	214
c)	Synthèses de nanoparticules de fer (0) via le complexe [Fe(NPh ₂) ₂] ₂ 218	
III.	Données expérimentales du Chapitre 3	221

a)	Procédure générale décrivant l'exposition sous pression de diazote à des FeNPs	221
b)	Procédures décrivant l'exposition de nanoparticules FeNPs à un flux d'azote	222
	IV. Données expérimentales du Chapitre 4	223
a)	Exposition sous flux d'ammoniac de FeNPs (<i>l'Echantillon II-1</i>) synthétisées sans ligands	223
b)	Exposition sous flux d'ammoniac de FeNPs synthétisées avec ligands	223
	V. Données expérimentales du Chapitre 5	225
	Référence des échantillons	227
	Bibliographie	229
	ANNEXES	233
	ANNEXE 1 : PUBLICATION soumise à Nanoscale Advances	235
	ANNEXE 2 : TOMOGRAPHIE	273

Liste des abréviations

AFM : antiferromagnétique
AL : acide laurique
AO : acide oléique
AP : acide palmitique
BàG : boîte à gants
BFP : bouteille Fisher Porter
cc : cubique centré
DRX : diffraction des rayons X
EXAFS : extended X-ray Absorption Fine Structure
FeNPs : nanoparticules de fer zérovalent
FM : ferromagnétique
GC-MS : gas chromatography-mass spectrometry
HDA : hexadecylamine
HDA.HCl : chlorure d'ammonium
HMDS : hexaméthylsilazane
ICP-OES : inductively coupled plasma – optical emission spectrometry
IR : infra-rouge
MEB : microscopie électronique à balayage
MET : microscopie électronique à transmission
NPs : nanoparticules
PPO : polyphénylène oxyde
RMN : résonance magnétique nucléaire
THF : tétrahydrofurane
VSM : vibrating-sample magnetometer
WAXS : wide-Angle X-Ray Scattering

Grandeurs et unités

- μ : moment magnétique ($A.m^2$)
 μ_{atomique} : moment magnétique atomique ($A.m^2$)
 M : aimantation ($A.m^{-1}.kg^{-2}$)
 M_s : aimantation à saturation ($A.m^2.kg^{-1}$)
 M_r : aimantation rémanente ($A.m^2.kg^{-1}$)
 H_c : champ coercitif (T)
 H : champ magnétique appliqué (T)
 H_d : champ démagnétisant (T)
 N : facteur de champ démagnétisant (sans unité, compris entre 0 et 1)
 τ : temps de relaxation (s)
 τ_0 : temps intrinsèque de retournement de l'aimantation (s)
 τ_m : temps de la mesure (s)
 μ_0 : perméabilité magnétique du vide, constante égale à $4\pi.10^{-7} H.m^{-1}$
 B : induction magnétique (T)
 K_{eff} : anisotropie magnétique effective ($J.m^{-3}$)
 K_M : anisotropie magnéto-cristalline ($J.m^{-3}$)
 K_F : anisotropie de forme ($J.m^{-3}$)
 K_S : anisotropie de surface ($J.m^{-3}$)
 K_V : constante d'anisotropie de volume ($J.m^{-3}$)
 K_E : anisotropie d'échange ($J.m^{-3}$)
 K_C : anisotropie de contrainte ($J.m^{-3}$)
 T : température (K)
 T_C : température de Curie (K)
 T_N : température de Néel (K)
 k_B : constante de Boltzmann égale à $1,38.10^{-23} J.K^{-1}$
 V : volume d'une nanoparticule (m^3)
 $E_{\text{thermique}}$: énergie thermique (J)
 $E_{\text{anisotropie}}$: énergie d'anisotropie (J)
 C : constante de curie

Introduction Générale

Les aimants sont introduits dans de nombreux dispositifs technologiques tels que les éoliennes, les moteurs de voitures électriques, et les smartphones : ils sont devenus indispensables dans notre vie quotidienne.

Les besoins en dispositifs portables et miniaturisés, ainsi que l'émergence de nouvelles technologies toujours plus fonctionnelles et innovantes, imposent le développement d'aimants de plus en plus puissants pour des dimensions toujours plus réduites. On peut distinguer 3 types de matériaux magnétiques, classés en fonction de leur dureté magnétique : les matériaux doux (pour des applications dans les inducteurs, ou le blindage électronique des circuits ou composants), les matériaux semi-durs (qui peuvent permettre d'élaborer des aimants) et les matériaux durs (idéaux pour la fabrication d'aimants).

L'introduction des terres rares, dans les années 80, a permis un saut qualitatif important concernant les propriétés magnétiques des matériaux durs, avec d'abord le SmCo puis le NdFeB, ce qui a permis l'émergence d'aimants à très haute performance.^{1,2}

Pour autant, le développement de nouveaux matériaux magnétiques est toujours un sujet crucial sous plusieurs aspects.

Tout d'abord d'un point de vue écologique. Les éléments les plus utilisés pour la synthèse d'aimants performants sont le cobalt (très toxique) et les terres rares dont l'extraction endommage gravement l'environnement.³

Ainsi, le développement de phases magnétiques constituées d'éléments non toxiques, et non polluants est nécessaire.

Il y a aussi l'aspect d'indépendance économique. En effet, la Chine possède quasiment toutes les mines de terres rares, elle produit à elle seule 62% du marché en 2019 (et près d'un tiers des terres rares extraites dans le monde sont utilisées pour la synthèse d'aimants permanents).^{4,5} Ce quasi-monopole permet à la Chine de contrôler les prix de ces ressources, ce qui lui a permis en 2011 d'augmenter considérablement le prix des terres rares, et ce, jusqu'à 100 fois le prix de base (par exemple l'euporium est passé de 785\$/kg en 2002, à 6760\$/kg le 14 juillet 2011 puis à 282\$/kg le 20 décembre 2016, et le 4 février 2020 il était à 31,4\$/kg) ou alors d'arrêter de fournir un pays, comme c'est le cas du Japon qui a subi un embargo de 2 mois en 2010.⁶ Les besoins en termes d'aimants ont été estimés de l'ordre d'un million de tonnes pour l'année 2020, c'est donc pour cela que certains pays, dont notamment les Etats-Unis et les pays de l'union européenne veulent réduire leur dépendance à la Chine et donc aux terres rares.⁷ La commission européenne a présenté le 3 septembre 2020 un plan d'action en 10 points afin de réduire la dépendance de l'Union Européenne envers des matières premières importées, dont notamment les terres rares dont près de 98% des importations de l'EU proviennent de Chine.⁸ Ainsi, plusieurs programmes de recherches ont

été lancés afin de trouver des alternatives à partir de matières premières plus abondantes dont les coûts seront maîtrisés.

La problématique de ce sujet de thèse consiste à synthétiser et étudier les propriétés de matériaux magnétiques alternatifs, sans utiliser de terres rares ou de cobalt. Parmi les possibilités envisageables, la phase magnétique α'' -Fe₁₆N₂ se démarque car elle possède des propriétés magnétiques permettant la formation d'aimants (matériau semi-dur) et est composée d'éléments attractifs : le fer et l'azote étant non toxiques, abondants, peu coûteux (<10\$/kg)⁹ et non nocifs pour l'environnement.

Ainsi, cette thèse de doctorat s'intitule « Etude de la nitruration de nanoparticules de fer zérovalent ».

L'échelle nanométrique a été choisie pour plusieurs raisons. La première parce que les nouvelles technologies imposent sans cesse une réduction des composants, ainsi synthétiser des aimants permanents sous forme de nanoparticules apporte un gain de place considérable. La seconde concerne les propriétés magnétiques. En effet, à cette échelle celles-ci sont différentes de celle du massif et on observe notamment une maximisation du champ coercitif, ce qui permet d'augmenter la dureté magnétique du matériau. Et la dernière raison, concerne la synthèse des matériaux : afin de rester dans une approche dont les conditions de synthèses restent douces (faibles températures et pression), passer à l'échelle nanométrique, permettrait une maximisation de la surface de contact entre les réactifs, ce qui faciliterait leur interaction et donc la formation des matériaux visés.

Cette thèse bi-disciplinaire alliant d'une part la physique par l'étude des propriétés magnétiques et structurales des nanoparticules et d'une autre part la chimie par la synthèse des nanomatériaux se décompose en 5 chapitres distincts.

Le premier chapitre de cette thèse se compose de deux parties : la première introduit les concepts magnétiques sur les aimants permanents en détaillant particulièrement le magnétisme des nitrures de fer et les voies de synthèse existantes de la phase α'' -Fe₁₆N₂. Cette première partie nous permettra de comprendre le choix de la stratégie de nitruration adoptée au cours de cette thèse. La seconde décrit la synthèse de nanoparticules par voie organométallique, les méthodes de contrôle de forme, ainsi qu'un état de l'art sur la synthèse de nanoparticules de fer (0).

Ensuite, le deuxième chapitre décrit l'ensemble des synthèses des nanoparticules de fer (0) effectuées pendant cette thèse. De nombreux paramètres de synthèse ont été testés afin d'obtenir le meilleur contrôle de forme et un état de surface en adéquation avec le traitement de nitruration sous flux ou sous pression. Parmi ces paramètres, on retrouve notamment le changement de précurseur, de solvant, de temps de réaction, de ligands, de ratio ligand/métal...

Pour continuer, le troisième chapitre décrit les traitements sous flux et sous pression de N₂ effectués sur des lots d'échantillons de nanoparticules de fer (0) présentés au chapitre 2.

Puis, le quatrième chapitre décrit les traitements sous flux et sous pression de NH_3 effectués sur des lots d'échantillons de nanoparticules de fer (0) présentés au chapitre 2.

Et enfin le cinquième chapitre, est un chapitre d'ouverture sur d'autres tests réalisés, notamment des tests de nitruration *one pot*.

L'intégralité des synthèses des complexes organométalliques et des nanoparticules de fer (0) ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) au sein de l'équipe *L : ingénierie des nanoparticules métalliques*. Les traitements des nanoparticules sous pression de gaz ont également été réalisés au LCC.

Et l'ensemble des traitements sous flux gazeux ont été réalisés au Laboratoire de Physique et de Chimie des Nano-Objets (LPCNO) et au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES).

Ce travail a bénéficié d'une collaboration étroite avec P. Lecante (CEMES) pour les investigations structurales par WAXS, P-F. Fazzini (LPCNO) pour la tomographie électronique, M-J. Casanove (CEMES) pour l'étude HRTEM et R. Poteau (LPCNO) pour l'étude de la corrélation entre chimie de surface et propriétés magnétiques.

Cette thèse est cofinancée par la Direction Générale de l'Armement (DGA) et l'Université Paul Sabatier.

Bibliographie

1. Gutfleisch O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. *J Phys Appl Phys.* 2000;33(17):R157-R172. doi:10.1088/0022-3727/33/17/201
2. Dent PC. Rare earth elements and permanent magnets (invited). *J Appl Phys.* 2012;111(7):07A721. doi:10.1063/1.3676616
3. Ganguli R, Cook DR. Rare earths: A review of the landscape. *MRS Energy Sustain.* 2018;5. doi:10.1557/mre.2018.7
4. Bru K, Christmann P, Labbé JF, Lefebvre G. Panorama 2014 du marché des Terres Rares Rapport public BRGM/RP-65330-FR. Published online November 2015.
5. Bourges B. La dépendance aux terres rares : un risque économique et stratégique. *Centre de ressources et d'information sur l'intelligence économique et stratégique.* Novembre 19, 2020.
6. Bureau de Recherches Géologiques et Minières. DOSSIER ENJEUX DES GÉOSCIENCES : LES TERRES RARES. Published online January 2017.
7. Heuzé L-M. L'Union Européenne ambitionne de sortir de sa dépendance aux terres rares. *Centre de ressources et d'information sur l'intelligence économique et stratégique.* Septembre 16, 2020.
8. European Commission. Questions and Answers on the Communication on Critical Raw Materials - ACTION PLAN ON CRITICAL RAW MATERIALS. September 3, 2020.
9. Coey JMD. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. *Engineering.* 2020;6(2):119-131. doi:10.1016/j.eng.2018.11.034

CHAPITRE 1

Introduction bibliographique

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

Partie 1 : La synthèse de nanoparticules de nitrures de fer.....	9
Introduction.....	9
I. Introduction en magnétisme.....	10
a) Les configurations magnétiques.....	10
b) L'anisotropie magnétique.....	14
c) Echelle nanométrique et superparamagnétisme.....	19
II. Les aimants permanents.....	25
a) Caractéristiques générales.....	25
b) Les aimants dans l'industrie.....	26
c) Les nitrures de fer, une bonne alternative ?	29
III. Introduction sur les différentes phases des nitrures de fer.....	30
a) Le diagramme de phases	30
b) Propriétés générales des nitrures de fer.....	30
c) Méthodes de synthèse de nitrures de fer.....	31
d) La phase α'' -Fe ₁₆ N ₂ : historique, structure, propriétés	33
e) La synthèse de nanoparticules de α'' -Fe ₁₆ N ₂	35
Partie 2 : La synthèse de nanoparticules de fer zéro.....	39
Introduction.....	39
I. Synthèse de nanoparticules et contrôle de forme	39

a)	Généralités sur la synthèse de nanoparticules.....	39
b)	Principes généraux.....	40
c)	Contrôle de forme 1D: le contrôle cinétique	42
	II. Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent	46
a)	Voie organométallique : les différents précurseurs.....	46
b)	Focus sur l'utilisation du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ comme précurseur	48
	Sans stabilisant exogène	48
	Dans une matrice polymère.....	49
	Avec un mélange de ligands HDA/AC.....	49
	Avec un mélange de ligands HDA/HDA.HCl	51
c)	Synthèses de nano-bâtonnets et nano-fils de fer zérovalent	55
	La synthèse de nano-fils.....	55
	La synthèse de nano-bâtonnets.....	57
	Conclusion	59
	Bibliographie	61

Partie 1 : La synthèse de nanoparticules de nitrures de fer

Introduction

L'un des premiers exemples d'utilisation d'aimants permanents par l'homme correspond à l'invention de la boussole, il y a maintenant des siècles. Son utilisation repose sur l'observation d'une aiguille en magnétite (Fe_3O_4) s'alignant selon le champ magnétique terrestre. L'homme n'est cependant pas le seul à utiliser les propriétés de ces matériaux magnétiques. En effet, des études ont montré la présence naturelle de nanoparticules de magnétite dans le corps des animaux migratoires. Ces nanoparticules permettent à ces animaux de se diriger lors de leur migration en suivant les lignes du champ magnétique terrestre.¹

De nos jours, les aimants permanents sont utilisés dans de nombreux domaines et sont des composants indispensables de l'électronique et de l'électrotechnique : que ce soit dans le cadre d'une utilisation grand public (par exemple les haut-parleurs, les systèmes de fermeture de portes ou les moteurs électriques utilisent une combinaison d'électro-aimants et d'aimants permanents pour convertir l'énergie électrique en énergie mécanique) ou dans le monde professionnel (par exemple les appareils de mesure, les compteurs ou les générateurs). L'électrification massive des moyens de déplacement, et la production d'énergie électrique d'origine éolienne renforcent le besoin en aimants.

Mais qu'est-ce qu'un aimant permanent ? Et quelles sont les caractéristiques physiques des matériaux qui les constituent ? Pour le comprendre, il faut revenir aux principes de bases du magnétisme.

I. Introduction au magnétisme

a) Les configurations magnétiques

Dans un matériau macroscopique composé d'atomes ou d'ions il existe un nombre infini d'orbitales atomiques qui se recouvrent, conduisant à la formation de bandes de densité d'états électroniques. Chacun des électrons appartenant aux atomes du matériau possède un moment magnétique. Celui-ci correspond à la somme de deux contributions : le moment magnétique de spin μ_S (valeur intrinsèque à l'électron, dû à la rotation de l'électron sur lui-même) et le moment magnétique orbital μ_L (dû à la rotation de l'électron autour du noyau atomique). Le moment magnétique d'un atome individuel correspond à l'addition de l'ensemble des contributions des moments magnétiques de chacun de ses électrons. Les matériaux magnétiques sont caractérisés par un moment magnétique atomique non nul, dû à la présence d'électrons non appariés, fortement délocalisés et mobiles. Il existe alors deux cas de figure :

- Soit les moments magnétiques des atomes voisins n'interagissent pas entre eux. Ce qui correspond à la configuration paramagnétique, où les moments magnétiques sont aléatoirement orientés. Le moment magnétique total du matériau est alors nul. Cependant, l'application d'un champ magnétique externe forcera les moments magnétiques à s'aligner.
- Soit les moments magnétiques des atomes voisins interagissent. Dans ce cas, les moments magnétiques de chaque atome ont tendance à s'ordonner spontanément dans l'espace, permettant d'obtenir un ordre magnétique sans champ magnétique appliqué.

Ceci s'oppose au cas du diamagnétisme où le matériau considéré ne possède pas de moment magnétique atomique car le matériau en question ne possède pas d'électrons célibataires dans sa configuration électronique. Ainsi, seuls les atomes comprenant des couches incomplètes portent un moment magnétique.

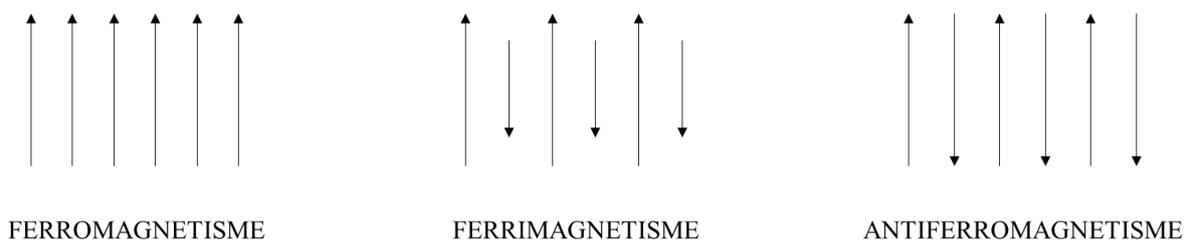


Figure 1 : Configuration magnétique du ferromagnétisme, ferrimagnétisme et antiferromagnétisme

Plusieurs ordres magnétiques sont possibles (figure 1). L'ordre antiferromagnétique se caractérise par des moments magnétiques de valeurs identiques, colinéaires, mais avec des orientations antiparallèles de sorte que la somme des moments soit nulle. L'état ferrimagnétique présente le même type d'ordre antiparallèle, mais, avec deux types de sites atomiques de moments magnétiques différents : la somme des moments n'est plus nulle, et le matériau présente une aimantation spontanée. Le matériau est dit ferromagnétique quand l'ensemble des moments magnétiques sont orientés dans la même direction. Cette configuration permet d'obtenir les aimantations les plus élevées.

Dans un métal, l'état ferromagnétique est décrit au niveau électronique par le critère de Stoner qui stipule que :

$$I \times N(E_F) > 1 \tag{1}$$

Avec $N(E_F)$ la densité d'états électroniques au niveau de Fermi (c'est-à-dire au niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système à une température donnée) et I l'intégrale d'échange. Elle caractérise l'interaction d'échange entre les électrons provoquant le passage d'électrons de la bande spin-down (\downarrow), vers la bande spin-up (\uparrow). Ce phénomène provoque un décalage en énergie entre les deux bandes augmentant l'énergie cinétique du système ce qui compense les interactions d'échange mises en jeu (figure 2). Ainsi dans le cas d'un matériau magnétique (figure 2.(2)) il y a plus d'électrons (\uparrow) que (\downarrow), ce qui induit un moment magnétique au sein du matériau.

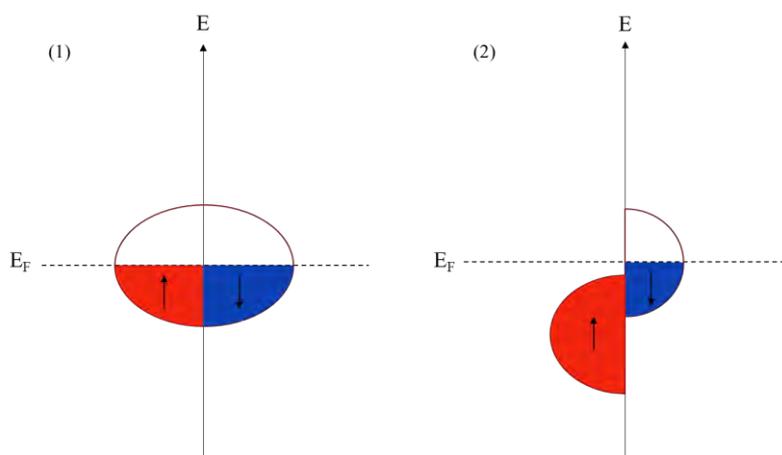


Figure 2 : Schéma représentant l'énergie des états en fonction de la densité des états pour le cas d'un matériau non magnétique (1) et d'un matériau ferromagnétique (2)

A l'état fondamental, un matériau macroscopique ferromagnétique présentera une aimantation faible, voire nulle s'il n'a jamais été soumis à un champ magnétique. Cela s'explique par la formation de domaines magnétiques. Les domaines magnétiques ou « domaines de Weiss »² sont des régions du matériau, où les moments magnétiques sont spontanément tous orientés dans la même direction, y compris en l'absence de champ directeur externe (figure 3.a).

Entre deux domaines magnétiques adjacents prend place une zone de transition dans laquelle la direction d'alignement des moments atomiques d'un domaine magnétique passe à celle du domaine magnétique voisin, par une rotation progressive de l'orientation. Différents types de parois peuvent être formées, notamment les parois de Bloch ou les parois de Néel. La figure 3.b montre une paroi de Bloch, dans laquelle il y a une rotation des moments magnétiques hors du plan formé par l'alignement des moments magnétiques. Dans le cas des parois de Néel, la rotation des moments magnétiques a lieu dans le même plan que celui formé par les moments magnétiques. Un matériau ferromagnétique massif est donc constitué d'un important nombre de domaines magnétiques, ce qui permet de minimiser l'énergie du système magnétique.

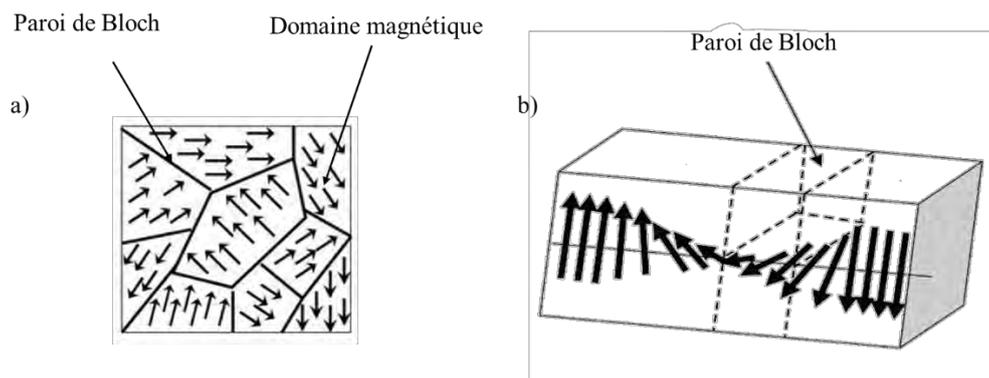


Figure 3 : a) domaines magnétiques, b) rotation progressive des moments magnétiques dans une paroi de Bloch³

Le comportement d'un matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique est caractérisé par sa courbe d'aimantation. Le cycle d'hystérésis caractérise l'évolution de l'aimantation du matériau lors de l'application d'un champ magnétique (figure 4).

Au début de l'expérience, le matériau (sans histoire magnétique) présente une aimantation nulle, en accord avec l'orientation aléatoire des domaines magnétiques qui le constituent. Deux phénomènes concourent à l'augmentation de l'aimantation :

- Un phénomène de rotation des moments magnétiques à l'intérieur des domaines.
- Un phénomène de déplacement des parois, permettant la croissance des domaines orientés parallèlement au champ magnétique appliqué.

A saturation, l'aimantation atteint sa valeur maximale égale à la somme des moments magnétiques atomiques ($+M_S$). Puis, lorsque l'on diminue la valeur du champ magnétique appliqué jusqu'à l'annuler, le matériau présente alors une aimantation non nulle, nommée aimantation rémanente $+M_r$. Celle-ci va perdurer tant qu'une énergie magnétique suffisante n'est pas fournie au système correspondant à la valeur du champ coercitif $-H_C$. L'application d'un champ magnétique inférieur à $-H_C$ conduit à une aimantation négative, qui va saturer au-delà d'un certain champ (champ de saturation H_S) à la valeur de $-M_S$. L'augmentation du champ magnétique à partir de cet état ($-M_S$) vers les champs positifs conduit à un phénomène symétrique. L'aimantation s'annule à la valeur de $+H_C$ puis va saturer à $+M_S$ pour un champ magnétique supérieur au champ de saturation $+H_S$. La valeur du champ coercitif qualifie les propriétés magnétiques du matériau, dur si H_C élevé (environ > 60 mT) ou de doux (H_C faible < 20 mT) de manière empirique.

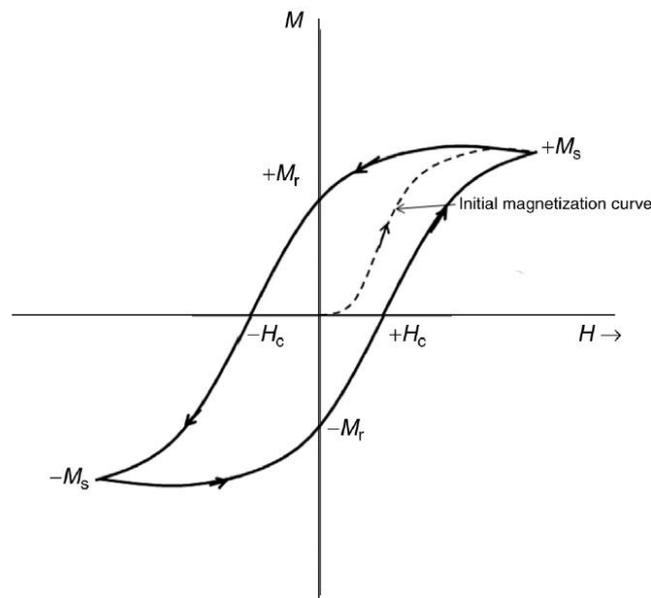


Figure 4 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique⁴

Les principales caractéristiques magnétiques d'un cycle d'hystérésis sont donc (figure 4) :

- L'aimantation à saturation M_S ;
- L'aimantation rémanente M_r ;
- Le champ coercitif H_c (relié proportionnellement à la valeur de l'anisotropie magnétique effective K_{eff} du matériau).

Ces des grandeurs sont dépendantes de la température et sont caractéristiques de la nature et de la micro/nano-structuration du matériau.

Un matériau ferromagnétique est également défini par sa température de Curie (T_C), qui représente la température à partir de laquelle l'énergie thermique est suffisante pour vaincre les couplages d'échange établis entre les moments magnétiques atomiques. Au-delà de cette température, le matériau perd ses propriétés ferromagnétiques et devient paramagnétique. Dans le tableau périodique, seuls les matériaux à couches internes incomplètes peuvent être magnétiques. Parmi ceux-ci, seuls 3 éléments sont ferromagnétiques : le fer, le cobalt et le nickel. Le fer massif est le métal qui possède la plus haute aimantation à saturation M_S et une valeur de champ coercitif H_c intermédiaire par rapport à celle du cobalt et du nickel. Le tableau 1 regroupe les différentes propriétés magnétiques de ces 3 éléments ferromagnétiques.

Éléments ferromagnétiques	T_c (K)	μ_{atomique} (en μ_B)	H_c (mT)
Fer	1043	2,22	56
Cobalt	1388	1,72	570
Nickel	627	0,606	5,3

Tableau 1 : Caractéristiques magnétiques des éléments ferromagnétiques⁵

b) L'anisotropie magnétique

L'aimantation d'un matériau est orientée selon des directions privilégiées, dites de facile aimantation. Ces directions de facile aimantation dépendent de la nature, de la forme et de la structuration du matériau. Le passage d'une direction de facile aimantation à une autre nécessite de passer une barrière d'énergie. L'énergie d'anisotropie magnétique caractérise le paysage des directions de facile aimantation et des barrières d'énergie qu'il faut passer pour changer d'orientation. Plus la barrière sera importante, et plus l'aimantation dans sa position d'équilibre sera stable. La valeur de l'anisotropie magnétique est une caractéristique importante. Elle est la somme de plusieurs contributions, qui permettent de définir l'anisotropie effective K_{eff} dont 5 composantes principales peuvent être identifiées⁶ :

- **L'anisotropie magnéto-cristalline (K_M)** : est une grandeur intrinsèque au matériau car elle dépend de la nature des atomes, de la structure cristalline et de l'étendue du recouvrement orbitaire qu'elle permet. Ainsi l'anisotropie magnéto-cristalline est dans la plupart des cas la composante la plus importante à K_{eff} . Elle reflète la symétrie du cristal. Expérimentalement, dans le cas du cobalt, si l'on applique un champ magnétique parallèlement à l'axe c $\langle 0001 \rangle$ de la structure cristalline, il n'est pas nécessaire d'appliquer un champ très élevé pour atteindre la valeur d'aimantation à saturation M_S . Cependant dans le cas où le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe $\langle 1010 \rangle$ (donc perpendiculairement à l'axe c) il faut alors

appliquer un champ magnétique beaucoup plus fort pour atteindre l'alignement total de tous les moments magnétiques atomiques (c'est-à-dire atteindre la valeur de M_s). L'axe $\langle 0001 \rangle$ est appelé axe de facile aimantation car l'aimantation à saturation est atteinte pour des valeurs de champ magnétique appliqué beaucoup plus faibles que dans le cas de l'axe $\langle 1010 \rangle$ qui est alors appelé axe de difficile aimantation (figure 5.c). Dans le cas du nickel, les axes de facile aimantation sont les diagonales du cube $\langle 111 \rangle$ et dans le cas du fer ce sont les arêtes du cube $\langle 100 \rangle$ (figures 5.a et 5.b).

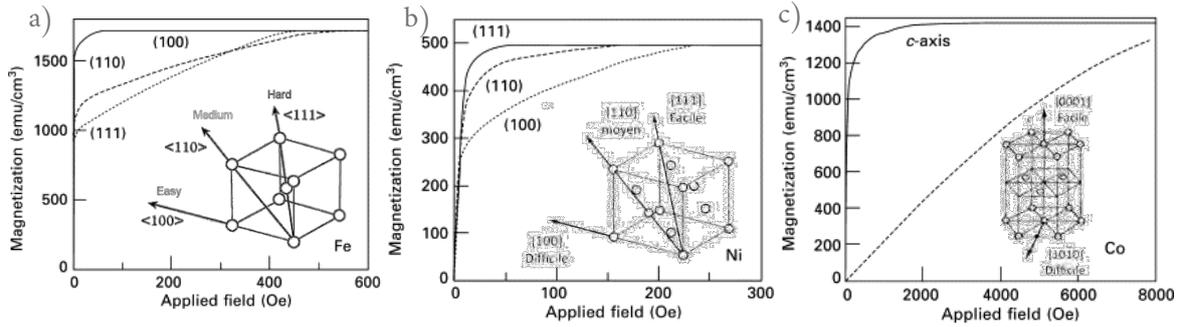


Figure 5 : Courbe de première aimantation en fonction du champ appliqué pour a : le fer, b : le nickel et c : le cobalt pour une orientation relative donnée entre le champ appliqué et le réseau cristallin ⁷

La valeur de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline peut être décrite par un développement en série mathématique dépendant de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques et reflétant la symétrie du système :

- pour une symétrie cubique (cfc ou cc par exemple)

$$E_{Cubique} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (2)$$

Avec K_1 et K_2 les constantes d'anisotropie dépendantes de la température, α_1 , α_2 et α_3 les cosinus directeurs de la direction du moment magnétique par rapport aux axes x, y et z du réseau cubique.

- pour une symétrie hexagonale :

$$E_{Hexagonale} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (3)$$

Avec θ l'angle entre la direction du moment magnétique et l'axe de facile aimantation $\langle 1000 \rangle$ de la structure hexagonale compacte dans le cas du cobalt.

- **L'anisotropie de forme (K_F)** : La forme d'un objet peut donner lieu à une direction de facile aimantation, du fait de l'énergie dipolaire. Dans le cas d'une sphère, l'énergie dipolaire est identique quelle que soit la direction de l'aimantation, et par conséquent il n'y a pas d'anisotropie de forme induite. Dans un ellipsoïde de révolution, la direction de facile aimantation est le long du grand axe. La conséquence des effets dipolaires est l'apparition d'un champ démagnétisant \vec{H}_d au sein du dipôle qui s'opposera à son aimantation, et lui est proportionnel.⁸

$$\vec{H}_d = -N\vec{M} \quad (4)$$

Où N est le facteur démagnétisant. La densité d'énergie magnétostatique associée à une aimantation suivant une direction définie est :

$$E_D = \frac{1}{2} N M_S^2 \quad (5)$$

Où M_S est l'aimantation à saturation du système. Il apparaît ainsi que l'énergie sera minimisée suivant la(es) direction(s) possédant le facteur démagnétisant minimum.

Pour un ellipsoïde quelconque, ayant 3 demi-axes a, b et c, respectivement selon x, y et z, il y aura 3 coefficients tels que leur somme, notée N_d vérifie :

$$N_d = N_a + N_b + N_c = 4\pi \text{ en CGS et } = 1 \text{ en SI} \quad (6)$$

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution où $c > a=b$, et si on pose $m=c/a$:⁹

$$N_a = N_b = \frac{m}{2(m^2-1)} \times \left[m - \frac{1}{2(m^2-1)^{1/2}} \times \ln \left(\frac{m+(m^2-1)^{1/2}}{m-(m^2-1)^{1/2}} \right) \right] \quad (7)$$

$$N_c = \frac{1}{(m^2-1)} \times \left[\frac{m}{2(m^2-1)^{1/2}} \times \ln \left(\frac{m+(m^2-1)^{1/2}}{m-(m^2-1)^{1/2}} \right) - 1 \right] \quad (8)$$

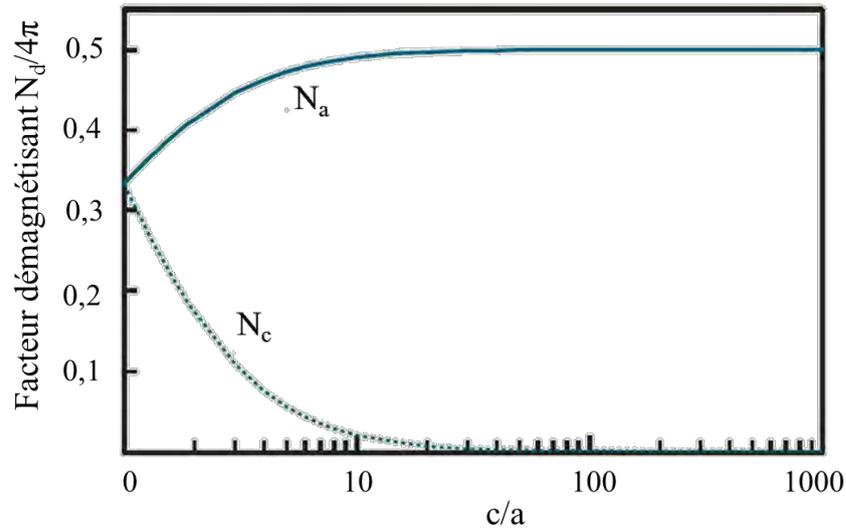


Figure 6 : Dépendance du facteur démagnétisant N_d dans le cas d'un ellipsoïde de révolution en fonction de son rapport d'aspect c/a (en CGS)⁹

La figure 6 présente la valeur des coefficients en fonction du rapport c/a . Par extrapolation, un ellipsoïde de révolution de rapport c/a infini, assimilable à un fil sans fin, possède un facteur démagnétisant suivant la normale à l'axe, $N_x = N_y = 0,5$, et $N_z=0$ suivant cet axe. Ces valeurs sont quasiment atteintes dès que le rapport c/a est supérieur à 10.

L'énergie de forme pour une direction de l'aimantation suivant une direction inclinée de θ par rapport au grand axe peut s'écrire :

$$E_f = K_f \sin^2(\theta) \quad (9)$$

$$K_F = 0,5 (N_x - N_z)(M_S)^2 \quad (10)$$

Cette anisotropie est proportionnelle au carré de l'aimantation du matériau. Celle-ci sera donc très élevée dans le cas de matériaux très magnétiques (comme le fer) de forme allongée.

- **L'anisotropie de surface (K_S)** : elle est due à la rupture de symétrie créée par la surface. Louis Néel a proposé un modèle phénoménologique démontrant que pour une surface infinie, la symétrie induite est de type uni-axiale avec la direction de facile aimantation orthogonale au plan de la surface.¹⁰ Localement, l'énergie d'anisotropie induite pour une direction de l'aimantation orientée selon l'angle θ par rapport à la normale à la surface peut s'écrire :

$$E_S = K_S \sin^2(\theta) \quad (11)$$

La valeur de K_S est généralement estimée à partir de mesures sur des couches minces présentant des surfaces bien définies. Cette anisotropie locale K_S peut atteindre des intensités 100 à 1000 fois supérieures à l'anisotropie des atomes de cœur du matériau.

- Dans les nanoparticules la réduction de la taille conduit à un fort ratio d'atomes de surface. Les expériences montrent que la surface ne contribue vraiment que dans le cas de nanoparticules de taille inférieure à 3-4 nm où le ratio des atomes de surface est très important.

Par exemple, dans le cas de nanoparticules sphériques, de diamètre d , dont la structure cristalline reste constante en fonction de son volume, Bødker¹¹ et *al.* ont montré que l'anisotropie magnétique totale (ou effective K_{eff}) était définie par la somme d'une contribution de volume (caractérisée par K_V) et d'une contribution de surface (caractérisée par K_S) :

$$K_{eff} = K_V + \frac{6}{d} K_S \quad (12)$$

- **L'anisotropie d'échange (K_E)** : elle intervient lorsque deux phases magnétiques différentes sont en contact et couplées magnétiquement. Elle a été mise en évidence par Meiklejohn *et al.*¹² sur des petites particules d'oxyde de cobalt. Ces particules, composées d'un cœur de cobalt ferromagnétique et d'une coquille de CoO antiferromagnétique, possèdent un cycle d'hystérésis non centré et plus large que dans le cas de particules de cobalt métalliques. Ce phénomène est le résultat d'une interaction particulière entre les deux phases magnétiques, il est donc uniquement observable pour des températures où les deux phases coexistent ($T < T_C$ pour la phase ferromagnétique et $T < \text{température de Néel } T_N$ pour la phase antiferromagnétique). Il permet ainsi de mettre en évidence, sans avoir recours à des techniques de microscopie ou de diffraction de rayons X, la présence d'une couche d'oxyde en surface de particules de cobalt mais également dans le cas de particules de fer dont l'oxyde Fe_3O_4 est ferrimagnétique.
- **L'anisotropie de contrainte/déformation (K_C)** : est due au couplage magnéto-élastique, c'est-à-dire à l'expansion ou à la contraction du réseau cristallin. En effet, l'insertion d'atomes supplémentaires dans une maille modifie le recouvrement orbitalaire existant, ce qui peut provoquer une contribution complémentaire, voire induire une direction préférentielle d'aimantation. Ces effets sont généralement importants dans les couches minces épitaxiées. Ils sont difficilement quantifiables dans des nanoparticules.

c) Echelle nanométrique et superparamagnétisme

Si on réduit suffisamment la taille d'un matériau magnétique jusqu'à l'échelle de la nanoparticule (particule mesurant entre 1 et 100 nm) il est possible de n'avoir qu'un seul domaine magnétique car dans ce cas, l'énergie de création d'une paroi magnétique est supérieure au gain d'énergie induit par la création de plusieurs domaines avec des orientations magnétiques différentes. Dans un matériau massif, la largeur de paroi est de l'ordre de 20 à 200 nm, selon l'anisotropie du matériau.

L'aimantation de cet unique domaine magnétique correspond à la somme des contributions des moments magnétiques de chaque atome (ou ion), on parle de macrospin. Chaque particule se comporte comme un mini-aimant permanent. La direction du macrospin de chaque nanoparticule sera définie par l'anisotropie, selon une direction de facile aimantation de l'objet. Cependant, si l'énergie thermique, $E_{Thermique} = k_B T$ (avec k_B la constante de Boltzmann et T la température), devient supérieure à l'énergie nécessaire au retournement de ce macrospin, son orientation devient totalement aléatoire et l'aimantation est nulle en moyenne : on parle alors de superparamagnétisme. La valeur de la température décrivant le passage d'une configuration bloquée (où la direction du macrospin est définie) à superparamagnétique (avec une fluctuation rapide de la direction du macrospin) est appelée la température de blocage (figure 7).

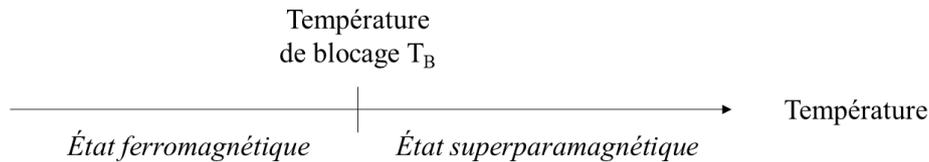


Figure 7 : Evolution de la configuration magnétique d'une nanoparticule monodomaine pour une taille donnée

L'énergie nécessaire au retournement du macrospin correspond à l'énergie d'anisotropie. Cette énergie s'exprime au premier ordre en fonction de l'orientation du moment magnétique selon l'équation 13 :

$$E_{Anisotropie} = K_{eff} \times V \times \sin^2\theta \quad (13)$$

Avec K_{eff} la constante d'anisotropie effective, V le volume de la nanoparticule et θ l'angle formé entre la direction du macrospin et l'axe de facile aimantation. Si l'on trace l'énergie d'anisotropie en fonction de θ , on voit que l'énergie nécessaire au retournement total du macrospin correspond à $K_{eff}V$. (figure 8)

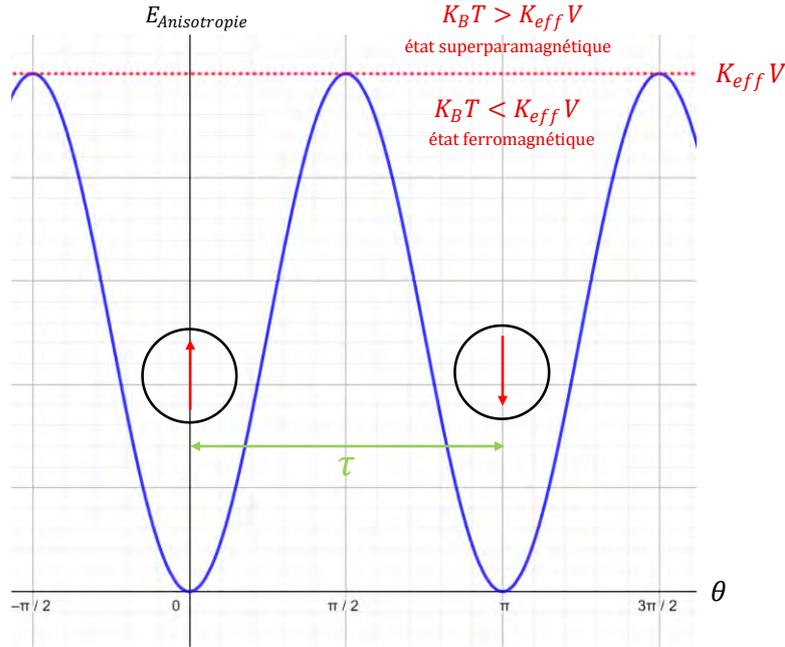


Figure 8 : Graphique représentant l'énergie d'anisotropie nécessaire pour passer d'un macrospin parallèle à antiparallèle

Dans le cas d'une nanoparticule isolée, sans application de champ magnétique externe, le temps de retournement τ d'un macrospin est décrit par une loi d'Arrhenius (Eq. 14) :

$$\tau = \tau_0 \times e^{\frac{E_{Anisotropie}}{k_B T}} \quad (14)$$

Avec τ_0 le temps intrinsèque de retournement de l'aimantation (de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-13} secondes).

Pour observer par des mesures de magnétométrie un état superparamagnétique, il faut donc un temps de mesure τ_m supérieur au temps de retournement des macrospins τ afin d'observer au moins un retournement. Dans le cas contraire, avec $\tau_m < \tau$ l'état de la nanoparticule sera considéré comme bloqué car pendant le temps de la mesure, aucun retournement n'aura eu lieu. Pour un objet donné, τ augmente en baissant la température, et le système passera de l'état superparamagnétique à l'état bloqué. Cette transition apparaît lorsque $\tau_m = \tau$, pour la température caractéristique appelée température de blocage T_B . Le temps de mesure τ_m et la température de blocage T_B sont donc liés par la relation suivante (15) :

$$T_B = \frac{K_{eff} V}{k_B \ln \tau_m / \tau_0} \quad (15)$$

Il est possible d'obtenir une valeur approximative de la température de blocage en effectuant des mesures de magnétométrie, dans un champ magnétique constant très faible et à température variable, selon une procédure « zero field cooled/field cooled » (ZFC/FC) (figure 9). Cependant la température de blocage étant liée au volume des nanoparticules, si la distribution en taille des nanoparticules dans l'échantillon est large, une distribution de températures de blocage sera observée, conduisant à un pic plus large sur la courbe ZFC.

Expérimentalement, les mesures de ZFC/FC se déroulent de la façon suivante :

- Mesure ZFC : L'échantillon est refroidi à 5 K en l'absence de champ magnétique externe appliqué, les moments magnétiques des nanoparticules sont alors bloqués et orientés aléatoirement : il n'y a pas d'aimantation globale. Puis, un faible champ magnétique de 10 mT est appliqué et on enregistre l'aimantation de l'échantillon de 5 à 300 K. Celle-ci augmente jusqu'à la température de blocage, puis diminue lentement.
- Mesure FC : l'échantillon qui vient d'être amené à 300 K sous champ faible est à nouveau refroidi à 5 K sous un champ magnétique de 10 mT. Les courbes ZFC et FC se superposent jusqu'à la température de blocage. Mais cette fois-ci, à basse température, l'aimantation de l'échantillon est non nulle puisque tous les moments magnétiques sont figés dans la direction du champ magnétique appliqué.

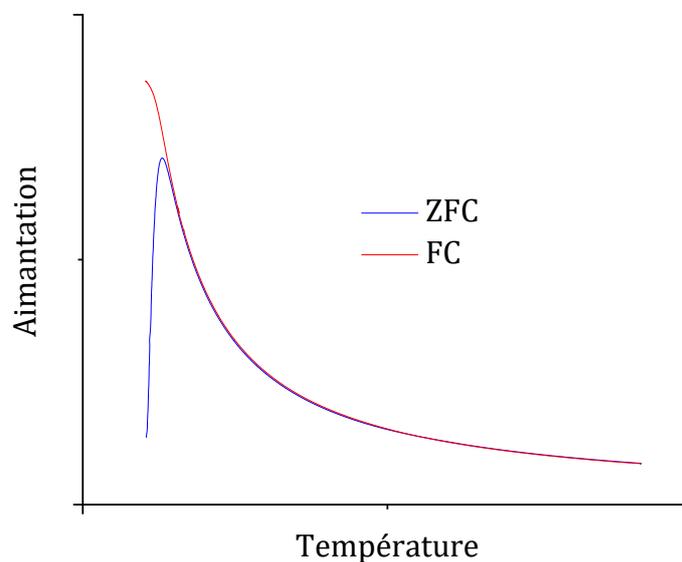


Figure 9 : Courbes ZFC/FC de nanoparticules avec distribution en taille

La courbe d'aimantation observée lors d'une mesure d'aimantation en fonction du champ appliqué dépendra fortement de la température à laquelle elle est réalisée. Elle possède les caractéristiques suivantes :

• Cas où $T > T_B$

En l'absence de champ magnétique, cette situation correspond à un état superparamagnétique. L'aimantation est donc nulle, le macrospin de chaque nanoparticule changeant incessamment de direction. La courbe d'aimantation ne présente ainsi pas d'hystérésis car il n'y a pas d'aimantation rémanente (figure 10.a).

En présence de champ magnétique, l'aimantation M d'un ensemble de N nanoparticules identiques, indépendantes et possédant un moment magnétique μ , est décrite par une fonction de Langevin comme dans le modèle décrivant le paramagnétisme :

$$M = N\mu \times \left[\coth \frac{\mu H}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \quad (16)$$

En présence d'un champ magnétique faible, l'aimantation M varie linéairement avec le champ magnétique appliqué H , selon la loi de Curie :

$$M = \frac{C \times H}{T} \quad (17)$$

Avec C la constante de Curie définie par :

$$C = \frac{N\mu^2}{3k_B} \quad (18)$$

• Cas où $T < T_B$

En l'absence de champ magnétique, les macrospins sont considérés comme bloqués. Mais chaque macrospin est orienté aléatoirement d'une nanoparticule à une autre. L'aimantation globale de l'échantillon est donc nulle.

En présence d'un champ magnétique très fort, il est possible de forcer les macrospins à s'aligner, permettant d'atteindre un plateau correspondant la valeur d'aimantation à saturation M_s (figure 10.b). Grâce à celle-ci il est possible de remonter au moment magnétique atomique moyen par la relation :

$$M_s = N \times \mu = N \times n \times \mu_{atomique} \quad (19)$$

Avec N le nombre de nanoparticules dans l'échantillon, n le nombre d'atomes dans une nanoparticule et $\mu_{atomique}$ le moment magnétique d'un atome. Par exemple, $\mu_{Fer} = 2,22 \mu_B$, avec μ_B le magnéton de Bohr

Cependant, lorsque l'on réduit la valeur du champ appliqué jusqu'à l'annuler, les macrospins n'ayant pas assez d'énergie pour se retourner, ils restent orientés sur leur direction de facile

aimantation dans le sens du champ qui avait été appliqué : l'échantillon possède alors une aimantation résiduelle à champ nul (M_r). Pour retourner tous les macrospins il est alors nécessaire d'appliquer un champ magnétique de sens opposé permettant de vaincre l'énergie d'anisotropie $K_{eff}V$. Cet effet caractérise le phénomène de coercivité, défini par un champ coercitif H_C . La courbe d'aimantation dessine alors un cycle d'hystérésis (figure 10.b).

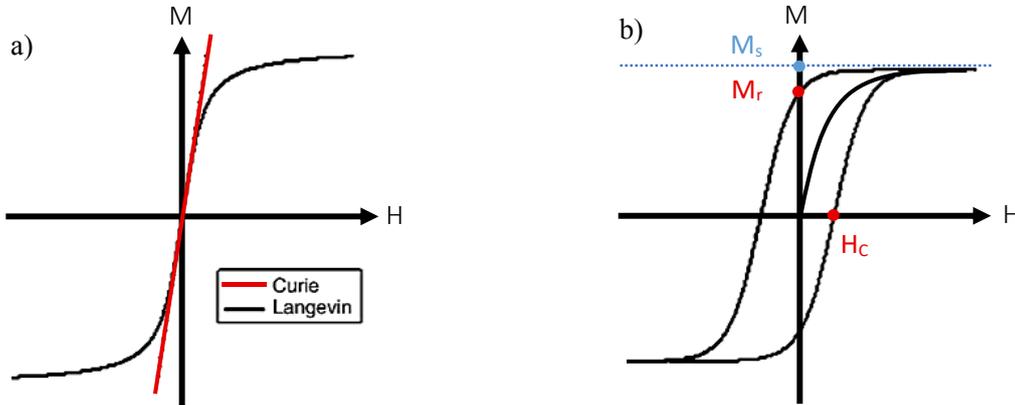


Figure 10 : Courbes d'aimantation d'un ensemble de nanoparticules possédant un comportement superparamagnétique au-dessus de T_B enregistrées à la température T ¹³

a) avec $T > T_B$ et b) avec $T < T_B$

Le schéma de la figure 11 représente l'évolution du comportement magnétique d'une nanoparticule isolée en fonction de son volume, pour un temps de mesure fixe. Une première dimension caractéristique est le passage de l'état monodomaine à l'état polydomaine. Dans le cas du fer, le passage de la présence d'un seul domaine à plusieurs domaines est autour de 14 nm de diamètre pour une nanoparticule sphérique (des particules possédant une forte anisotropie de forme (*i.e.* nano-bâtonnets ou nano-fils) sont susceptibles de rester monodomaines sur des dimensions plus importantes que dans le cas de sphères). Par comparaison, elle est de 70 nm pour le cobalt et de 55 nm pour le nickel. ^{14,15} Cette taille critique est définie par :

$$d_c = \frac{18E_p}{8\pi M_s^2} \quad (20)$$

Avec M_s l'aimantation à saturation et E_p l'énergie totale des parois.

En augmentant la taille de l'objet, le cycle d'hystérésis évolue d'un comportement superparamagnétique à un comportement bloqué, avec une augmentation de H_C , jusqu'à atteindre son maximum.

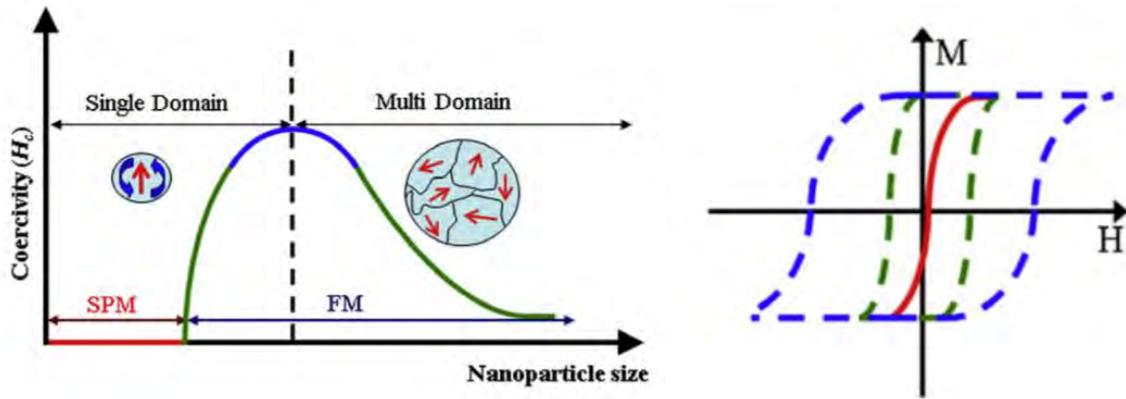


Figure 11 : Schéma montrant les différents domaines magnétiques (à gauche) et les champs coercitifs (à droite) d'une nanoparticule en fonction de son diamètre à une température donnée (ligne continue comportement SPM et lignes pointillées comportements FM).¹⁶

Il faut noter que le champ de retournement (champ coercitif) est maximal dans l'hypothèse d'un comportement macrospin associé à une particule monodomaine. Avec l'augmentation de taille, l'apparition de domaines dans l'objet magnétique conduit à un retournement par création / propagation de paroi qui nécessite une énergie moins importante qu'un retournement global à l'unisson des spins constituant un macrospin (modèle de rotation cohérente de Stoner et Wohlfarth¹⁷). Dans ce modèle le champ coercitif maximal qui peut être obtenu pour une nanoparticule isolée d'anisotropie uniaxiale (amplitude K_{eff} alignée avec le champ magnétique appliqué) est donné par l'expression :

$$H_C = 2 \frac{K_{eff}}{M_S} \quad (21)$$

Maximiser le champ coercitif requiert donc de maîtriser la taille des objets, dans la limite monodomaine, et d'augmenter l'anisotropie magnétique autant que possible.

II. Les aimants permanents

a) Caractéristiques générales

Un aimant permanent est composé d'un matériau à aimantation permanente caractérisé par son aimantation à saturation M_S , son anisotropie magnétique K_{eff} et sa température de Curie, T_C . La forme de l'aimant est aussi un paramètre à prendre en compte. En effet, selon une configuration en tore ou en cylindre l'aimant induit un champ démagnétisant $H_d = -N \times M$ plus ou moins fort ($N < 0,1$ et $N = 0,5$ respectivement). Il est caractérisé par une courbe d'aimantation formant un cycle d'hystérésis. Sa caractéristique principale est l'énergie stockée, donnée par le produit (BH) , où B est l'induction magnétique définie par $B = \mu_0(H + M)$ avec μ_0 la perméabilité magnétique du vide (égale à $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m). La figure suivante présente la variation de l'induction B en fonction du champ magnétique appliqué H . L'énergie stockée par l'aimant (BH) est équivalente à l'aire définie par le point de fonctionnement (intersection entre la droite de charge (*load line*, qui dépend notamment de la forme du matériau) et le cycle d'hystérésis), ici représentée en rouge pour un aimant à la forme optimale (figure 12.b). En théorie, cette énergie peut atteindre la valeur maximale de :

$$(BH)_{\text{max}} = \frac{1}{4} \mu_0 M_S^2$$

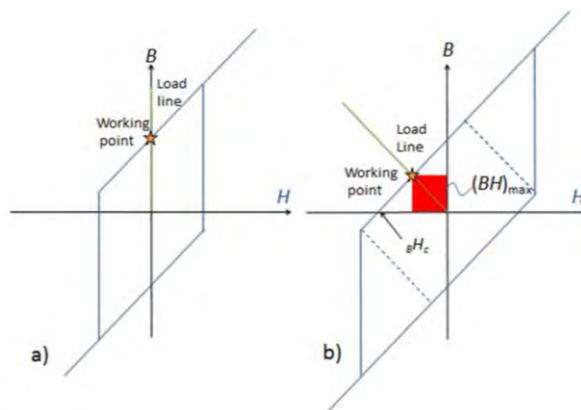


Figure 12 : Induction B en fonction du champ magnétique appliqué H , a) pour un aimant en forme de tore $N < 0,1$ et b) pour un aimant en forme de cylindre $N = 0,5$.¹⁸

De plus, les aimants permanents sont classés par dureté magnétique κ , les aimants durs (ie $\kappa > 1$) se désaimantant beaucoup moins facilement que les aimants mous (i.e. $\kappa < 0,1$) (figure 15).

La dureté magnétique κ d'un matériau est définie par la relation suivante :

$$\kappa = \left(\frac{K}{\mu_0 M_S} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

b) Les aimants dans l'industrie

Différents matériaux ont été conçus afin d'augmenter l'énergie stockée. L'introduction des terres rares dans la synthèse d'aimants permanents a conduit à un saut qualitatif important car cela a notamment permis de réduire la taille des aimants et de fabriquer des moteurs moins lourds et de taille réduite, de plus grande puissance et de consommation électrique réduite (figure 13).

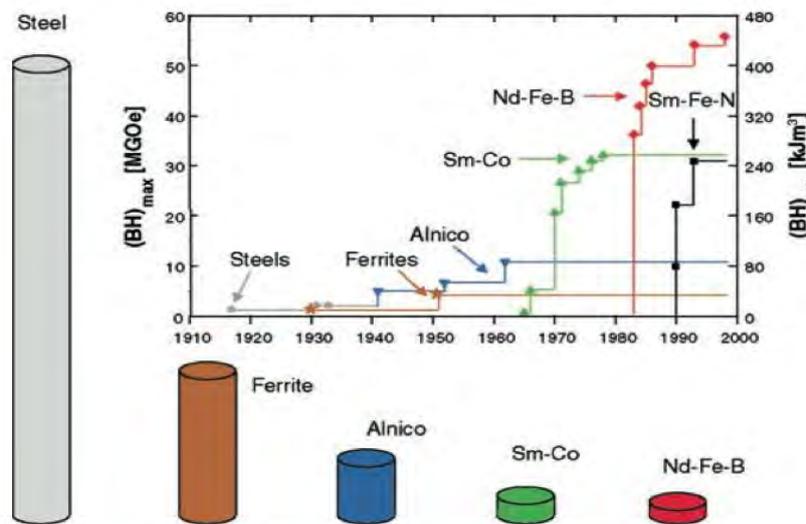


Figure 13 : historique et performance des aimants permanents. Evolution de la taille des aimants pour produire une énergie équivalente¹⁹

Actuellement, quatre familles de matériaux pour aimants permanents conduisent à l'essentiel des applications sur le marché. Ce sont les alnicos (alliage cobalt-nickel-aluminium), les ferrites dures (oxydes de fer), les samarium-cobalt et les néodyme-fer-bore (alliages à partir de terres rares). Les critères de choix pour qu'un matériau magnétique soit utilisé en tant qu'aimant permanent plutôt qu'un autre sont entre autres : son aimantation rémanente, son champ coercitif et l'énergie stockée. Mais toute application industrielle pose aussi le problème du coût la matière première (figure 14), de la température maximale d'utilisation (très important dans le cas des moteurs où la température de travail peut être élevée), de sa résistance à la corrosion et de sa toxicité (important dans le cas de l'exposition à l'homme).

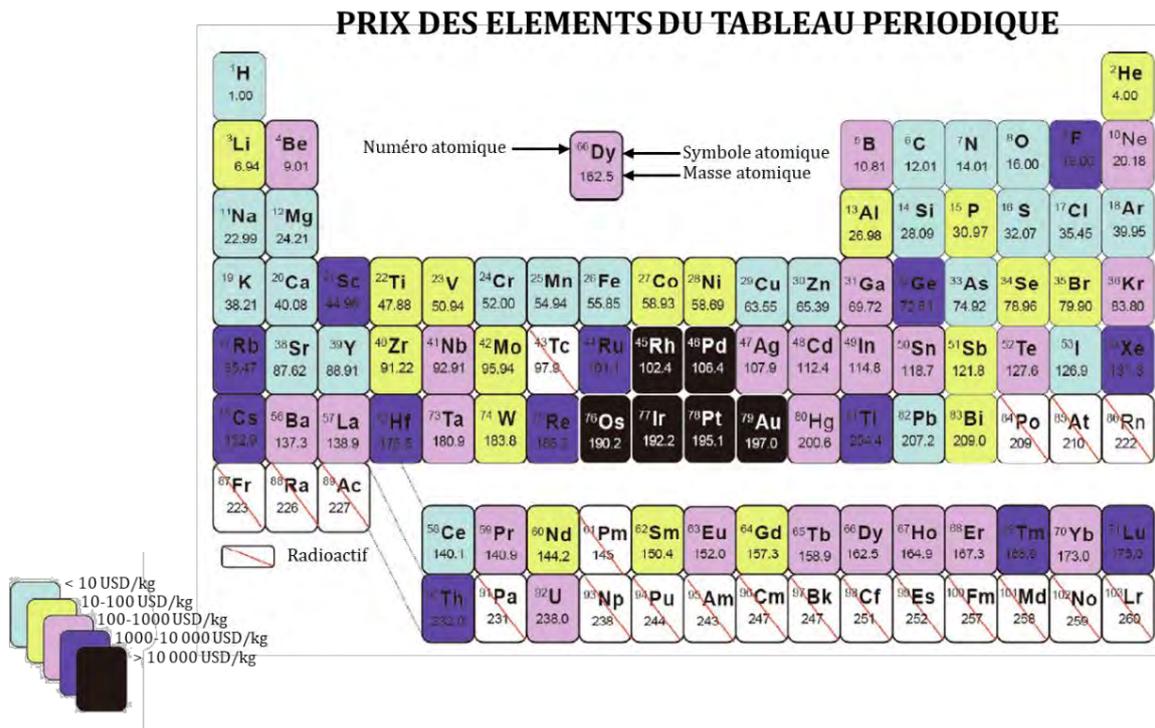


Figure 14 : Prix des éléments du tableau périodique (2020)²⁰

Le Tableau 2 regroupe les principaux avantages et inconvénients des principales familles commercialisées. La demande en aimants permanents ne cesse de croître dans le secteur industriel et la mise au point de matériaux magnétiques de plus en plus performants est un réel enjeu. Toute recherche dans ce domaine doit en outre intégrer la faible ressource en terres rares et la pression environnementale, pour apporter des solutions durables.

Alliages ferromagnétique	Avantages	Inconvénients
Oxydes de fer	<ul style="list-style-type: none"> - Peu coûteux - Haute résistance à la corrosion 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible valeur de l'aimantation à saturation
Alnico	<ul style="list-style-type: none"> - Haute température d'utilisation - Haute résistance à la corrosion 	<ul style="list-style-type: none"> - Facilement démagnétisable - Présence de cobalt - Coûteux à produire
Samarium-cobalt	<ul style="list-style-type: none"> - Haute valeur de l'aimantation à saturation 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de cobalt - Présence de terres rares - Coûteux à produire

Néodyme-Fer-Bore	- Haute valeur de l'aimantation à saturation	- Présence de terres rares - Couteux à produire - Faible température d'utilisation (<300°C) - Sensible à l'oxydation
------------------	--	---

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des aimants permanents les plus utilisés dans l'industrie⁷

Ainsi le développement de nouveaux matériaux magnétiques ne comportant pas d'éléments toxiques (comme le cobalt), ou de terres rares (62% du marché des terres rares, comme le Néodyme ou le Samarium, provient de la Chine) est mis au premier plan.

Pour chacun, il s'agit d'optimiser leur composition et mise en forme afin de maximiser l'énergie stockée. Il est donc nécessaire d'augmenter autant que possible l'anisotropie. Dans le cas du massif, chaque matériau possède une contribution propre de chaque composante (K) à son anisotropie effective (et donc à la valeur de son champ coercitif). Le tableau 3 indique les composantes principales à l'anisotropie effective de quelques aimants permanents, avec des contributions importantes de la forme ou de la déformation de la maille cristalline.

Aimant	K_M	K_F	K_C
Aciers			X
CuNiFe		X	
Poudre de Fe, Fe-Co		X	
Pt-Co	X		X
Ferrites	X		
SmCo ₅	X		X

Tableau 3: Contribution dominante de l'anisotropie au champ coercitif de quelques aimants permanents²¹

c) Les nitrures de fer, une bonne alternative ?

Les nitrures de fer correspondent à une famille de matériaux magnétiques apparaissant comme une solution alternative intéressante aux aimants permanents actuellement utilisés dans l'industrie. Ce matériau identifié il y a de nombreuses années retrouve un fort intérêt, de par sa composition qui en fait le matériau magnétique parmi les plus abordables. Tout d'abord, concernant leurs propriétés magnétiques, certaines phases possèdent une aimantation à saturation et une anisotropie plus élevée que celle du fer, notamment la phase α'' -Fe₁₆N₂, qui est un matériau considéré comme semi-dur (figure 15). Et comparativement au fer qu'il est très difficile à protéger de l'oxydation (opération pourtant primordiale car les oxydes de fer possèdent un moment magnétique réduit par rapport au fer), les nitrures de fer sont plus stables. Leur température de Curie est relativement élevée et permet d'atteindre un domaine d'applications assez large.

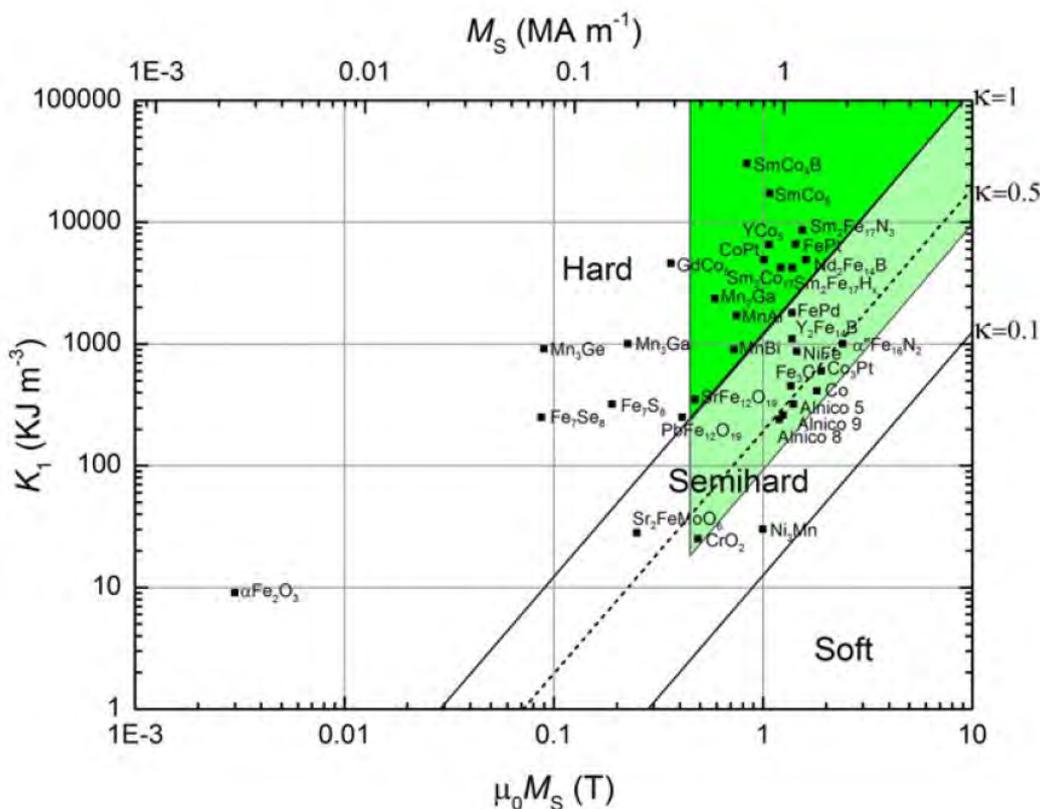


Figure 15 : Propriétés magnétiques (anisotropie en fonction de l'aimantation à saturation) et classification des matériaux selon leur dureté¹⁸

Finalement, le coût relatif des matières premières est très attractif. En effet, le fer et l'azote coûtent moins de 10 \$/kg par rapport au néodyme ou au samarium qui coûtent entre 100 \$ et 1000 \$ le kilo (c'est-à-dire entre 90 et 900 € environ) (figure 14).

III. Introduction sur les différentes phases des nitrures de fer

a) Le diagramme de phases

L'azote peut, grâce à sa petite taille s'insérer dans le réseau des différents allotropes du fer : α -Fe (cc : cubique centrée, la phase la plus stable), γ -Fe (cfc : cubique faces centrées), δ -Fe (cc : cubique centrée) et ε -Fe (hcp : hexagonal compact). La figure 16 représente le diagramme de phases correspondant aux nitrures de fer. Les principales phases relevées sont : ζ -Fe₂N, γ' -Fe₄N et α'' -Fe₁₆N₂.

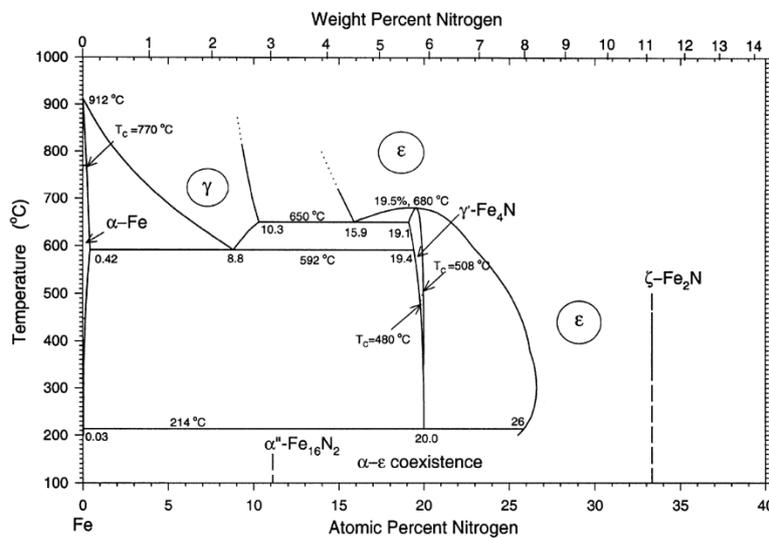


Figure 16: Diagramme de phases des nitrures de fer (nituration à pression atmosphérique)²²

En 2018, une étude sur le comportement des nitrures de fer sous haute pression (72.5 GPa) et à haute température (2200K) a permis de mettre au jour une nouvelle phase plus riche en azote qu'en fer : FeN₂.²³⁻²⁶

b) Propriétés générales des nitrures de fer

Les nitrures de fer peuvent être utilisés dans de nombreux domaines tels que la catalyse,²⁷⁻³⁰ le stockage d'énergie,^{31,32} le traitement des cellules cancéreuses,³³ l'imagerie médicale³⁴, en électrochimie,³⁵ et pour la conception de ferrofluides.³⁶⁻³⁸

Les nitrures de fer sont ferromagnétiques si le taux d'insertion d'azote reste inférieur à 25% (% at.). Par exemple les phases γ' -Fe₄N et α'' -Fe₁₆N₂ ont des valeurs d'aimantation de 2 μ_B /Fe et 2,9 μ_B /Fe respectivement, que l'on peut comparer avec celle du α -Fe qui est de 2,2 μ_B /Fe.

Les revues de Coey³⁹ et Bhattacharrya⁴⁰ reprennent les propriétés magnétiques et structurales de chaque phase nitrure dans le cas de matériaux nanostructurés, ainsi que leur synthèse. Ils montrent ainsi que les 4 phases les plus stables et les plus intéressantes à étudier sont (comme dans le massif) : ζ -Fe₂N, ε -Fe₃N, γ' -Fe₄N et α'' -Fe₁₆N₂.

c) Méthodes de synthèse de nitrures de fer

En 1955, Fast et Verrijp⁴¹ confrontent une dizaine d'études s'intéressant à la solubilité de l'azote dans le fer massif en fonction de la température, et montrent que les résultats obtenus sont assez divergents. Cette première approche indique qu'il est difficile de maîtriser, lors d'une nitruration, la quantité d'azote exacte introduite dans le fer.

La nitruration reste cependant un traitement thermo-chimique très utilisé dans l'industrie, notamment pour le traitement de surface des aciers, permettant d'améliorer leurs propriétés de résistance à l'usure, de dureté et dans certains cas de résistance à la corrosion.⁴²

Trois principales techniques sont utilisées :

- La nitruration gazeuse : la surface à traiter est mise en contact avec de l'ammoniac gazeux.⁴³
- La nitruration liquide : la surface à traiter est mise en contact avec un bain de sels fondus composé de cyanures.⁴⁴
- La nitruration ionique : la surface à traiter est mise en contact avec un plasma de diazote et de dihydrogène.⁴⁵

Ces procédés permettant la nitruration en surface de matériaux massifs se pratiquent à des températures extrêmement élevées et sur des durées allant de 20 h à 150 h. Ces techniques de nitruration mises en place sont donc énergivores et chronophages, sans parler des sérieuses détériorations induites notamment par les hautes températures.⁴⁶

Cependant, en utilisant la technique de nitruration par voie gazeuse, des méthodes permettant de synthétiser des nitrures de fer à des températures plus faibles ont été mises au point. Ainsi, Tong *et al.*⁴⁶ montrent qu'il est possible d'obtenir des nitrures de fer en réduisant la température de nitruration à 300 °C (contre plus de 500 °C selon la littérature courante) si le matériau est nanostructuré. Ils ont recours à un pré-traitement mécanique qui engendre une

déformation sévère de la couche de surface de la plaque de fer pur à nitrurer (plaque d'environ 50 μm d'épaisseur), à l'échelle nanométrique. Ce pré-traitement améliore considérablement la cinétique de nitruration. Cette méthode démontre l'importance de la nano-structuration des matériaux pour améliorer les techniques de traitement traditionnelles.

Dans cette optique d'optimisation de la cinétique de nitruration, d'autres méthodes de synthèse de nitrures de fer à partir de poudres nanométriques ont été mises au point. La plus utilisée consiste à réduire des nanoparticules d'oxydes de fer sous un flux de H_2 à très haute température puis, à nitrurer sous NH_3 à température plus basse, les nanoparticules de fer(0) obtenues (figure 17). Cette méthode a permis notamment de synthétiser des nanoparticules de : $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}^{47}$, $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}^{48-51}$, $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}^{52}$, mais l'étape de réduction de l'oxyde entraîne une augmentation de la taille (coalescence des nanoparticules) (figure 18). Une méthode alternative consiste à utiliser directement des poudres de fer(0) ($<10 \mu\text{m}$) et à les exposer à un flux d'ammoniac à basse température.^{53,54}

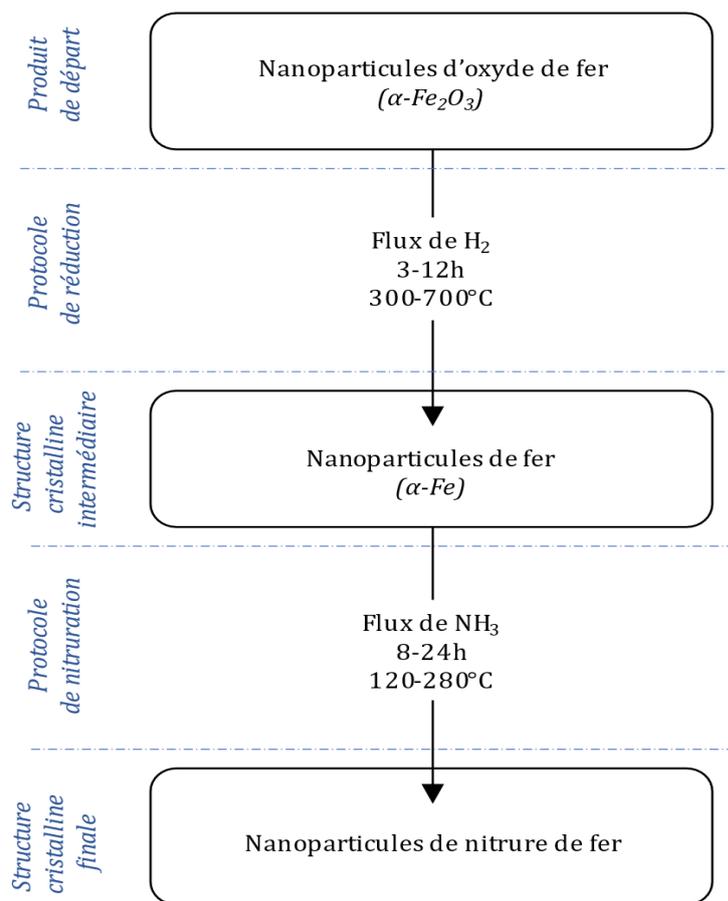


Figure 17 : Schéma général de la synthèse de nanoparticules de nitrures de fer sous flux d'ammoniac à partir de nanoparticules d'oxydes

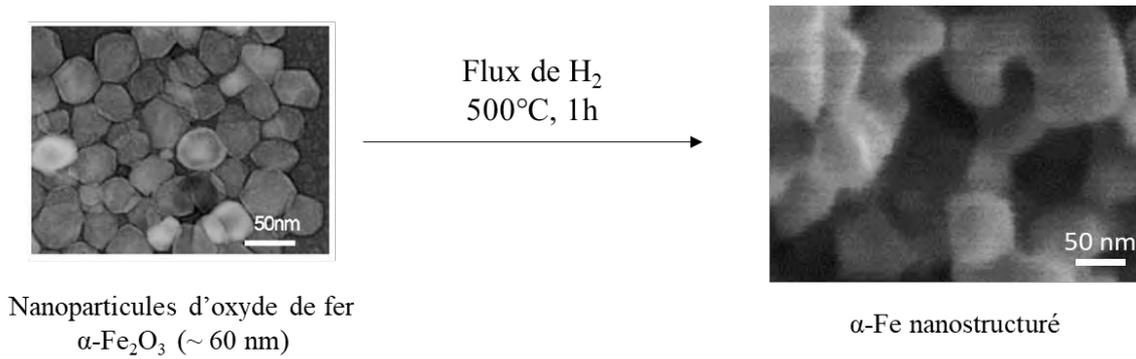


Figure 18 : Schéma montrant l'influence de la réduction sur la morphologie du matériau⁵⁵

Une autre méthode consiste à broyer des nanoparticules de fer zéro avec une source solide d'azote (comme par exemple de la pyrazine) pendant une longue période (288 h) puis à chauffer très rapidement (15 min) ce mélange à haute température (400 °C) sous argon. Cette méthode a permis de synthétiser des nanoparticules de Fe₃N pur avec une taille variant de 0,1 à 1 μm .⁵⁶

Un autre type de synthèse, consiste à réduire du bromure de fer (II) avec du sodium en solution dans l'ammoniac liquide (solvant et source d'azote) à -78 °C pendant 2 h. Cette première étape est suivie par un recuit à 573 K pendant plusieurs heures sous vide. Cette méthode a permis la synthèse de nanoparticules de $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ de 15,4 nm (± 4.1 nm).⁵⁷

Un dernier exemple de synthèse de nitrures de fer utilise N₂ comme source d'azote : des micro-bâtonnets de fer sont exposés à un rayonnement laser YAG dans une cellule à enclume de diamant, dans de l'azote liquide supercritique sous très hautes pressions (10 GPa) et hautes températures (1800 K), ce qui a permis la synthèse de la phase Fe₂N.⁵⁸

La phase de nitrures de fer la plus intéressante en vue de l'élaboration d'aimants permanents est la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. La suite de ce chapitre correspond donc à une description plus précise des données existantes sur cette phase.

d) La phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$: historique, structure, propriétés

La première mention de la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la littérature a été faite en 1951 par Jack⁵⁹. Il décrit les propriétés structurales de la phase : 8 cellules unitaires de Fer cc distordues par l'incorporation d'azote dans 2 sites octaédriques de la super maille (figure 19).

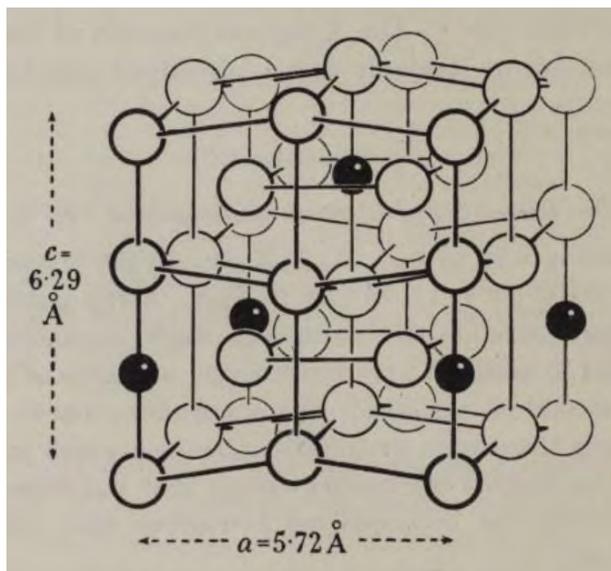


Figure 19 : Structure de α' -Fe₁₆N₂, atomes en noir : azote et atomes en blanc : fer⁵⁹

C'est seulement 20 ans plus tard qu'est publié un article rapportant les propriétés magnétiques de cette phase.⁶⁰ Kim et Takashi y annoncent avoir obtenu un matériau sous forme de film mince de moment magnétique très élevé ($3,0 \mu_B/\text{Fe}$). Des valeurs de moments magnétiques bien plus élevées ($3,2 \mu_B/\text{Fe}$ à température ambiante, et de $3,5 \mu_B/\text{Fe}$ à 0 K) sont rapportées en 1990 par Sugita⁶¹ et son équipe, pour des films d'environ 50 nm produits par épitaxie par jet moléculaire sur In_{0,2}Ga_{0,8}As.

Les nombreux travaux rapportés dans la littérature montrent qu'il est difficile de reproduire ces résultats. Les valeurs d'aimantation à saturation obtenues varient de 220 à 315 A.m².kg⁻¹_{Fe}, ce qui correspond à des valeurs de moment magnétique de 2,20 à 3,15 μ_B/Fe .⁶² Ces études questionnent les valeurs rapportées par Kim et Takashi mais confirment que le moment magnétique du fer dans ces phases nitrures reste plus élevé que celui du fer massif avec toutefois une valeur théorique ne pouvant pas dépasser 2,7 μ_B .^{62,63}

L'introduction de l'azote dans le fer a deux conséquences principales. Tout d'abord, l'hybridation entre les orbitales d du fer et les orbitales sp de l'azote modifie la densité d'états de la bande 3d et réduit la différence d'occupation des états de spin \uparrow et \downarrow . D'autre part, l'insertion d'azote conduit à une expansion du réseau, réduit le recouvrement 3d-3d et donc la largeur de la bande d induite. Ces effets et la brisure de la symétrie cubique du fer cc induisent l'augmentation de l'aimantation à saturation et de l'anisotropie.³⁹

Le magnétisme de ce matériau en fait une cible de choix pour son utilisation en tant qu'aimant permanent et le nombre de travaux qui lui sont dédiés croit depuis 2010 (figure 20).

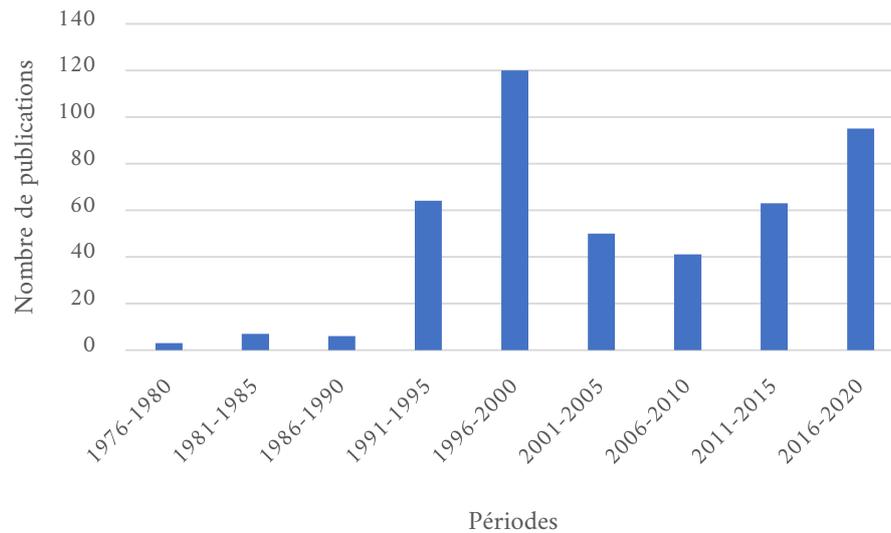


Figure 20 : Nombre de publications recherchées citant le sujet $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ entre 1971 et 2020 (Science Citation Index (SCI))

Concernant la stabilité de cette phase en fonction de la température, dans le massif une transition vers un mélange de phases $\alpha\text{-Fe}$ et $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ intervient au-delà de 214 °C (figure 16). A l'état de nanoparticule, cette température de transition peut être modifiée (augmentée ou réduite).

Ainsi, la synthèse de cette phase sous forme de nanoparticules permet d'en modifier les propriétés physiques. Dans la publication de Jiang *et al.* en 2016⁶⁴, la différence entre les propriétés magnétiques de la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ sous forme de film ou sous forme de nanoparticules est explicitée. Notamment, dans le cas de nanoparticules de taille inférieure à 50 nm, la valeur du champ coercitif augmente fortement (jusqu'à 200 mT à température ambiante). L'approche nanométrique pour le développement des nitrures est aussi primordiale car le fer massif est très difficile à nitrurer, c'est à dire qu'il est difficile d'obtenir des phases homogènes de nitrure de fer. La réduction de taille permet une pénétration de l'azote plus facile, et la taille nanométrique d'obtenir un comportement monodomaine essentiel pour maximiser le champ coercitif. Les aimants permanents produits seraient alors formés de poudres compactées.

e) La synthèse de nanoparticules de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$

La méthode de synthèse de nanoparticule de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ la plus courante consiste comme pour les autres phases, en une réduction de nanoparticules d'oxydes de fer sous flux de dihydrogène suivie d'une nitruration sous flux d'ammoniac. Il faut garder à l'esprit que la taille des nanoparticules de départ joue un rôle fondamental. En effet, une étude montre la dépendance

entre la taille d'une nanoparticule et le type de phase formé sur un même traitement de nitruration (figure 21).⁵⁵ Et il a été observé que plus une nanoparticule est de petite taille, plus l'azote rentre facilement dans la maille.⁶⁵ Ainsi, réduire la taille des nanoparticules utilisées permet d'utiliser une température de nitruration plus faible et donc de limiter la coalescence. Un autre paramètre essentiel est la chimie de surface. Il est donc difficile d'anticiper le jeu de paramètres de synthèses (temps de réaction, flux d'ammoniac, température, etc...) qui permettra la formation d'un type de phase de nitrure en particulier. Ainsi, il est nécessaire de tester un ensemble de conditions différentes afin de déterminer quels paramètres sont propres à la réalisation d'une phase plutôt que d'une autre en fonction de la morphologie des poudres de fer de départ et de leur état de surface.

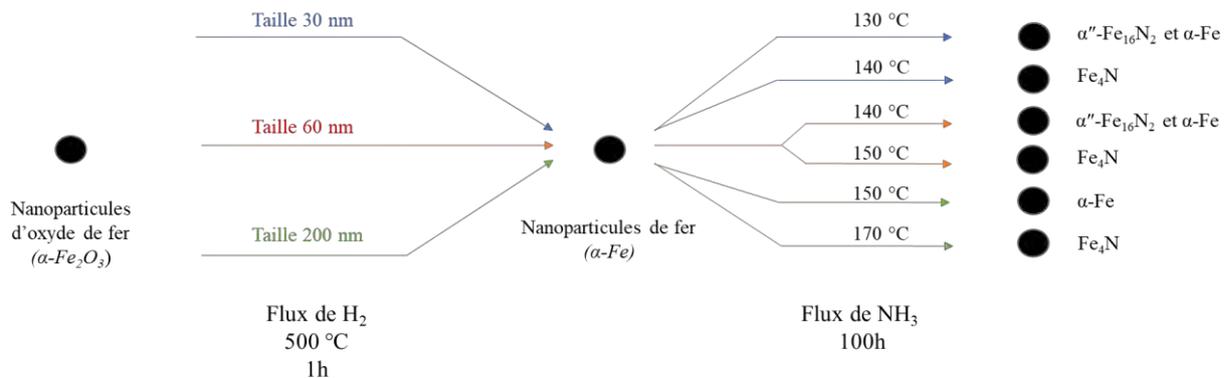


Figure 21 : Influence de la taille des nanoparticules d'oxyde de fer de départ en fonction des conditions de nitruration⁵⁴

L'obtention de la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ pure sous forme de nanoparticules est rarement rapportée dans les publications, mais plutôt dans les brevets car il s'agit d'un sujet sensible d'un point de vue technologique. Voici quatre exemples de publications (Tableau 4) de synthèse de nanoparticules de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ pures.

Exemple	Point de départ	Réduction (flux de H ₂)	Nitruration (flux de NH ₃)	Ms (A.m ² .kg ⁻¹) A 2K	Ref
1	Nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 10 à 1000 nm	290–480 °C pendant 3 à 5 h (flux de H ₂)	120–180 °C pendant 8 à 10 h		Ogawa <i>et al.</i> ⁶⁶
2	Nanoparticules	Conditions non	380 K (106,		Tessier <i>et</i>

	α -Fe ₂ O ₃ d'environ 20 nm	précisées	85°C) pendant 10 jours		<i>al.</i> ⁵³
3	Nanoparticules α -Fe ₂ O ₃ d'environ 30 nm	500°C pendant 8h (flux de H ₂)	130 °C pendant 100 h	225	Kikkawa <i>et al.</i> ⁶⁷
4	Nanoparticules α -Fe ₂ O ₃ de 20 à 40 nm	270 °C pendant 3h sous 10 MPa (pression de H ₂)	130°C pendant 24 h	162	Dirba <i>et al.</i> ⁶⁸

Tableau 4 : Exemples de synthèses de nanoparticules de α'' -Fe₁₆N₂ (phase pure)

Plusieurs stratégies sont mises en œuvre pour limiter la coalescence des particules lors des étapes de chauffage. L'une d'elle correspond au recouvrement de nano-fils de FeOOH d'une couche d'alumine pour limiter la coalescence lors des étapes de réduction des nano-fils en Fe alpha puis lors de la nitruration en α'' -Fe₁₆N₂.⁶⁹ Le recouvrement de nanoparticules de fer par de la silice est aussi utilisé, notamment dans deux exemples de brevets : le premier exemple est celui de Takahashi *et al.*⁷⁰, où des nanoparticules de FeO sont recouvertes d'une fine couche de silice, puis celles-ci sont réduites sous H₂ pendant 4 h à 400 °C puis soumises à un flux d'ammoniac pendant 20 h à 140 °C. Les nanoparticules obtenues ne contiennent qu'une seule phase cristalline : celle de α'' -Fe₁₆N₂. Le deuxième exemple est celui de Yamamoto *et al.*⁷¹, des nanoparticules de fer alpha de 9,7 nm obtenues par la décomposition du complexe pentacarbonyle fer, sont recouvertes d'une couche de silice de 13 nm avant la nitruration. Ils utilisent une source d'azote solide (composé de NH₄Cl et de NaNH₂). La nitruration est obtenue par chauffage du mélange de cette source d'azote avec les nanoparticules à 130 °C pendant 48 h. Après avoir lavé les particules au méthanol et les avoir centrifugées pour retirer toutes les impuretés, ils obtiennent des nanoparticules cœur (9,7 nm) – coquille (13 nm), avec au cœur une seule phase cristalline α'' -Fe₁₆N₂ et une coquille constituée de silice.

Les différentes méthodes de synthèse de nitrures de fer que nous venons de présenter mettent en jeu deux étapes préliminaires consistant à synthétiser puis réduire des particules d'oxydes de fer en particules de fer (0). Cette stratégie est simple en comparaison avec les conditions de synthèse directe de nanoparticules de fer zérovalent qui sont assez drastiques : la moindre

trace d'eau ou d'oxygène réagit instantanément avec la surface du fer, d'autant plus à l'échelle nano puisqu'alors la surface de contact est très grande.

Ces étapes préliminaires sont pourtant des points limitants du contrôle de la morphologie des particules de nitrure de fer. En effet, la phase de réduction de l'oxyde de fer qui nécessite une gamme de température entre 300 et 500 °C conduit à un phénomène de coalescence/frittage qui ne permet plus de contrôler la taille des objets. L'approche que nous allons développer vise à supprimer l'étape de réduction des oxydes de fer. Ainsi, nous nous appuyerons sur l'expérience de notre groupe de recherche pour l'élaboration de nanoparticules de Fer zérovalent, aux propriétés de surfaces bien contrôlées pour la nitruration à basse température. Nous allons donc dans une seconde partie, présenter les différentes méthodes existantes pour synthétiser des nanoparticules de fer zéro.

Partie 2 : La synthèse de nanoparticules de fer zéro

Introduction

La première étape dans la stratégie de synthèse de nitrures de fer choisie pour cette thèse correspond à la synthèse de nanoparticules de fer zérovalent. Leur état de surface doit être suffisamment réactif afin de maximiser l'interaction entre les nanoparticules et le composé azoté qui sera utilisé pour la nitruration lors de la seconde étape. Ainsi la deuxième partie de ce chapitre présentera d'abord les principes de la synthèse de nanoparticules en général en indiquant les paramètres essentiels au contrôle de la taille, à la distribution en taille et à la forme des nanoparticules, puis la synthèse de nanoparticules de fer zérovalent sera abordée, et plus spécifiquement l'utilisation du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ comme précurseur de fer, et les exemples de synthèses menant à des nano-bâtonnets ou nano-fils seront précisés.

I. Synthèse de nanoparticules et contrôle de forme

a) Généralités sur la synthèse de nanoparticules

Il est possible de classer les techniques de synthèse en deux catégories, selon deux types d'approches : la voie de synthèse bottom-up, qui part de l'atome/la molécule pour arriver à la nanoparticule (ex : la synthèse par voie organométallique) et la voie de synthèse top-down, qui part du massif pour atteindre la taille de nanoparticules (ex : le broyage mécanique).

De nombreuses méthodes de synthèse de type bottom-up ont été mises au point : des voies chimiques en solution, synthèse électrochimique, photo-réduction de sels métalliques... et des voies physiques : dépôt/condensation à partir d'une phase vapeur, pyrolyse laser d'un précurseur moléculaire...⁷².

Dans cette thèse nous avons mis en œuvre une méthode de synthèse bottom-up en solution, plus versatile et qui permet d'obtenir de plus grandes quantités de matériau par lot de synthèse.

b) Principes généraux

La formation des nanoparticules se décompose alors en trois principales étapes : la décomposition d'un précurseur (formation *in situ* d'atomes « libres »)⁷³, la nucléation (formation d'un germe) et la croissance (ajout d'un atome sur le germe formé ou coalescence de deux germes)⁷⁴. Ainsi, au début de la synthèse, la concentration en atomes « libres » augmente proportionnellement à la décomposition du précurseur, jusqu'à atteindre un niveau de sursaturation C_{min}^{nu} où les atomes vont commencer à s'agréger pour former des germes stables (étape de germination) (modèle de LaMer⁷⁵) (figure 22).

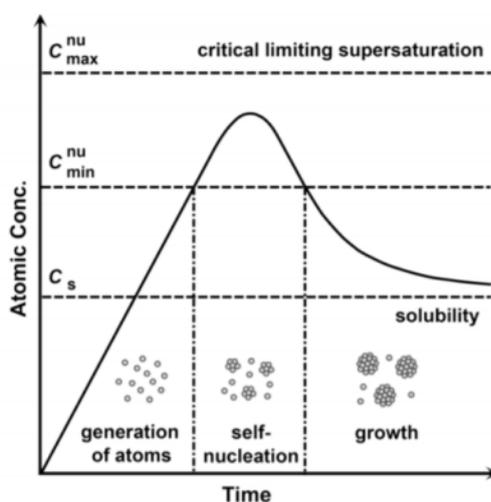


Figure 22 : Concentration en atomes libres en fonction du temps de synthèse de nanoparticules, modèle de LaMer⁷⁵

La concentration en atomes diminue alors brusquement (si les atomes « libres » sont engendrés moins vite qu'ils ne sont consommés lors de la germination) et passe sous le seuil de nucléation minimale C_{min}^{nu} . Il n'y a alors plus de nucléation et on observe uniquement un dépôt d'atomes sur les germes (étape de croissance). On constate la formation de nanoparticules en solution, soumises à des forces d'attraction (forces de Van Der Waals et interactions magnétiques) et de répulsion (forces électrostatiques ou électrostatiques induites par la présence d'espèces sous forme de polymères⁷⁶ ou de ligands organiques⁷⁷ sur la surface des nano-objets) qui s'opposent. Lorsque les forces de répulsion sont d'intensité égales ou supérieures aux forces d'attraction, alors on obtient une suspension de nanoparticules en solution, appelée solution colloïdale (dans le cas contraire les nanoparticules précipitent). Une méthode de synthèse en deux étapes vise à séparer l'étape de nucléation de l'étape de croissance pour mieux contrôler chacune d'elle. Idéalement, elle consiste à synthétiser les germes de nanoparticules, à les isoler puis à les placer dans un nouveau milieu de croissance en présence d'un précurseur dont la vitesse de décomposition sera contrôlée. L'enjeu est de limiter la concentration des atomes libérés pendant la décomposition du précurseur dans ce

nouveau milieu de croissance, de sorte qu'elle reste inférieure à la concentration de sursaturation minimum, et donc éviter une nucléation secondaire. Ainsi la seule possibilité de nucléation a lieu directement à la surface des germes^{78,79}. Cette méthode a permis, par exemple dans le cas de nanoparticules d'oxydes de fer, d'obtenir différents lots de NPs de taille moyenne contrôlée, de 8 nm jusqu'à 16 nm de diamètre.⁸⁰

La compréhension du mécanisme de croissance du germe est un des points clés pour contrôler la taille mais aussi la forme des nanoparticules⁸¹. Les principes qui régissent l'étape de croissance ne sont toujours pas complètement connus, et (encore moins) maîtrisés, mais plusieurs hypothèses ont été proposées qui prennent en compte les paramètres de croissance cinétiques et thermodynamiques.^{82,83} La thermodynamique indique, en première approche, que la forme optimale doit minimiser l'interface entre le nanomatériau et son milieu extérieur. Un germe amorphe va donc croître de manière isotrope et conduire à des NPs sphériques. Lors de la croissance d'un germe cristallin, l'atome qui se dépose à la surface cherche à minimiser l'énergie de surface du germe en se plaçant sur le site de plus haute énergie, pour que seuls les sites de plus faible énergie soient exposés.⁸⁴ Il s'agit du contrôle de croissance thermodynamiquement favorisé, prédictible par calcul théorique, mais observé seulement si l'atome a suffisamment d'énergie pour explorer la surface ou en présence d'un mécanisme d'échange d'atomes entre la surface et le milieu. Les géométries d'objets idéaux dans le vide sont prédites par le théorème de Wulff. Il relie la géométrie de la nanoparticule formée à la minimisation d'énergie de surface⁸⁵. Il décrit la formation de polyèdres caractérisés par des facettes externes qui vérifient la relation dite de Miller :

$$\frac{s_i \times S_i}{h_i} = \text{constante} \quad (23)$$

Avec s_i , S_i et h_i qui sont respectivement la tension de surface d'une facette i , l'aire de la facette i et la distance entre la facette i et le centre de la particule.

Par exemple, dans le cas d'une structure cubique faces centrées (cfc), l'énergie de surface des plans $[110]$ est plus élevée que ceux des plans $[111]$. Le germe cristallisé aura donc tendance à n'exposer que les plans $[111]$, en adoptant la forme d'un octaèdre ou d'un tétraèdre.⁸²

Dans le milieu de croissance des nanoparticules, l'énergie de chaque facette varie selon les ligands en surface. La forme thermodynamiquement la plus stable peut être différente de celle prédite pour une nanoparticule dans le vide et varie selon les ligands utilisés. Cette approche peut être mise à profit pour piloter la forme des objets.

Par exemple, dans le cas de l'argent, la polyvinylpyrrolidone (PVP) et les ions Br^- ont tendance à stabiliser la face $[100]$ ⁸⁶ et l'acide citrique la face $[111]$ ⁸⁷. Cette orthogonalité permet d'obtenir des nanocristaux de forme cubique ou octaédrique en jouant simplement sur le ligand introduit lors de l'étape de croissance (figure 23).

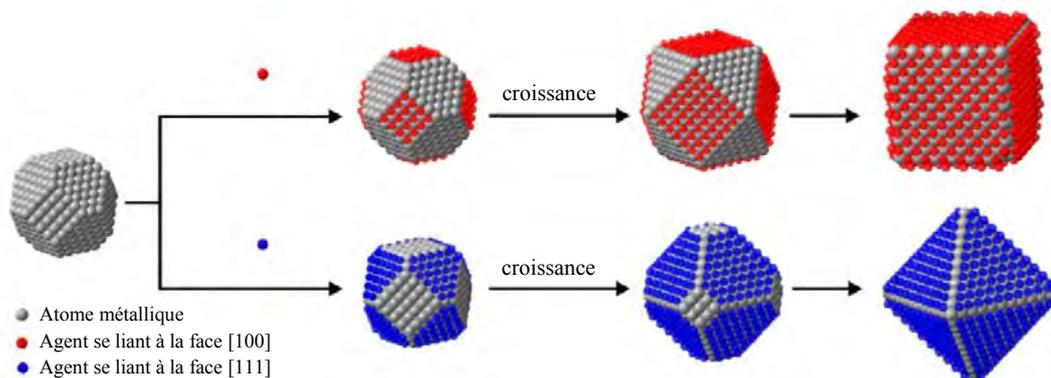


Figure 23: Morphologies stables des nanoparticules produites par l'ajout d'un agent se liant préférentiellement aux faces [100] ou aux faces [111]⁸²

Le modèle de LaMer propose un mécanisme pour la germination et la croissance à partir d'un germe isolé. Cependant, la croissance des germes peut également se produire par agglomération/coalescence de deux germes. Celle-ci peut se produire aléatoirement ou elle peut être dirigée conduisant ainsi à des nanoparticules anisotropes. Le moteur à la fusion de deux germes est la réduction de l'énergie de surface des nanoparticules.^{88,89}

Les ligands introduits en début de synthèse (ou formés *in situ* par un choix judicieux du précurseur) ont habituellement pour rôle d'augmenter les forces répulsives pour maintenir les nanoparticules en solution et d'éviter les phénomènes d'agrégation et coalescence. Nous ne détaillerons donc pas les mécanismes basés sur la coalescence dirigée.

c) Contrôle de forme 1D: le contrôle cinétique

La synthèse contrôlée de nanoparticules anisotropes permet de modifier les propriétés physico-chimiques.^{90,91} Par exemple il est possible de moduler les propriétés optiques. Nikoobakht *et al*⁹² ont montré que dans le cas de nano-bâtonnets d'or, plus leur ratio longueur/largeur est élevé (mesures réalisées pour un ratio allant de 2,5 à 10), plus le pic de la bande de plasmon longitudinal est décalé vers le rouge (valeurs obtenues allant respectivement de 700 à 1300 nm) (figure 24).

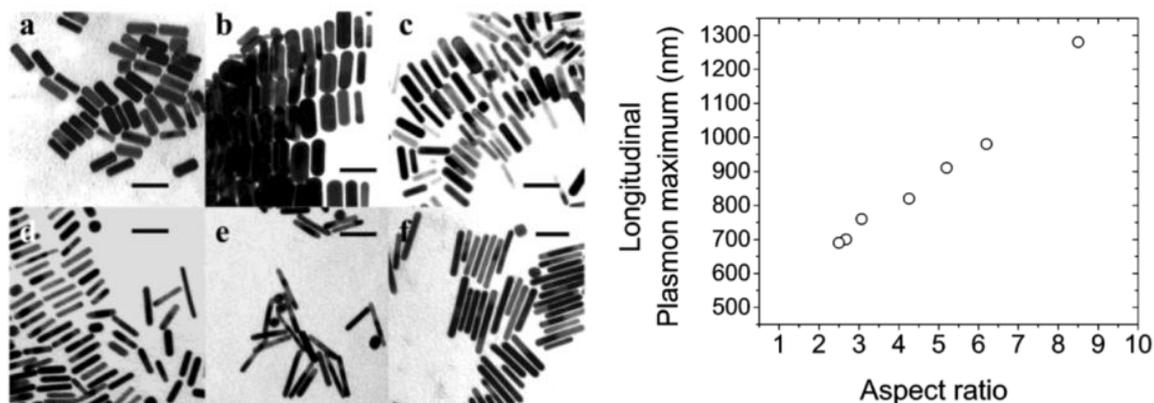


Figure 24 : à gauche : photographies MET de lots de nano-batonnets d'or avec un ratio longueur/largeur augmentant de photo a à la photo f. A droite : Valeur de la longueur d'onde maximale obtenue en fonction du ratio⁹²

Dans le cas des matériaux magnétiques qui nous intéressent, comme nous l'avons vu dans la Partie 1 au paragraphe I.b, l'anisotropie de forme peut venir renforcer l'anisotropie magnétique. Forcer la croissance des nanoparticules selon un axe privilégié et choisi, et donc créer volontairement de l'anisotropie de forme est donc un réel enjeu^{93,94}. Ces objets unidimensionnels, seront qualifiés de « nano-bâtonnet », si leur ratio longueur/diamètre est inférieur à 30 ; au-delà de 100, la terminologie « nanofils » sera utilisée.⁹³

Thermodynamiquement, en l'absence d'interaction spécifique des ligands, un objet 1D n'est pas stable car cette forme ne correspond pas à une minimisation du rapport surface/volume de l'objet. La croissance anisotrope de nano-objets est alors régie par d'autres phénomènes. Il s'agit des aspects de cinétique de croissance (vitesse de production d'atomes, de diffusion de ceux-ci en solution, leur vitesse d'adsorption et de diffusion à la surface) qui peuvent aller à l'encontre de l'aspect thermodynamique, et qui permettent d'expliquer les cas de diffusion d'un atome sur un site thermodynamiquement moins favorable qu'un autre.^{95,96} La présence de ligands, le type d'agent réducteur, le solvant, la température de réaction vont fortement jouer sur ces vitesses et sont donc des paramètres essentiels à l'induction d'anisotropie lors de la croissance.⁹⁷⁻¹⁰⁰ Ainsi une décomposition lente du précurseur peut favoriser des croissances asymétriques : lorsque la concentration d'atomes en solution est faible (décomposition lente du précurseur), il sera peu probable que les atomes se déposent simultanément à tous les sites équivalents à la surface d'une nanoparticule. La croissance privilégiée des atomes déposés sur certains sites induit une anisotropie de forme. En effet, lorsqu'un atome se dépose sur un germe, cet emplacement sera favorisé pour le dépôt de nouveaux atomes en raison d'une énergie de surface relativement plus élevée (figure 25)

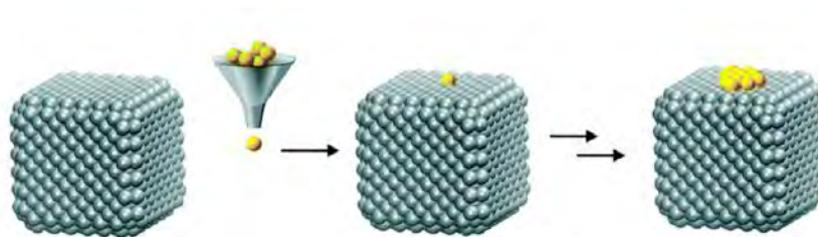


Figure 25: dépôt d'atomes pour une décomposition de précurseur lente.¹⁰¹

La coordination d'espèces moléculaires ou ioniques à la surface des germes conditionne également la forme des nanoparticules en ralentissant les cinétiques d'adsorption et/ou de diffusion en surface, et en forçant le dépôt d'atomes à certains sites plutôt qu'à d'autres.

Dans le cadre de la synthèse de nano-objets en une seule étape, un contrôle de forme a ainsi été obtenu en testant différents ligands ajoutés dès le début de la synthèse.¹⁰² Par exemple l'équipe de Lohse *et al.*¹⁰³, a montré que, dans le cas de nanoparticule d'or, la nature de l'halogène utilisé joue un rôle crucial sur la croissance : selon leur méthode de synthèse, il n'est possible d'obtenir des nano-bâtonnets d'or qu'en présence d'ions bromure. (figure 26)

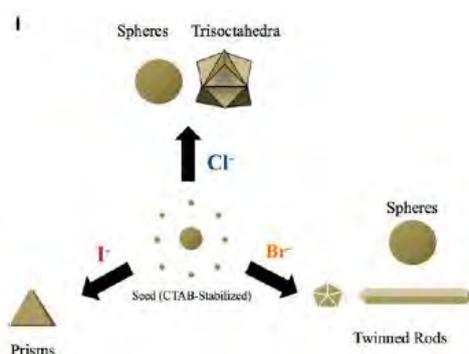


Figure 26: Forme d'une nanoparticule d'or en fonction de l'ion halogène ajouté¹⁰³

Cependant la forme de la nanoparticule finale ne dépend pas uniquement de la phase de croissance des nano-objets, mais aussi de la structure initiale du germe.⁸¹ Ozdil *et al.*¹⁰⁴ ont montré qu'en plaçant des germes de nanoparticules d'or de différentes morphologies et structures dans un milieu de croissance identique, la forme finale des nanoparticules était différente. Ainsi, même les défauts présents sur le germe initial ont un impact important sur la forme finale de la nanoparticule. Il est aussi important de rappeler que l'introduction d'anisotropie d'un point de vue cinétique ne peut se faire que sur un germe facetté. Si le germe formé est amorphe, sa croissance sera symétrique car il n'y aura pas de préférence pour le dépôt d'un atome.

De nombreuses autres stratégies permettent une croissance orientée pour des matériaux amorphes ou cristallins.¹⁰⁵ Par exemple, l'utilisation de matrices qui peuvent être soit dures

(ex : des membranes dures en oxyde d'aluminium ou en polycarbonate)^{106,107} soit molles (ex : polymères¹⁰⁸, cristaux liquides¹⁰⁹), ont été développées afin de contrôler la croissance de ces matériaux inorganiques (figure 27). Aussi le groupe de Sarmenio *et al.*¹⁰⁹, met en avant l'utilisation de cristaux liquides thermotropes pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes de zinc de forme anisotrope. Selon la température, ils obtiennent différentes morphologies de nanoparticules allant de nanoparticules sphériques (de 2,7 nm ou 5,4 nm de diamètre selon les ligands) à des nano-bâtonnets de zinc (de largeur d'environ 2,5 nm et de longueur variant de 10 à 200 nm). Le zinc cristallisant dans une structure hexagonale, il est plus facile de forcer un axe de croissance en particulier.

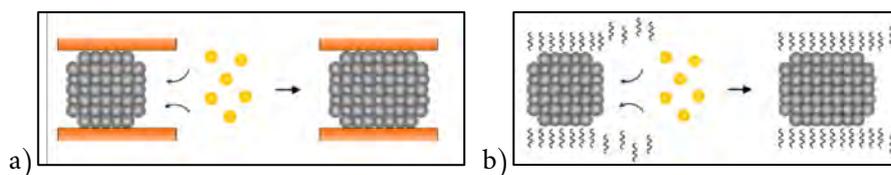


Figure 27: Croissance contrôlée par templates a) durs b) mous⁹³

En effet, la structure cristalline du matériau utilisé joue là aussi un rôle. En effet, très peu de publications décrivent la formation de nanocristaux anisotropes avec une structure cubique centrée, comme c'est le cas du fer, car la présence d'une symétrie dans l'arrangement spatial des atomes s'oppose à une évolution anisotrope de la morphologie, car il faut en quelque sorte forcer le système à « rompre » cette symétrie.¹⁰¹

Le contrôle de forme des nanoparticules magnétiques suscite un fort intérêt en particulier dans le domaine des nanotechnologies. Notamment en microélectronique où l'on recherche continuellement à réduire la taille des composants.¹¹⁰ La synthèse et le contrôle de forme spécifique aux nanoparticules de fer zéro est abordé dans la partie suivante.

II. Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent

a) Voie organométallique : les différents précurseurs

La synthèse de nanoparticules de fer requiert des méthodes de manipulation strictes en milieu sec et anaérobie, à cause de leur forte et rapide capacité à s'oxyder (ce qui modifierait alors fortement leurs propriétés magnétiques). Différentes méthodes de synthèse ont été mises au point. La revue de Huber¹³ en cite quelques-unes dont, la décomposition de complexes de fer par sonochimie¹¹¹, la réduction de sels de fer^{112,113}, la réduction de nanoparticules d'oxydes de fer sous flux d'hydrogène à haute température¹¹⁴, ou le dépôt physique à partir de la phase vapeur (PVD : physical vapor deposition)¹¹⁵.

La voie organométallique étant la méthode de synthèse choisie pour la synthèse de nanoparticules de fer, c'est celle-ci que nous allons détailler plus précisément (tableau 5). Le complexe pentacarbonyl fer $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ est le premier ayant été utilisé pour obtenir des nanoparticules de fer métalliques¹¹⁶ et l'un des complexes de fer qui reste le plus utilisé : le métal étant déjà au degré d'oxydation zéro, une simple thermolyse (décomposition du précurseur sous l'effet de la chaleur) permet de libérer l'atome de fer.^{111,117-119} Par exemple, Griffiths *et al.*¹¹⁷ ont obtenu des nanoparticules de fer métalliques d'environ 16 nm par décomposition thermique de ce complexe dans un polymère (figure 28).

Cependant la décomposition des groupements CO en surface des nanoparticules formant des carbures et des oxydes de fer réduit considérablement la valeur de l'aimantation à saturation, qui est au mieux de $130 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ dans les travaux rapportés par Griffiths *et al.* En effet, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ est aussi utilisé pour former des carbures de fer, avec comme source de carbone seulement celle qui est présente dans le complexe.¹²⁰

Cependant, le groupe de Majetish *et al.*¹¹⁸ a réussi à obtenir une valeur d'aimantation bien supérieure en limitant la formation de carbures et d'oxydes grâce à l'ajout de ligands (jusqu'à $200 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ pour une couche d'oxyde de fer de 0,4 nm).¹¹⁸ Un de ces ligands ajoutés est un acide carboxylique : l'acide oléique, avec lequel des nanoparticules de fer de 9 nm de diamètre ont été obtenues en chauffant à 100°C pendant 70 min dans le dioctyléther (avec un rapport molaire de 1:3 pour le mélange pentacarbonyl fer/acide oléique) (figure 28.b).¹¹⁸ L'ajout d'un acide carboxylique dans le milieu de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules très monodisperses, plusieurs carboxylates de fer comme par exemple l'oléate de fer(II) et le stéarate de fer(II) ont été testés en alternative à l'utilisation d'un précurseur organométallique.^{121,122} Dans le cas de l'oléate de fer(II), la décomposition thermique de ce précurseur à 380°C permet l'obtention de nanoparticules de fer (0) cubiques de 20 nm (figure 28.c).¹²¹ Tandis que dans le cas du stéarate de fer(II), la décomposition thermique à 380°C dans l'acide oléique permet la formation de nanoparticules sphériques de 23 nm de diamètre (figure 28.d).¹²²

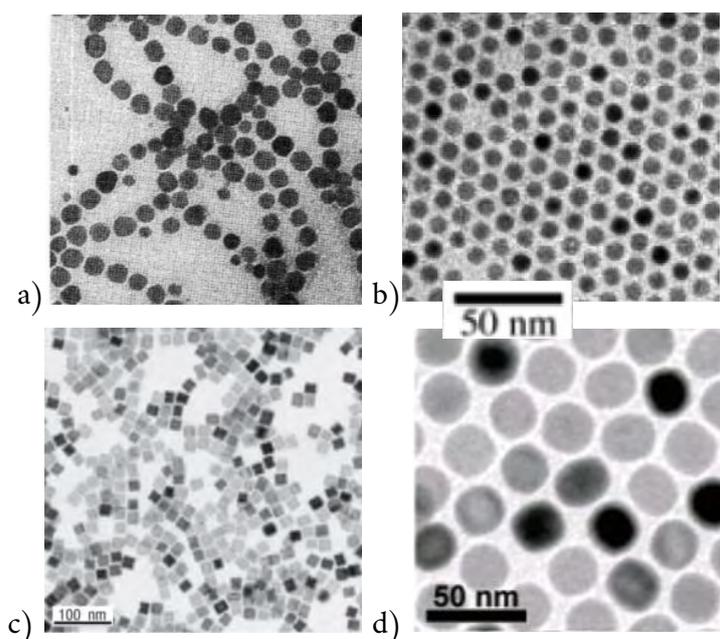


Figure 28 : nanoparticules de fer synthétisées par décomposition thermique a) de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ dans un polymère¹¹⁷, b) de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ avec de l'acide oléique¹¹⁸, c) de l'oléate de fer(II)¹²¹ et d) du stéarate de fer(II) dans l'acide oléique¹²²

D'autres complexes carbonyl comme le dodécarbonyl trifer et le nonacarbonyl difer ($[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ respectivement) ont aussi été utilisés, mais on observe également la formation de carbures de fer et d'oxydes de fer en surface des nanoparticules de fer.¹²³⁻¹²⁶ Des complexes organométalliques « sandwich » où le fer est lié à deux cycles carbonés ont aussi été utilisés. On y retrouve par exemple le ferrocène¹²⁷ ou le (cyclopentadiényl)(cyclohexadiényl) fer (II) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)]$. La décomposition de ce dernier en présence d'oleylamine dans le mésitylène à 110°C pendant 3 jours sous atmosphère de dihydrogène permet d'obtenir des nanoparticules d'environ 7 nm.¹²⁸ (figure 29).

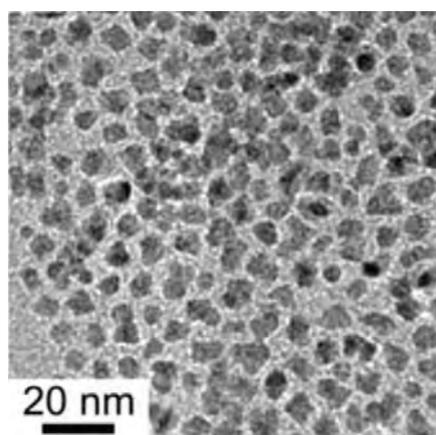


Figure 29 : Nanoparticules de fer synthétisées par décomposition thermique de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)]$ dans l'oleylamine¹²⁸

Le complexe bis(cyclooctatétraène) fer (0) $[\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ permet également d'obtenir des nanoparticules de fer isolées de taille comprise entre 2 et 5 nm, mais uniquement pour une concentration faible en fer (environ 2% en poids de Fe dans la polyvinylpyrrolidone (PVP)) et à faibles températures ($<90^\circ\text{C}$). Dans le cas contraire, avec une plus forte concentration en fer, seules des nanoparticules agglomérées sont obtenues.¹²⁹

b) Focus sur l'utilisation du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ comme précurseur

Le complexe bis(bistriméthylsilylamido) Fer (II) $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ n'est pas à proprement parler un complexe organométallique, mais c'est un précurseur de nanoparticules de fer intéressant car il est réduit assez facilement par le dihydrogène ou une amine primaire et évite la formation de carbures de surface. Dans l'équipe, il a déjà beaucoup été étudié et utilisé pour la synthèse de nanoparticules de fer, avec des résultats différents suivant le stabilisant présent dans le milieu de synthèse.

Sans stabilisant exogène

La réduction de ce précurseur directement dans le solvant de synthèse (ici le mésitylène) à 150°C sous dihydrogène pendant 48h permet d'obtenir de très petites particules de l'ordre de 2 nm de diamètre, avec une aimantation à saturation de $1,92 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ à 2K (soit $192 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$)¹³⁰, un peu plus faible que la valeur du fer massif ($2,22 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$), ce qui peut s'expliquer par la très haute réactivité de particules aussi petites. (figure 30). La structure cristalline obtenue correspond à celle du $\beta\text{-Mn}$.

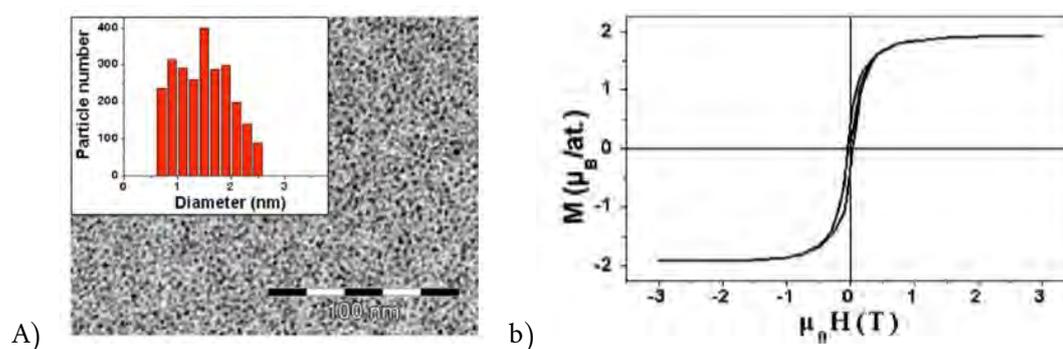


Figure 30 : a) image MET et b) cycle d'hystérésis pour les particules obtenues par réduction de $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ en l'absence de ligands ajoutés mesuré à 2K¹²⁹

Dans une matrice polymère

Lorsque cette synthèse est effectuée dans le toluène, en présence d'un polymère, l'oxyde de polydiméthyl-3,5-phénylène (PPO).¹³¹ Des nanoparticules de taille, forme et structure similaires au cas précédent sont obtenues (sphériques de 1,8 nm de diamètre, β -Mn). Leur aimantation à saturation atteint $2,59 \mu_B/\text{Fe}$ à 2K (soit $259 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$) (figure 31). Cette valeur est en accord avec les moments magnétiques de $2,6$ - $2,8 \mu_B/\text{Fe}$ mesurés sur des clusters de fer de moins de 300 atomes ($\leq 2 \text{ nm}$) par Billas et *al.*¹³². Elle est expliquée partiellement par la taille réduite des objets.

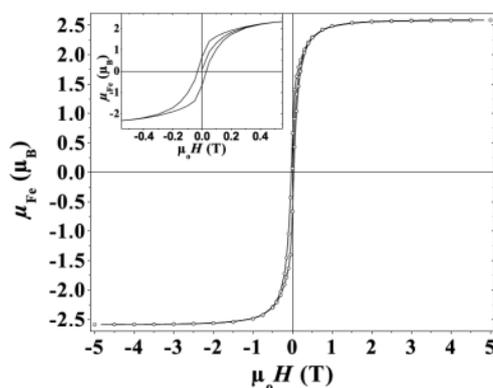


Figure 31 : Cycle d'hystérésis de nanoparticules synthétisées dans le PPO mesuré à 2K¹³⁰

Avec un mélange de ligands HDA/AC

Une méthode consiste à utiliser un mélange acide carboxylique(AC)/hexadécylamine(HDA) pour réguler la croissance des nanoparticules. Différentes procédures ont été suivies afin d'obtenir des nanoparticules avec une surface bien définie et les plus mono-disperses en forme et en taille¹³³⁻¹³⁵. On retrouve principalement dans la littérature deux acides carboxyliques différents : l'acide palmitique (AP) et l'acide oléique (AO). Les synthèses en conditions optimisées se déroulent sous 3 bars de dihydrogène pendant 48h à 150°C. Elles permettent la formation de nanoparticules cubiques d'environ 10 nm (figure 32) avec une aimantation proche de celle du fer massif de $212 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ avec l'acide oléique et de $190 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ avec l'acide palmitique.

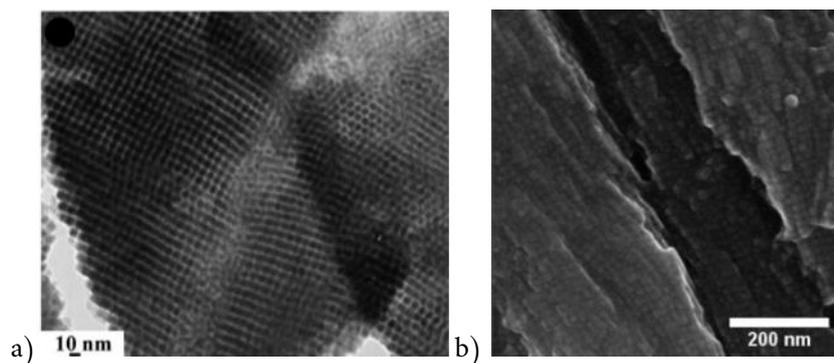


Figure 32 : nanoparticules synthétisées avec a) AO(1)/HDA(2)¹³⁴ ; b) AP(1,5)/HDA(2)¹³³

Une étude de l'influence des ligands dans ce type de synthèse a été réalisée par L-M. Lacroix.¹³³ Il est montré que la morphologie des nanoparticules obtenues varie selon que la croissance des germes s'effectue ou non à l'intérieur de superstructures micrométriques organiques qui se forment au cours de la réaction de synthèse (le mélange d'acide carboxylique et d'amine à longues chaînes s'auto-organise en structures lamellaires, la stabilité et la forme dépendent du ratio acide/amine).¹³⁶ Ainsi, la croissance de nanoparticules sphériques s'effectue en dehors de ces super-réseaux organiques et celle de nanoparticules facettées, cubiques, à l'intérieur.

De plus, un mécanisme de croissance prenant en compte l'influence de la concentration en acide carboxylique, notamment sur le facettage des nanoparticules, est proposé. Il suppose une étape préliminaire se déroulant lorsque les différents réactifs sont mis en contact, avec notamment la formation de nouveaux complexes amidures et carboxylates de fer. Ces produits vont ensuite se décomposer sous l'effet de la chaleur. Les sites riches en amine se décomposent *a priori* plus vite donnant lieu à l'étape de nucléation, et les sites riches en acides dont la cinétique de réduction est plus lente participent à l'étape de croissance. Ainsi, il y a tout d'abord la nucléation et la coalescence de germes lorsque le milieu est riche en amines puis la croissance des facettes $\{100\}$ de fer lorsque le milieu devient riche en acide.

Afin de mieux cerner les principes de croissance, L-M. Lacroix *et al.*¹³⁷ ont étudié la synthèse de nanoparticules de fer en partant de « germes » pré-synthétisés en absence de ligand exogène¹³⁰ (figure 33) qu'ils ont ensuite placés dans un milieu composé d'un mélange AP(1)/HDA(1), et chauffés une seconde fois à 150 °C pendant 48 h soit sous argon (lot 1), soit sous dihydrogène (lot 2) (figure 33.a et 33.b respectivement). La croissance correspond alors à un processus de maturation d'Ostwald, assisté par les ligands. Sous argon les nanoparticules observées ont des formes très aléatoires (figure 33.a) tandis que sous dihydrogène, elles sont mono-disperses en taille et en forme (figure 33.b). Le lot 1 est alors chauffé une troisième fois à 150 °C pendant 48h mais cette fois-ci sous dihydrogène (figure 33.c). Des nanoparticules très facettées sont alors formées. Cette méthode est différente de la

méthode classique de « croissance par ensemencement » car elle ne met pas en jeu l'ajout de précurseur.

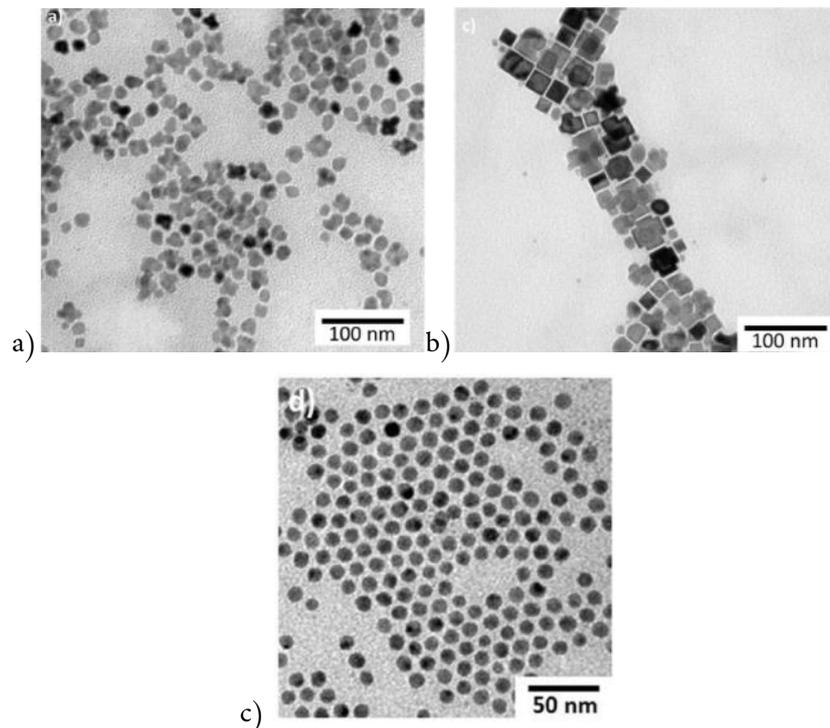


Figure 33 : a) évolution des germes de fer après ajout de ligands et 3 bars de Ar pendant 48 h à 150 °C; b) évolution des germes de fer après ajout de ligands et 48 h à 150 °C sous H₂ ; c) évolution des germes de fer après ajout de ligands et 3 bars de H₂ pendant 48 h ;¹³⁷

Avec un mélange de ligands HDA/HDA.HCl

La réduction sous atmosphère de dihydrogène du précurseur $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ a été testée en présence du mélange chlorure d'hexadécylammonium (HDA.HCl)/HDA pendant 48 h dans le mésitylène à 150 °C et des nanoparticules de 8,4 nm (± 1.6 nm) ont été obtenues.^{134,138} (figure 34)

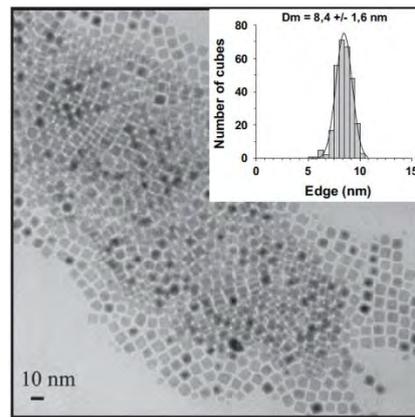


Figure 34 : image MET de nanoparticules synthétisées avec le mélange de ligands HDA.HCl

(1)/HDA(1)¹³⁴

La synthèse sans dihydrogène a aussi été réalisée, l'hexadécylamine étant suffisante pour réduire l'amidure de fer. Dans ce cas-là, on obtient un résultat similaire au précédent. Le mélange HDA/HDA.HCl (sans dihydrogène) permet d'obtenir des nanoparticules d'environ 8,7 nm avec une aimantation proche du fer massif de $212 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ à 2 K (figure 35).¹³⁹ Il s'agit du seul cas de décomposition de l'amidure de fer en l'absence de dihydrogène.

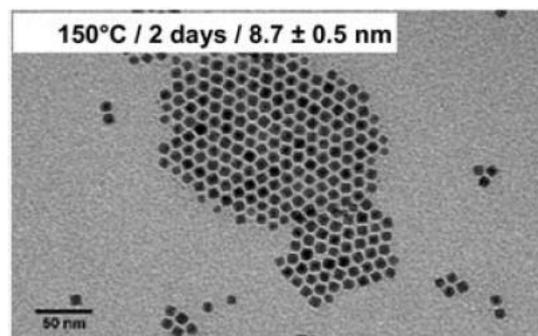


Figure 35 : image MET de nanoparticules synthétisées avec le mélange de ligands HDA.HCl

(1.5)/HDA(2)¹³⁹

Précurseur	Ligands	Conditions	Taille	Forme	Aimantation
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^{117}$	Polymère (poly(4-vinylpyridine-styrene))	150°C sous argon dans le dichlorobenzène	16 nm	Sphérique	$130 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ à T.A
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^{118}$	Acide oléique	100°C pendant 70 minutes dans le dioctyléther	9 nm	Sphérique	$200 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ à 10 K
Oléate de fer (II) ¹²¹	Acide oléique	380°C pendant 30 minutes dans l'octadécène	20 nm	Cubique	x
Stéarate de fer (II) ¹²²	Acide oléique	380°C pendant 2h dans l'acide oléique	23 nm	Sphérique	x
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^{124}$		900°C pendant 2h sous flux d'argon	33 nm	Sphérique	$196 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]^{123}$	1-dodecylamine	200 °C dans l'octadécène	9 nm	Hexagonale	x
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)]^{128}$	Oleylamine	110°C pendant 3 jours dans le mésitylène sous H_2	7 nm	Cabossée	x
$[\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]^{129}$	Polymère (PVP)	90°C pendant plusieurs jours	Entre 2 à 5 nm	Sphérique	x
$\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2^{130}$	x	150°C pendant 48h dans le mésitylène sous H_2	2 nm	Sphérique	$192 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ à 2 K
$\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2^{131}$	Polymère (PPO)	110°C pendant 12h dans le toluène sous 3 bars de H_2	1,8 nm	Sphérique	$259 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ à 2 K
$\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2^{133}$	Hexadecylamine (2 eq) et acide palmitique (1.4 eq)	150°C pendant 48h dans le mésitylène sous 3 bars de H_2	13,3 nm	Cubique	$190 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ à 2 K
$\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2^{134}$	Hexadecylamine (2 eq) et	150°C pendant 48h dans le	7,2 nm	Cubique	$212 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ à 2 K

	acide oléique (1 eq)	mésitylène sous 3 bars de H ₂			
$\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2^{134}$	HDA (1 eq) et chlorure d'hexadécylammonium (1 eq)	150°C pendant 48h dans le mésitylène sous 3 bars de H ₂	8,4 nm	Cubique	x
$\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2^{139}$	HDA (2 eq) et chlorure d'hexadécylammonium (1,5 eq)	150°C pendant 48h dans le mésitylène sous Ar	8,7 nm	Cubique	212 A.m ² .kg _{Fe} ⁻¹ à 2 K

Tableau 5 : Récapitulatif des synthèses de nanoparticules de fer par voie organométallique ou assimilé

c) Synthèses de nano-bâtonnets et nano-fils de fer zérovalent

Nous avons vu au paragraphe I.c (Partie 2) qu'il est possible de privilégier la croissance selon une direction donnée en adaptant les paramètres de réaction, et que c'est un véritable défi dans le cas de matériaux dont la structure cristallographique est symétrique suivant les trois directions de l'espace.¹³³ Compte tenu de la structure cubique centrée du fer, obtenir des nanoparticules de fer anisotropes n'est donc pas trivial et peu de publications traitent de la synthèse de nanoparticules de fer (0) sous forme de nanofils¹⁴⁰⁻¹⁴⁴ et encore moins sous forme de nano-bâtonnets.

La synthèse de nano-fils

Concernant la synthèse de nano-fils, on peut retrouver plusieurs méthodes différentes. L'une d'elles utilise une méthode d'impression de forme : dans un premier temps des nano-bâtonnets d'oxydes de fer sont synthétisés puis ils sont réduits à l'état solide sous dihydrogène à haute température afin d'obtenir des nano-bâtonnets de fer (0). Cette méthode possède tout de même des limites car, lors de la réduction sous H₂, la forme est très altérée.¹⁴⁵ (figure 36).

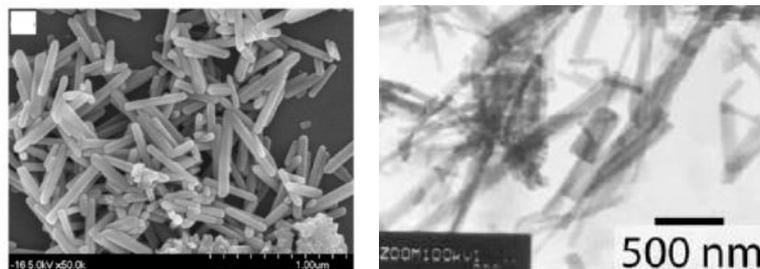


Figure 36 : Image MEB de nanofils d'oxyde de fer (à gauche, échelle 1µm) et Image MET après leur réduction sous dihydrogène¹⁴⁵

Une autre méthode consiste en le dépôt chimique en phase vapeur de FeCl₂ sur un substrat SiO₂/Si en présence de nanoparticules d'oxyde de fer. Le contrôle de forme est assez limité : le diamètre des nanofils formés varie de 100 à 500 nm et leur longueur varie de 5 à 35 µm.¹⁴³ (figure 37).

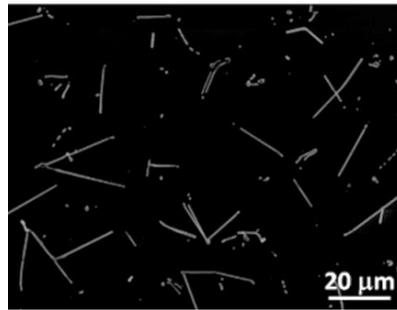


Figure 37 : Image MEB de nano-fils de fer.¹⁴³

La valeur de l'aimantation à saturation n'est pas mentionnée. Cependant, selon l'angle θ formé entre le champ magnétique appliqué et la direction principale du nano-fil (figure 38.a), la valeur du champ coercitif obtenue évolue de manière conséquente, allant de 10 mT à 60 mT selon que l'angle est droit ou nul (figure 38.b).

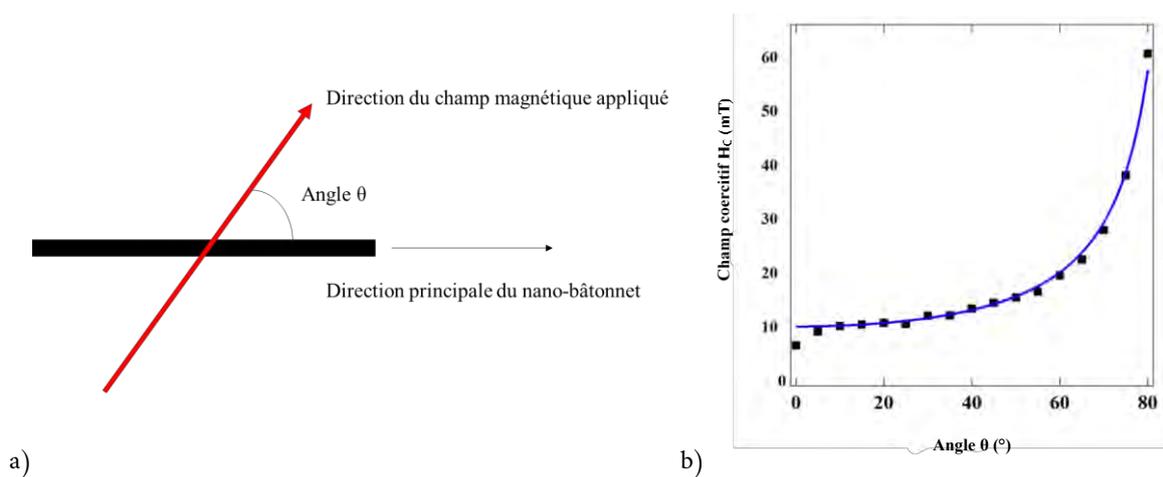


Figure 38 : a) Schéma indiquant l'angle formé entre la direction du champ magnétique appliqué et la direction principale du nano-bâtonnet et b) graphique montrant la valeur du champ coercitif en fonction de l'angle θ ¹⁴³

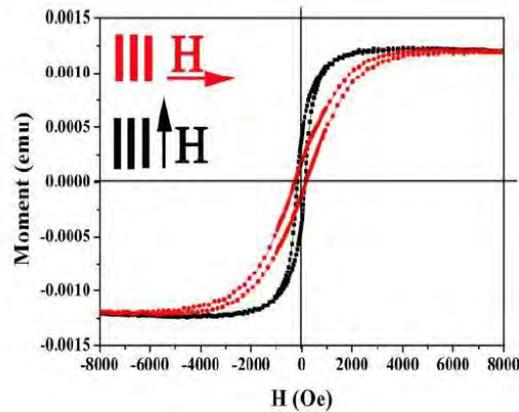


Figure 39 : Cycles d'hystérésis de nanofils de fer selon un champ magnétique appliqué perpendiculaire ou parallèle à la direction principale des nanofils¹⁴⁴

La saturation est plus difficile à atteindre dans le cas d'un champ magnétique appliqué perpendiculaire à la direction principale d'un nanofil de fer (figure 39).¹⁴⁴ La forme du nanofil induisant une direction d'aimantation privilégiée.

La synthèse de nano-bâtonnets

Concernant la synthèse de nano-bâtonnets, seuls deux cas ont été, à notre connaissance, rapportés dans la littérature. L'un de ces cas concerne la synthèse de nano-bâtonnets par décomposition de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ par ablation laser pulsée (PLD : pulsed laser decomposition) sous atmosphère réductrice. Des nano-bâtonnets de $\alpha\text{-Fe}$ de 20 nm sur 250 nm sont obtenus de manière spontanée dans une matrice LaSrFeO_4 .¹⁴⁰ Une aimantation à saturation de $203 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ est obtenue. Une étude sur l'influence de l'angle θ entre le champ magnétique appliqué et la direction principale du nano-bâtonnet est également réalisée. Cette dernière montre que la valeur du champ coercitif varie de 340 mT à 1000 mT selon que l'angle est droit ou nul.



Figure 40 : Image MEB de nanofils de fer.¹⁴⁰

L'autre méthode a été mise au point par le groupe de Park *et al.*¹⁴⁶ La méthode de synthèse utilisée consiste en l'agrégation dirigée de nanoparticules de fer formées par décomposition du complexe pentacarbonyl fer. Les valeurs d'aimantation à saturation et d'anisotropie ne sont pas rapportées dans cet exemple. (figure 41)

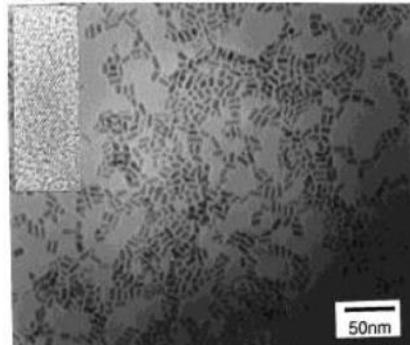


Figure 41 : Image MET de nano-bâtonnets de fer (0)¹⁴⁶

Même si le nombre d'étapes de synthèse est très conséquent, favorisant donc l'oxydation des nano-objets formés, le diagramme de diffraction électronique montre que ces nano-bâtonnets de 2 nm de largeur et de 11 nm de longueur possèdent une structure cubique centrée correspondant à la structure du α -Fe. A notre connaissance, il s'agit de la seule publication mentionnant la synthèse de nano-bâtonnets de fer alpha ayant une longueur inférieure à 15 nm.

Conclusion

Dans ce premier chapitre nous venons de voir pourquoi les nitrures de fer constituent une bonne alternative aux aimants permanents actuellement utilisés dans l'industrie. La phase α'' - Fe_{16}N_2 apparaissant comme la plus prometteuse étant donné ses propriétés magnétiques, les quelques méthodes existantes de synthèse de nanoparticules de α'' - Fe_{16}N_2 y ont été décrites. Cette étude bibliographique montre que l'échelle nanométrique permet d'accéder à des propriétés magnétiques différentes de celle du massif et surtout facilite l'incorporation de l'azote dans la structure cristalline du fer. La méthode de synthèse la plus rapportée dans la littérature se décompose en deux étapes : la réduction de nanoparticules d'oxydes de fer (commerciales ou synthétisées en laboratoire) sous dihydrogène puis leur nitruration sous ammoniac gazeux. Cette étude montre aussi que l'étape de recuit à haute température des nanoparticules d'oxydes de fer est une étape fortement destructrice et perturbatrice, favorisant la coalescence des nanoparticules et est donc à limiter le plus possible. Pour pallier cet inconvénient, nous avons décidé dans le cadre de cette thèse, de synthétiser directement des nanoparticules de fer zérovalent. C'est pourquoi nous avons également détaillé, dans une seconde partie de ce chapitre, les méthodes de synthèse, les mécanismes de nucléation et les mécanismes de croissance contrôlés des nanoparticules et avons détaillé plus particulièrement, la synthèse de nanoparticules de α -Fe et leur contrôle de forme (les nanoparticules métalliques de fer anisotropes possédant des propriétés magnétiques intéressantes pour l'application visée).

En comparant les différentes possibilités de synthèse de nanoparticules α -Fe, la voie de synthèse organométallique *via* la décomposition thermique du précurseur métallique bis(bis(triméthylsilylamido) Fer (II) semble être une méthode adéquate pour synthétiser les nanoparticules de fer zérovalent d'intérêt pour notre projet. Elle permet en effet d'obtenir des nanoparticules de forme et de taille contrôlée, en assez grandes quantités, avec des propriétés magnétiques proches de celles du fer massif, ce qui suggère une réactivité de surface importante. Ainsi, la méthodologie choisie pour la synthèse de nanoparticules de nitrures de fer choisie est la suivante : exposer des nanoparticules de fer zérovalent, préalablement synthétisées par décomposition du précurseur bis(bis(triméthylsilylamido) Fer (II), à une source gazeuse d'azote (N_2 ou NH_3). Cette méthode devrait permettre de limiter la coalescence et ainsi d'obtenir des nanoparticules de α'' - Fe_{16}N_2 de forme mieux définie.

Bibliographie

1. F. W. Merkel. Study of artificial influences on the activity of the captive migratory birds. *Vogelwarte*. 1958;19:173-185.
2. Weiss P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J Phys Théorique Appliquée*. 1907;6(1):661-690. doi:10.1051/jphystap:019070060066100
3. Brissoneau P. *Magnétisme et Matériaux Magnétiques Pour l'électrotechnique*. Hermès.; 1997.
4. Soler, M. A. G.; Paterno, L. G. 6 - Magnetic Nanomaterials. In *Nanostructures*; Da Róz, A. L., Ferreira, M., de Lima Leite, F., Oliveira, O. N., Eds.; William Andrew Publishing, 2017; pp 147–186. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49782-4.00006-1>.
5. Robert C. O'Handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications* | Wiley. Published 2000. Accessed January 23, 2020. <https://www.wiley.com/en-fr/Modern+Magnetic+Materials:+Principles+and+Applications-p-9780471155669>
6. T. Thomson. *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications.*; 2014.
7. Cullity BD, Graham CD. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley; 2009.
8. Coey JMD. Permanent magnets: Plugging the gap. *Scr Mater*. 2012;67(6):524-529. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.04.036
9. Sun L, Hao Y, Chien C-L, Searson PC. Tuning the properties of magnetic nanowires. *IBM J Res Dev*. 2005;49(1):79-102. doi:10.1147/rd.491.0079
10. Neel L. L'approche à la saturation de la magnétostriction. *J Phys Radium*. 1954;15(5):376-378. doi:10.1051/jphysrad:01954001505037601
11. Bødker F, Mørup S, Linderoth S. Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Phys Rev Lett*. 1994;72:282-285. doi:10.1103/PhysRevLett.72.282
12. Meiklejohn WH, Bean CP. New Magnetic Anisotropy. *Phys Rev*. 1957;105(3):904-913. doi:10.1103/PhysRev.105.904
13. Huber DL. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small*. 2005;1(5):482-501. doi:10.1002/sml.200500006
14. Kittel C. Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles. *Phys Rev*. 1946;70(11-12):965-971. doi:10.1103/PhysRev.70.965
15. Leslie-Pelecky DL, Rieke RD. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem Mater*. 1996;8(8):1770-1783. doi:10.1021/cm960077f
16. Mehrmohammadi M, Yoon K youl, Qu M, Johnston K, Emelianov S. Enhanced pulsed magneto-motive ultrasound imaging using superparamagnetic nanoclusters. *Nanotechnology*. 2011;22:045502. doi:10.1088/0957-4484/22/4/045502

17. Stoner EC, Wohlfarth EP. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philos Trans R Soc Lond Ser Math Phys Sci.* 1948;240(826):599-642. doi:10.1098/rsta.1948.0007
18. Skomski R, Coey JMD. Magnetic anisotropy — How much is enough for a permanent magnet? *Scr Mater.* 2016;112:3-8. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.09.021
19. Gutfleisch O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. *J Phys Appl Phys.* 2000;33(17):R157-R172. doi:10.1088/0022-3727/33/17/201
20. Coey JMD. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. *Engineering.* 2020;6(2):119-131. doi:10.1016/j.eng.2018.11.034
21. Lemaire H. Matériaux durs pour aimants permanents. *Rev Phys Appliquée.* 1974;9(5):819-836. doi:10.1051/rphysap:0197400905081900
22. Voorthuysen EHD van, Boerma DO, Chechenin NC. Low-temperature extension of the lehrer diagram and the iron-nitrogen phase diagram. *Metall Mater Trans A.* 2002;33(8):2593-2598. doi:10.1007/s11661-002-0380-2
23. Laniel D, Dewaele A, Anzellini S, Guignot N. Study of the iron nitride FeN into the megabar regime. *J Alloys Compd.* 2018;733:53-58. doi:10.1016/j.jallcom.2017.10.267
24. Laniel, D.; Dewaele, A.; Garbarino, G. High Pressure and High Temperature Synthesis of the Iron Pernitride FeN₂. *Inorg Chem* 2018, 57 (11), 6245–6251. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03272>.
25. Clark WP, Steinberg S, Dronskowski R, *et al.* High-Pressure NiAs-Type Modification of FeN. *Angew Chem Int Ed.* 2017;56(25):7302-7306. doi:10.1002/anie.201702440
26. Bykov, M.; Bykova, E.; Aprilis, G.; Glazyrin, K. *et al.* Fe-N System at High Pressure Reveals a Compound Featuring Polymeric Nitrogen Chains. *Nat Commun* 2018, 9 (1), 2756. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05143-2>.
27. Wang L, Xin Q, Zhao Y, *et al.* In Situ FT-IR Studies on Catalytic Nature of Iron Nitride: Identification of the N Active Site. *ChemCatChem.* 2012;4(5):624-627. doi:10.1002/cctc.201100311
28. Hargreaves JSJ. Heterogeneous catalysis with metal nitrides. *Coord Chem Rev.* 2013;257(13):2015-2031. doi:10.1016/j.ccr.2012.10.005
29. Yang, Z.; Guo, S.; Pan, X.; Wang, J.; Bao, X. FeN Nanoparticles Confined in Carbon Nanotubes for CO Hydrogenation. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4 (11), 4500–4503. <https://doi.org/10.1039/C1EE01428E>.
30. Dhanasekaran P, Salunke HG, Gupta NM. Visible-Light-Induced Photosplitting of Water over γ' -Fe₄N and γ' -Fe₄N/ α -Fe₂O₃ Nanocatalysts. *J Phys Chem C.* 2012;116(22):12156-12164. doi:10.1021/jp303255f
31. Dong S, Chen X, Zhang X, Cui G. Nanostructured transition metal nitrides for energy storage and fuel cells. *Coord Chem Rev.* 2013;257(13):1946-1956. doi:10.1016/j.ccr.2012.12.012

32. Balogun M-S, Yu M, Huang Y, *et al.* Binder-free Fe₂N nanoparticles on carbon textile with high power density as novel anode for high-performance flexible lithium ion batteries. *Nano Energy*. 2015;11:348-355. doi:10.1016/j.nanoen.2014.11.019
33. Namiki, Y.; Matsunuma, S.; Inoue, T.; Koido, S.; Tsubota, A.; Kuse, Y.; Tada, N. Magnetic Nanostructures for Biomedical Applications: An Iron Nitride Crystal/Cationic Lipid Nanocomposite for Enhanced Magnetically Guided RNA Interference in Cancer Cells; *IntechOpen*, 2011. <https://doi.org/10.5772/16424>.
34. Zhang P, Wang X, Wang W, Lei X, Yang H. Synthesis and magnetism of ϵ -Fe₃N submicrorods for magnetic resonance imaging. *Dalton Trans*. 2015;45(1):296-299. doi:10.1039/C5DT03762J
35. Fu Z-W, Wang Y, Yue X-L, Zhao S-L, Qin Q-Z. Electrochemical Reactions of Lithium with Transition Metal Nitride Electrodes. *J Phys Chem B*. 2004;108(7):2236-2244. doi:10.1021/jp030530s
36. Nakatani I, Hijikata M, Ozawa K. Iron-nitride magnetic fluids prepared by vapor-liquid reaction and their magnetic properties. *J Magn Magn Mater*. 1993;122(1):10-14. doi:10.1016/0304-8853(93)91028-6
37. Huang W, Wang X. Preparation and Properties of ϵ -Fe₃N-Based Magnetic Fluid. *Nanoscale Res Lett*. 2008;3(7):260-264. doi:10.1007/s11671-008-9148-y
38. Huang W, Wu J, Guo W, Li R, Cui L. Study on the synthesis of ϵ -Fe₃N-based magnetic fluid. *J Magn Magn Mater*. 2006;307(2):198-204. doi:10.1016/j.jmmm.2006.03.067
39. Coey JMD, Smith PAI. Magnetic nitrides. *J Magn Magn Mater*. 1999;200(1):405-424. doi:10.1016/S0304-8853(99)00429-1
40. Bhattacharyya S. Iron Nitride Family at Reduced Dimensions: A Review of Their Synthesis Protocols and Structural and Magnetic Properties. *J Phys Chem C*. 2015;119(4):1601-1622. doi:10.1021/jp510606z
41. Fast, J. D.; Verriijp, M. B. Solubility of Nitrogen in Alpha-Iron. *Journal of the iron and steel institute*. 1955, pp 337-343.
42. Van Landeghem, H. Métallurgie à l'azote : Nanoprécipitations Amorphe et Cristalline de Nitrures de Silicium Dans Le Système Fe-Si-N, Université de Lorraine, 2012.
43. Bondil C, Amadasi F. Procédé de nitruration d'une pièce en acier inoxydable. Published online January 22, 2016. Accessed October 1, 2020. <https://patents.google.com/patent/FR3023850A1/fr>
44. CHAVANNE H, Maurin-Perrier P. Bain de sels fondus pour la nitruration de pièces mécaniques en acier, et un procédé de mise en œuvre. Published online January 15, 2014. Accessed October 1, 2020. <https://patents.google.com/patent/EP2683845A1/fr>
45. Leveque, R. Méthode de Nitruration Ionique d'une Pièce En Acier Déformée Plastiquement Au Préalable. EP0067098B1, October 30, 1985.

46. P Tong W, Tao N, B Wang Z, Lu J, Lu K. Nitriding Iron at Lower Temperatures. *Science*. 2003;299:686-688. doi:10.1126/science.1080216
47. Rajaji U, Muthumariyappan A, Chen S-M, Chen T-W, Ramalingam RJ. A novel electrochemical sensor for the detection of oxidative stress and cancer biomarker (4-nitroquinoline N-oxide) based on iron nitride nanoparticles with multilayer reduced graphene nanosheets modified electrode. *Sens Actuators B Chem*. 2019;291:120-129. doi:10.1016/j.snb.2019.04.041
48. Wu XL, Zhong W, Tang NJ, Jiang HY, Liu W, Du YW. Magnetic properties and thermal stability of nanocrystalline ϵ -Fe₃N prepared by gas reduction-nitriding method. *J Alloys Compd*. 2004;385(1):294-297. doi:10.1016/j.jallcom.2004.04.127
49. Bhattacharyya S, Shivaprasad S, Gajbhiye N. Variation of magnetic ordering in-Fe₃N nanoparticles. *Chem Phys Lett*. 2010;496:122-127. doi:10.1016/j.cplett.2010.07.030
50. Magnetic study of single domain ϵ -Fe₃N nanoparticles synthesized by precursor technique. *Mater Res Bull*. 2008;43(5):1079-1085. doi:10.1016/j.materresbull.2007.06.011
51. Panda RN, Gajbhiye NS. Magnetic properties of single domain ϵ -Fe₃N synthesized by borohydride reduction route. *J Appl Phys*. 1997;81(1):335-339. doi:10.1063/1.364115
52. Wu XL, Zhong W, Jiang HY, Tang NJ, Zou WQ, Du YW. Magnetic properties and thermal stability of γ' -Fe₄N nanoparticles prepared by a combined method of reduction and nitriding. *J Magn Magn Mater*. 2004;281(1):77-81. doi:10.1016/j.jmmm.2004.03.043
53. Tessier F, Navrotsky A, Niewa R, et al. Energetics of binary iron nitrides. *Solid State Sci*. 2000;2(4):457-462. doi:10.1016/S1293-2558(00)00151-5
54. Rechenbach D, Jacobs H. Structure determination of ζ -Fe₂N by neutron and synchrotron powder diffraction. *J Alloys Compd*. 1996;235(1):15-22. doi:10.1016/0925-8388(95)02097-7
55. Kikkawa S, Kubota K, Takeda T. Particle size dependence in low temperature nitridation reaction for Fe₁₆N₂. *J Alloys Compd*. 2008;449(1):7-10. doi:10.1016/j.jallcom.2005.12.134
56. Kaczmarek WA, Ninham BW, Onyszkiewicz I. Synthesis of Fe₃N by mechano-chemical reactions between iron and organic H_x(CN)₆ ring compounds. *J Mater Sci*. 1995;30(21):5514-5521. doi:10.1007/BF00351567
57. Zieschang A-M, Bocarsly JD, Dürschnabel M, et al. Nanoscale Iron Nitride, ϵ -Fe₃N: Preparation from Liquid Ammonia and Magnetic Properties. *Chem Mater*. 2017;29(2):621-628. doi:10.1021/acs.chemmater.6b04088
58. Hasegawa M, Yagi T. Systematic study of formation and crystal structure of 3d-transition metal nitrides synthesized in a supercritical nitrogen fluid under 10 GPa and 1800K using diamond anvil cell and YAG laser heating. *J Alloys Compd*. 2005;403(1):131-142. doi:10.1016/j.jallcom.2005.04.197
59. Jack KH. The occurrence and the crystal structure of α'' -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite. *Proc R Soc Lond Ser Math Phys Sci*. 1951;208(1093):216-224. doi:10.1098/rspa.1951.0155

60. T. K. Kim and M. Takahashi. New Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment. *Appl Phys Lett*. 1972;20(12):492-494. doi:10.1063/1.1654030
61. Sugita Y, Mitsuoka K, Komuro M, Hoshiya H, Kozono Y, Hanazono M. Giant magnetic moment and other magnetic properties of epitaxially grown Fe₁₆N₂ single-crystal films (invited). *J Appl Phys*. 1998;70(10):5977. doi:10.1063/1.350067
62. Takahashi M, Shoji H. α' -Fe₁₆N₂ problem — giant magnetic moment or not. *J Magn Magn Mater*. 2000;208(3):145-157. doi:10.1016/S0304-8853(99)00536-3
63. Coey JMD, O'neill K, Qian Q, Touchais E, Jack KH. The magnetization of α' -Fe₁₆N₂. *J Phys Condens Matter*. 1994;6(4):L23-L28. doi:10.1088/0953-8984/6/4/001
64. Jiang Y, Mehedi MA, Fu E, Wang Y, Allard LF, Wang J-P. Synthesis of Fe₁₆N₂ compound Free-Standing Foils with 20 MGOe Magnetic Energy Product by Nitrogen Ion-Implantation. *Sci Rep*. 2016;6(1):1-7. doi:10.1038/srep25436
65. Ma B, Liu J, Guo G, Wang J-P. Critical thickness of α' -Fe₁₆N₂ layer prepared in low-temperature nitriding. *J Appl Phys*. 2020;128(22):223902. doi:10.1063/5.0033577
66. Ogawa T, Ogata Y, Gallage R, *et al*. Challenge to the Synthesis of α' -Fe₁₆N₂ Compound Nanoparticle with High Saturation Magnetization for Rare Earth Free New Permanent Magnetic Material. *Appl Phys Express*. 2013;6(7):073007. doi:10.7567/APEX.6.073007
67. Kikkawa S, Yamada A, Masubuchi Y, Takeda T. Fine Fe₁₆N₂ powder prepared by low-temperature nitridation. *Mater Res Bull*. 2008;43(12):3352-3357. doi:10.1016/j.materresbull.2008.02.008
68. Dirba I, Schwöbel CA, Diop LVB, *et al*. Synthesis, morphology, thermal stability and magnetic properties of α' -Fe₁₆N₂ nanoparticles obtained by hydrogen reduction of γ -Fe₂O₃ and subsequent nitrogenation. *Acta Mater*. 2017;123(Supplement C):214-222. doi:10.1016/j.actamat.2016.10.061
69. Vajo, J. J.; Gross, A. F.; Cui, S. Method to Form Fe₁₆N₂. US 9,822,006 B2, 2017.
70. Takahashi, M. Ferromagnetic Particle Powder, Method for Producing Same, Anisotropic Magnet and Bonded Magnet. WO2011049080 A1, 2011.
71. Shinpei, Y.; Mikio, T.; Migaku, T. Method for Manufacturing Ferromagnetic Iron Nitride Powder, Anisotropic Magnet, Bond Magnet, and Compressed-Powder Magnet. WO2013042721 A1, 2013.
72. Vajtai R, ed. *Springer Handbook of Nanomaterials*. Springer-Verlag; 2013. doi:10.1007/978-3-642-20595-8
73. Yang T-H, Peng H-C, Zhou S, *et al*. Toward a Quantitative Understanding of the Reduction Pathways of a Salt Precursor in the Synthesis of Metal Nanocrystals. *Nano Lett*. 2017;17(1):334-340. doi:10.1021/acs.nanolett.6b04151
74. Amiens C, Chaudret B, Ciuculescu-Pradines D, *et al*. Organometallic approach for the synthesis of nanostructures. *New J Chem*. 2013;37(11):3374-3401. doi:10.1039/C3NJ00650F

75. LaMer VK, Dinegar RH. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J Am Chem Soc.* 1950;72(11):4847-4854. doi:10.1021/ja01167a001
76. Sun Y, Xia Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science.* 2002;298(5601):2176-2179. doi:10.1126/science.1077229
77. Rodriguez A, Amiens C, Chaudret B, Casanove M-J, Lecante P, Bradley JS. Synthesis and Isolation of Cuboctahedral and Icosahedral Platinum Nanoparticles. Ligand-Dependent Structures. *Chem Mater.* 1996;8(8):1978-1986. doi:10.1021/cm960338l
78. Niu W, Zhang L, Xu G. Seed-mediated growth of noble metal nanocrystals: crystal growth and shape control. *Nanoscale.* 2013;5(8):3172. doi:10.1039/c3nr00219e
79. Xia Y, Gilroy KD, Peng H-C, Xia X. Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals. *Angew Chem Int Ed.* 2017;56(1):60-95. doi:10.1002/anie.201604731
80. Sun S, Zeng H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *J Am Chem Soc.* 2002;124(28):8204-8205. doi:10.1021/ja026501x
81. Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew Chem Int Ed.* 2009;48(1):60-103. doi:10.1002/anie.200802248
82. Xia Y, Xia X, Peng H-C. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products. *J Am Chem Soc.* 2015;137(25):7947-7966. doi:10.1021/jacs.5b04641
83. Wang Y, He J, Liu C, Chong WH, Chen H. Thermodynamics versus Kinetics in Nanosynthesis. *Angew Chem Int Ed.* 2015;54(7):2022-2051. doi:10.1002/anie.201402986
84. Xia, X.; Xie, S.; Liu, M.; Peng, H.-C.; Lu, N.; Wang, J.; Kim, M. J.; Xia, Y. On the Role of Surface Diffusion in Determining the Shape or Morphology of Noble-Metal Nanocrystals. *PNAS* 2013, 110 (17), 6669–6673. <https://doi.org/10.1073/pnas.1222109110>.
85. Wulff G. XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. *Z Für Krist - Cryst Mater.* 2015;34(1-6):449-530. doi:10.1524/zkri.1901.34.1.449
86. A.; Xia, Y. Toward the Synthesis of Sub-15 Nm Ag Nanocubes with Sharp Corners and Edges: The Roles of Heterogeneous Nucleation and Surface Capping. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138 (9), 3161–3167. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13163>.
87. Métraux GS, Mirkin CA. Rapid Thermal Synthesis of Silver Nanoprisms with Chemically Tailorable Thickness. *Adv Mater.* 2005;17(4):412-415. doi:10.1002/adma.200401086
88. Zhang H, De Yoreo JJ, Banfield JF. A Unified Description of Attachment-Based Crystal Growth. *ACS Nano.* 2014;8(7):6526-6530. doi:10.1021/nn503145w
89. Zhang, Q.; Liu, S.-J.; Yu, S.-H. Recent Advances in Oriented Attachment Growth and Synthesis of Functional Materials: Concept, Evidence, Mechanism, and Future. *J. Mater. Chem.* 2008, 19 (2), 191–207. <https://doi.org/10.1039/B807760F>.

90. Yang L, Zhou Z, Song J, Chen X. Anisotropic nanomaterials for shape-dependent physicochemical and biomedical applications. *Chem Soc Rev.* 2019;48(19):5140-5176. doi:10.1039/C9CS00011A
91. Fratila RM, Rivera-Fernández S, Fuente JM de la. Shape matters: synthesis and biomedical applications of high aspect ratio magnetic nanomaterials. *Nanoscale.* 2015;7(18):8233-8260. doi:10.1039/C5NR01100K
92. Nikoobakht B, El-Sayed MA. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem Mater.* 2003;15(10):1957-1962. doi:10.1021/cm020732l
93. Huo D, Kim MJ, Lyu Z, Shi Y, Wiley BJ, Xia Y. One-Dimensional Metal Nanostructures: From Colloidal Syntheses to Applications. *Chem Rev.* 2019;119(15):8972-9073. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00745
94. Tao AR, Habas S, Yang P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. *Small.* 2008;4(3):310-325. doi:10.1002/sml.200701295
95. Nguyen VB, Benoit M, Combe N, Tang H. Prediction of Co nanoparticle morphologies stabilized by ligands: towards a kinetic model. *Phys Chem Chem Phys.* 2017;19(6):4636-4647. doi:10.1039/C6CP08153C
96. Atmane KA, Michel C, Piquemal J-Y, *et al.* Control of the anisotropic shape of cobalt nanorods in the liquid phase: from experiment to theory... and back. *Nanoscale.* 2014;6(5):2682-2692. doi:10.1039/C3NR03686C
97. Ortiz, N.; Skrabalak, S. E. On the Dual Roles of Ligands in the Synthesis of Colloidal Metal Nanostructures. *Langmuir* 2014, 30 (23), 6649–6659. <https://doi.org/10.1021/la404539p>.
98. Liakakos N, Cormary B, Li X, *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.* 2012;134(43):17922-17931. doi:10.1021/ja304487b
99. Cormary B, Dumestre F, Liakakos N, Soulantica K, Chaudret B. Organometallic precursors of nano-objects, a critical view. *Dalton Trans.* 2013;42(35):12546-12553. doi:10.1039/C3DT50870F
100. Heuer-Jungemann A, Feliu N, Bakaimi I, *et al.* The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles. *Chem Rev.* 2019;119(8):4819-4880. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00733
101. Gilroy KD, Peng H-C, Yang X, Ruditskiy A, Xia Y. Symmetry breaking during nanocrystal growth. *Chem Commun.* 2017;53(33):4530-4541. doi:10.1039/C7CC01121K
102. Yuan J, Xu Y, Müller AHE. One-dimensional magnetic inorganic–organic hybrid nanomaterials. *Chem Soc Rev.* 2011;40(2):640-655. doi:10.1039/C0CS00087F
103. Lohse SE, Burrows ND, Scarabelli L, Liz-Marzán LM, Murphy CJ. Anisotropic Noble Metal Nanocrystal Growth: The Role of Halides. *Chem Mater.* 2014;26(1):34-43. doi:10.1021/cm402384j

104. Canbek Ozdil, Z. C.; Spalla, O.; Menguy, N.; Testard, F. Competitive Seeded Growth: An Original Tool to Investigate Anisotropic Gold Nanoparticle Growth Mechanism. *J. Phys. Chem. C* 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05690>.
105. Xia Y, Yang P, Sun Y, *et al.* One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv Mater.* 2003;15(5):353-389. doi:10.1002/adma.200390087
106. Hurst SJ, Payne EK, Qin L, Mirkin CA. Multisegmented One-Dimensional Nanorods Prepared by Hard-Template Synthetic Methods. *Angew Chem Int Ed.* 2006;45(17):2672-2692. doi:10.1002/anie.200504025
107. Schönenberger C, van der Zande BMI, Fokkink LGJ, *et al.* Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology. *J Phys Chem B.* 1997;101(28):5497-5505. doi:10.1021/jp963938g
108. Koczur KM, Mourdikoudis S, Polavarapu L, Skrabalak SE. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Trans.* 2015;44(41):17883-17905. doi:10.1039/C5DT02964C
109. Saliba S, Coppel Y, Achard M-F, Mingotaud C, Marty J-D, Kahn ML. Thermotropic Liquid Crystals as Templates for Anisotropic Growth of Nanoparticles. *Angew Chem Int Ed.* 2011;50(50):12032-12035. doi:10.1002/anie.201105314
110. Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chem Commun.* 2003;(8):927-934. doi:10.1039/B207789B
111. Suslick KS, Fang M, Hyeon T. Sonochemical Synthesis of Iron Colloids. *J Am Chem Soc.* 1996;118(47):11960-11961. doi:10.1021/ja961807n
112. Guo L, Huang Q, Li X, Yang S. Iron nanoparticles: Synthesis and applications in surface enhanced Raman scattering and electrocatalysis. *Phys Chem Chem Phys.* 2001;3(9):1661-1665. doi:10.1039/b0099511
113. Xiong Y, Xie Y, Li Z, Zhang R, Yang J, Wu C. Complexing-reagent assisted synthesis of α -Fe and γ -Fe₂O₃ nanowires under mild conditions. *New J Chem.* 2003;27(3):588-590. doi:10.1039/B209856C
114. Mendoza-Reséndez R, Morales MP, Serna CJ. Reduction mechanism of uniform iron oxide nanoparticles to metal used as recording media. *Mater Sci Eng C.* 2003;23(6):1139-1142. doi:10.1016/j.msec.2003.09.126
115. Alexander K. Mössbauer investigations of Fe and Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for hyperthermia applications. *Phys Solid State.* 2016;58:532-539. doi:10.1134/S1063783416030161
116. Smith TW, Wychick D. Colloidal iron dispersions prepared via the polymer-catalyzed decomposition of iron pentacarbonyl. *J Phys Chem.* 1980;84(12):1621-1629. doi:10.1021/j100449a037
117. Griffiths CH, O'Horo MP, Smith TW. The structure, magnetic characterization, and oxidation of colloidal iron dispersions. *J Appl Phys.* 1979;50(11):7108-7115. doi:10.1063/1.325819

118. Farrell D, Majetich SA, Wilcoxon JP. Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles. *J Phys Chem B*. 2003;107(40):11022-11030. doi:10.1021/jp0351831
119. Farrell D, Cheng Y, McCallum RW, Sachan M, Majetich SA. Magnetic Interactions of Iron Nanoparticles in Arrays and Dilute Dispersions. *J Phys Chem B*. 2005;109(28):13409-13419. doi:10.1021/jp050161v
120. Meffre A, Mehdaoui B, Kelsen V, *et al.* A Simple Chemical Route toward Monodisperse Iron Carbide Nanoparticles Displaying Tunable Magnetic and Unprecedented Hyperthermia Properties. *Nano Lett*. 2012;12(9):4722-4728. doi:10.1021/nl302160d
121. Park J, An K, Hwang Y, *et al.* Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat Mater*. 2004;3(12):891-895. doi:10.1038/nmat1251
122. Kim D, Park J, An K, Yang N-K, Park J-G, Hyeon T. Synthesis of Hollow Iron Nanoframes. *J Am Chem Soc*. 2007;129(18):5812-5813. doi:10.1021/ja070667m
123. Watt J, Bleier GC, Austin MJ, Ivanov SA, Huber DL. Non-volatile iron carbonyls as versatile precursors for the synthesis of iron-containing nanoparticles. *Nanoscale*. 2017;9(20):6632-6637. doi:10.1039/C7NR01028A
124. Shpaisman N, Bauminger ER, Margel S. One-step synthesis of air-stable nanocrystalline iron particles by thermal decomposition of triiron dodecacarbonyl. *J Alloys Compd*. 2008;454(1):89-96. doi:10.1016/j.jallcom.2007.01.002
125. Amara D, Felner I, Nowik I, Margel S. Synthesis and characterization of Fe and Fe₃O₄ nanoparticles by thermal decomposition of triiron dodecacarbonyl. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp*. 2009;339(1):106-110. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.02.003
126. Krämer J, Redel E, Thomann R, Janiak C. Use of Ionic Liquids for the Synthesis of Iron, Ruthenium, and Osmium Nanoparticles from Their Metal Carbonyl Precursors. *Organometallics*. 2008;27(9):1976-1978. doi:10.1021/om800056z
127. Kelly CHW, Lein M. Choosing the right precursor for thermal decomposition solution-phase synthesis of iron nanoparticles: tunable dissociation energies of ferrocene derivatives. *Phys Chem Chem Phys*. 2016;18(47):32448-32457. doi:10.1039/C6CP06921E
128. McGrath AJ, Cheong S, Henning AM, Gooding JJ, Tilley RD. Size and shape evolution of highly magnetic iron nanoparticles from successive growth reactions. *Chem Commun*. 2017;53(84):11548-11551. doi:10.1039/C7CC06300H
129. de Caro D, Ely TO, Mari A, *et al.* Synthesis, Characterization, and Magnetic Studies of Nonagglomerated Zerovalent Iron Particles. Unexpected Size Dependence of the Structure. *Chem Mater*. 1996;8(8):1987-1991. doi:10.1021/cm950599f
130. Lacroix L-M, Lachaize S, Falqui A, *et al.* Ultrasmall iron nanoparticles: Effect of size reduction on anisotropy and magnetization. *J Appl Phys*. 2008;103(7):07D521. doi:10.1063/1.2837625
131. Margeat O, Respaud M, Amiens C, Lecante P, Chaudret B. Ultrafine metallic Fe nanoparticles: synthesis, structure and magnetism. *Beilstein J Nanotechnol*. 2010;1(1):108-118. doi:10.3762/bjnano.1.13

132. Billas IML, Becker JA, Châtelain A, de Heer WA. Magnetic moments of iron clusters with 25 to 700 atoms and their dependence on temperature. *Phys Rev Lett.* 1993;71(24):4067-4070. doi:10.1103/PhysRevLett.71.4067
133. Lacroix L-M, Lachaize S, Falqui A, Respaud M, Chaudret B. Iron Nanoparticle Growth in Organic Superstructures. *J Am Chem Soc.* 2009;131(2):549-557. doi:10.1021/ja805719c
134. Margeat O, Dumestre F, Amiens C, Chaudret B, Lecante P, Respaud M. Synthesis of iron nanoparticles: Size effects, shape control and organisation. *Prog Solid State Chem.* 2005;33(2):71-79. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.002
135. Dumestre F, Chaudret B, Amiens C, Renaud P, Fejes P. Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from Fe[N(SiMe₃)₂]₂. *Science.* 2004;303(5659):821-823. doi:10.1126/science.1092641
136. M D, V L, A M, *et al.* Shape control through molecular segregation in giant surfactant aggregates. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2004;101(42):15082-15087. doi:10.1073/pnas.0400837101
137. Lacroix L-M, Meffre A, Gatel C, *et al.* Nanoparticle Ripening : A Versatile Approach for the Size and Shape Control of Metallic Iron Nanoparticles. *ChemPlusChem.* 2019;84(3):302-306. doi:10.1002/cplu.201800665
138. Mehdaoui B, Meffre A, Carrey J, *et al.* Optimal Size of Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia: A Combined Theoretical and Experimental Study. *Adv Funct Mater.* 2011;21(23):4573-4581. doi:10.1002/adfm.201101243
139. Meffre A, Lachaize S, Gatel C, Respaud M, Chaudret B. Use of long chain amine as a reducing agent for the synthesis of high quality monodisperse iron(0) nanoparticles. *J Mater Chem.* 2011;21(35):13464-13469. doi:10.1039/C1JM12127H
140. Mohaddes-Ardabili, L.; Zheng, H.; Ogale, S. B.; Hannoyer, B.; Tian, W.; Wang, J.; Lofland, S. E.; Shinde, S. R.; Zhao, T.; Jia, Y.; Salamanca-Riba, L.; Schlom, D. G.; Wuttig, M.; Ramesh, R. Self-Assembled Single-Crystal Ferromagnetic Iron Nanowires Formed by Decomposition. *Nature Mater* 2004, 3 (8), 533–538. <https://doi.org/10.1038/nmat1162>.
141. Grobert N, Hsu WK, Zhu YQ, *et al.* Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires. *Appl Phys Lett.* 1999;75(21):3363-3365. doi:10.1063/1.125352
142. He CN, Tian F, Liu SJ. A simple method for fabricating single-crystalline Fe nanowires. *Mater Lett.* 2009;63(15):1252-1254. doi:10.1016/j.matlet.2009.02.057
143. Yanase T, Ogihara U, Awashima Y, *et al.* Growth Kinetics and Magnetic Property of Single-Crystal Fe Nanowires Grown via Vapor–Solid Mechanism Using Chemically Synthesized FeO Nanoparticle Catalysts. *Cryst Growth Des.* 2019;19(12):7257-7263. doi:10.1021/acs.cgd.9b01148
144. Hu J, Zhang F, Wang J, Xiao JQ. Synthesis of single-crystalline Fe nanowires using catalyst-assisted chemical vapor deposition. *Mater Lett.* 2015;160:529-532. doi:10.1016/j.matlet.2015.06.043

145. Lin K-S, Wang Z-P, Chowdhury S, Adhikari AK. Preparation and characterization of aligned iron nanorod using aqueous chemical method. *Thin Solid Films*. 2009;517(17):5192-5196. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.163
146. Park S-J, Kim S, Lee S, Khim ZG, Char K, Hyeon T. Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres. *J Am Chem Soc*. 2000;122(35):8581-8582. doi:10.1021/ja001628c

CHAPITRE II

Synthèse de nanoparticules de fer(0)

Chapitre 2 : Synthèse de nanoparticules de fer(0)

Introduction.....	77
Partie 1 : Les complexes utilisés pour la synthèse de nanoparticules de fer zérovalent	78
I. Le complexe bis(bistrimethylsilylamido) fer (II) $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$	78
II. Le complexe bis(bisdiphénylamido) fer (II) $\{Fe[NPh_2]_2\}_2$	78
Partie 2 : Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent à partir du complexe $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$	81
I. Synthèse de nanoparticules sans ligand ajouté d'après Lacroix et <i>al</i> ⁵	81
II. Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent avec un mélange de ligands HDA/HDA.HCl d'après Meffre et <i>al</i> ¹⁰	84
III. Synthèse de nanoparticules dans un mélange de HDA/AC	89
a) Synthèse en présence d'acide palmitique d'après L-M. Lacroix et <i>al.</i> ¹⁵ ..	90
b) Synthèse avec l'acide oléique d'après la thèse de F. Dumestre ¹⁸	93
Partie 3: Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent à partir du complexe $\{Fe[NPh_2]_2\}_2$	114
I. Synthèse de nanoparticules sans ligand ajouté.....	114
II. Synthèse de nanoparticules en présence de l'HMDS.....	118
III. Synthèse de nanoparticules avec le mélange HDA.HCl/HDA.....	119
IV. Synthèse de nanoparticules avec le mélange Acide Carboxylique/HDA...	122
Conclusion	125

Bibliographie 127

Introduction

L'obtention de nanoparticules de fer (0) avec un contrôle de la chimie de surface est expérimentalement très complexe car elle nécessite des conditions drastiques, le fer s'oxydant extrêmement rapidement au contact de l'air. Afin d'éviter l'oxydation des nanoparticules, les réactifs, les solvants et les produits de synthèse sont manipulés en boîte à gants (BàG) et les synthèses sont réalisées dans des bouteilles de type Fisher Porter complètement étanches et adaptées pour être mises sous pression (jusqu'à 6 bars). Les analyses magnétiques et structurales sont également réalisées en conditions inertes.

Ce second chapitre décrit l'ensemble des synthèses de nanoparticules de fer (0) réalisées au cours de cette thèse. Les nanoparticules synthétisées présentant de bons résultats en termes de monodispersité en taille et en forme seront ensuite choisies pour être utilisées pour l'étape de nitruration (chapitre 3 et 4).

Les synthèses de nanoparticules de fer zérovalent présentées dans le chapitre 1 via le complexe bis(bis(triméthylsilylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ ont d'abord été sélectionnées. En effet, elles permettent d'obtenir des nanoparticules de fer métalliques de taille et de forme monodisperses, ayant des propriétés magnétiques proches du fer massif dont on peut attendre une grande réactivité de surface. Différentes voies de synthèse de nanoparticules ont été mises en œuvre afin d'obtenir un large panel de nanoparticules à tester, toutes de taille inférieure à 10 nm environ, afin de maximiser l'entrée d'azote dans la structure en ayant un rapport surface sur volume élevé. Par la suite, un autre amidure de fer a été synthétisé, le bis(bisdiphénylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$, qui a permis d'obtenir des nanoparticules avec un état de surface caractérisé par la présence de ligands et de sous-produits de réaction différents.

Les deux précurseurs de fer choisis vont tout d'abord être introduits, puis dans une seconde partie nous décrirons les nanoparticules de fer zérovalent obtenues par réduction du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ en absence de ligands ajoutés, et en présence de différents ligands ajoutés. Ces résultats seront comparés à ceux décrits dans la littérature. Enfin dans une troisième partie, nous reprendrons ces différentes voies de synthèse en les appliquant au complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$, qui est pour la première fois utilisé comme précurseur pour la synthèse de nanoparticules de fer zérovalent.

Partie 1 : Les complexes utilisés pour la synthèse de nanoparticules de fer zérovalent

Deux complexes amidure de fer ont été testés pour la synthèse de nanoparticules de fer zérovalent. Selon le complexe, les ligands liés sur le fer sont plus ou moins coordinants, ce qui devrait permettre une décomposition plus ou moins rapide du complexe. Ils sont susceptibles d'engendrer au cours de la réaction des sous-produits de propriétés et réactivité différentes, ce qui devrait induire un état de surface différent.

I. Le complexe bis(bis(triméthylsilylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$

Le complexe bis(bis(triméthylsilylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ (figure 1) est directement acheté à la startup Nanomeps. Il a été choisi car, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il permet d'obtenir des nanoparticules avec une aimantation à saturation proche de celle du fer massif, voire au-delà¹, ce qui suggère que les ligands de surface perturbent peu les propriétés électroniques de surface, et que ces nanoparticules seront vraisemblablement particulièrement réactives. Ce complexe est le précurseur habituellement utilisé dans l'équipe pour la synthèse de nanoparticules à base de fer.

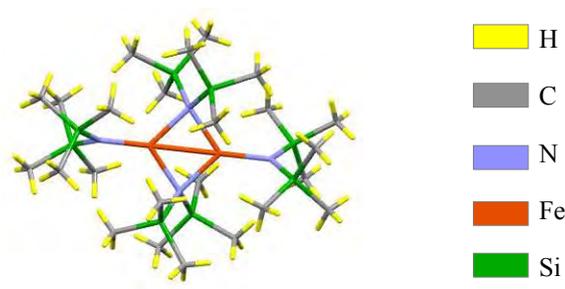


Figure 1 : Structure cristalline du complexe de fer $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ ²

II. Le complexe bis(bisdiphénylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ ³

Le complexe bis(bisdiphénylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ est synthétisé au laboratoire. Deux voies de synthèse ont été utilisées : la première est directement tirée de la publication de Olmstead et al², où la source de fer de départ est le bromure de fer anhydre, FeBr_2 . Cependant nous n'avons pu obtenir qu'un rendement assez faible en suivant cette voie de synthèse (15 à 20%) (figure 2). (Echantillon II-A)

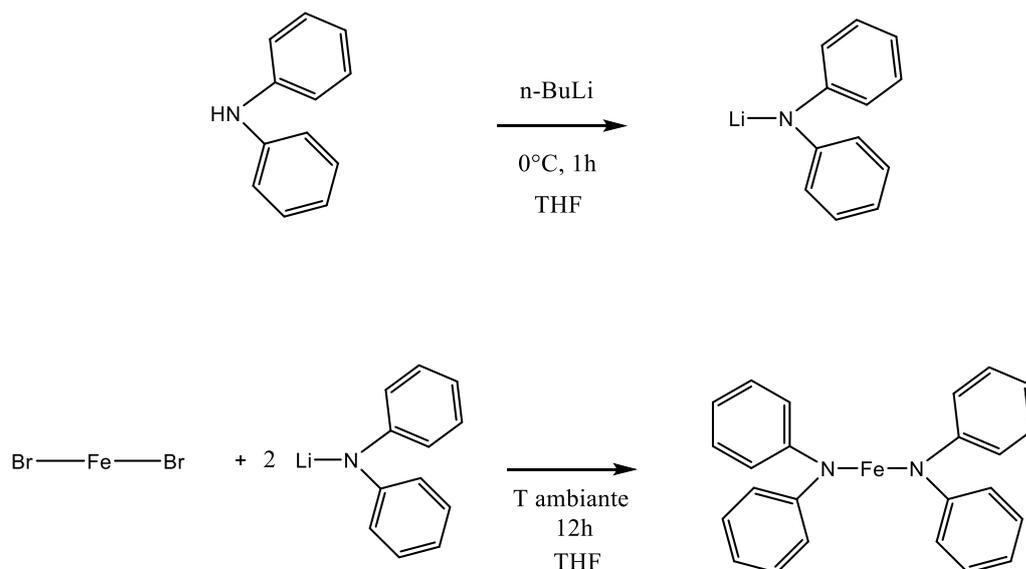


Figure 2 : Schéma de synthèse du complexe bis(bisdiphénylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ selon le protocole de Olmstead et *al.*²

La deuxième méthode a été mise au point au laboratoire (*Echantillon II-B*), en s'inspirant de protocoles utilisés pour la synthèse d'autres complexes amidures de fer(II)⁴. Supposant que l'amine HNPh_2 est plus acide que $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, nous avons fait réagir le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ avec de la diphénylamine afin d'observer la métathèse des groupements $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ et NPh_2 .

Expérimentalement, lorsqu'on ajoute la diphénylamine dans des quantités stœchiométriques à une solution diluée du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ dans le toluène, instantanément un produit rouge se forme et, après quelques heures, cristallise. L'étude de ces cristaux par diffraction des rayons X, montre que la substitution n'est pas totale : il reste un groupement $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ dans le complexe (figure 3).

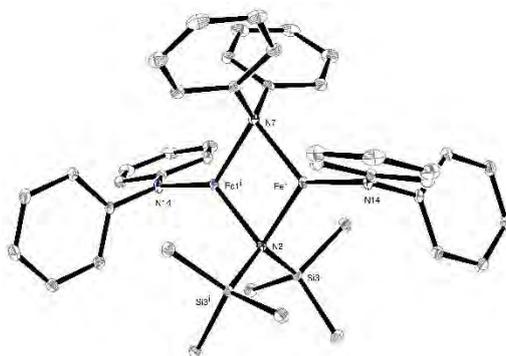


Figure 3 : Structure cristalline du complexe obtenu lors de la réaction entre $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et la diphénylamine en solution. *Echantillon II-C*

Pour forcer la substitution complète, le mélange est chauffé à reflux pendant plusieurs heures et la quantité de diphenylamine est augmentée (quasiment quadruplée) (figure 4). On obtient alors le complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ par cristallisation dans le pentane, comme l'atteste la structure obtenue par diffraction des rayons X. (figure 5)

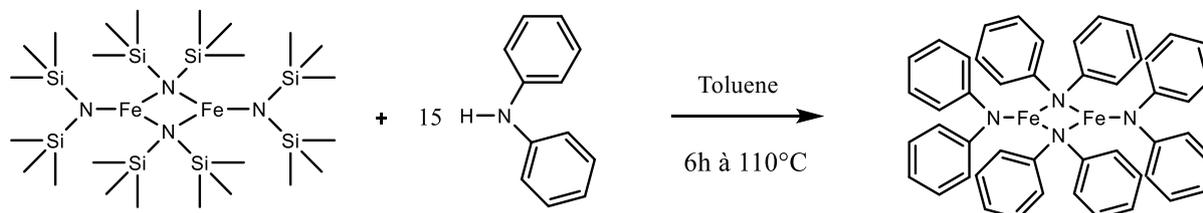


Figure 4 : Schéma de synthèse du complexe bis(bisdiphénylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$

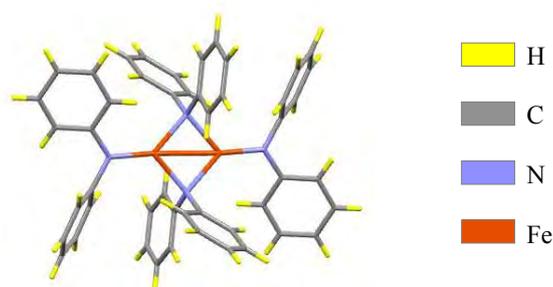


Figure 5 : Structure cristalline du complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$. Echantillon II-3B

Cette seconde méthode est la voie de synthèse que nous avons finalement privilégiée car elle permet d'obtenir le complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ avec un meilleur rendement (environ 85%). Si l'on regarde au niveau du coût des réactifs, cette seconde synthèse est plus onéreuse, environ 65€/g contre 45€/g pour la première voie de synthèse, ce qui est principalement dû au coût du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ qui est de 55 €/g en 2020. Cependant, en prenant en compte le temps total de synthèse (et donc le coût de la main d'œuvre) et le rendement obtenu, la seconde méthode est économiquement beaucoup plus avantageuse.

Partie 2 : Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent à partir du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$

I. Synthèse de nanoparticules sans ligand ajouté d'après Lacroix *et al*⁵

Lors de la réduction du précurseur de fer(II) $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ seul dans le mésitylène à 150 °C pendant 48 h sous dihydrogène (figure 6), on obtient de très petites nanoparticules de diamètre d'environ 2 nm et très bien dispersées, *Echantillon II-1* (figure 7).

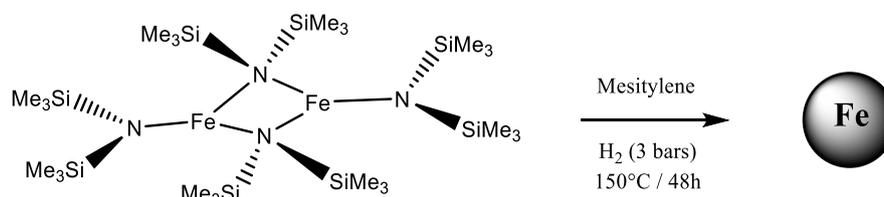


Figure 6 : Décomposition du précurseur de fer (II) $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ dans le mésitylène sous pression de dihydrogène en l'absence de ligand ajouté

On suppose que lors de l'étape d'hydrogénation du complexe de fer, il se forme de l'hexaméthylsilazane (HMDS). Ce ligand évite l'agglomération de nanoparticules de fer en solution et leur confère une très bonne solubilité. Il est donc très difficile de les faire précipiter. Du fait de leur petite taille ($1,61 \text{ nm} \pm 0,44 \text{ nm}$), ces nanoparticules sont superparamagnétiques à température ambiante (figure 8).

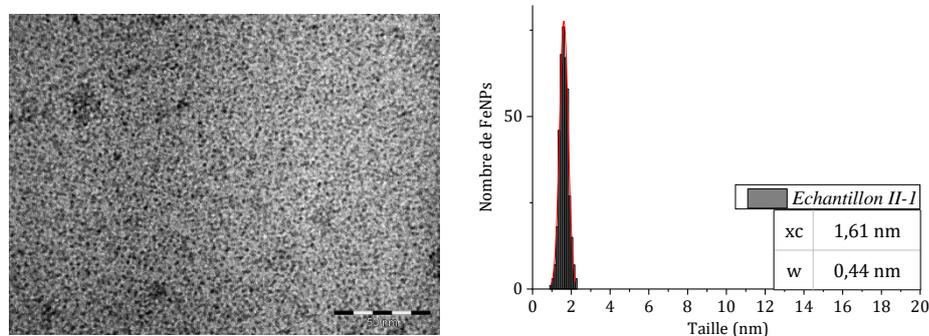


Figure 7 : Image MET, barre d'échelle 50nm (à gauche) et histogramme de taille des nanoparticules provenant de la réduction de $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ sous dihydrogène (à droite) *Echantillon II-1*

Il n'est donc pas possible de les récupérer par piégeage magnétique. Le solvant est alors simplement évaporé et les nanoparticules récupérées sous la forme d'une poudre noire bien sèche. La teneur en fer est déterminée par analyse ICP (environ 35% de fer). Ces nanoparticules sont très réactives et ne peuvent être conservées, même en boîte à gants. Leurs propriétés magnétiques et structurales ont donc été étudiées immédiatement après synthèse.

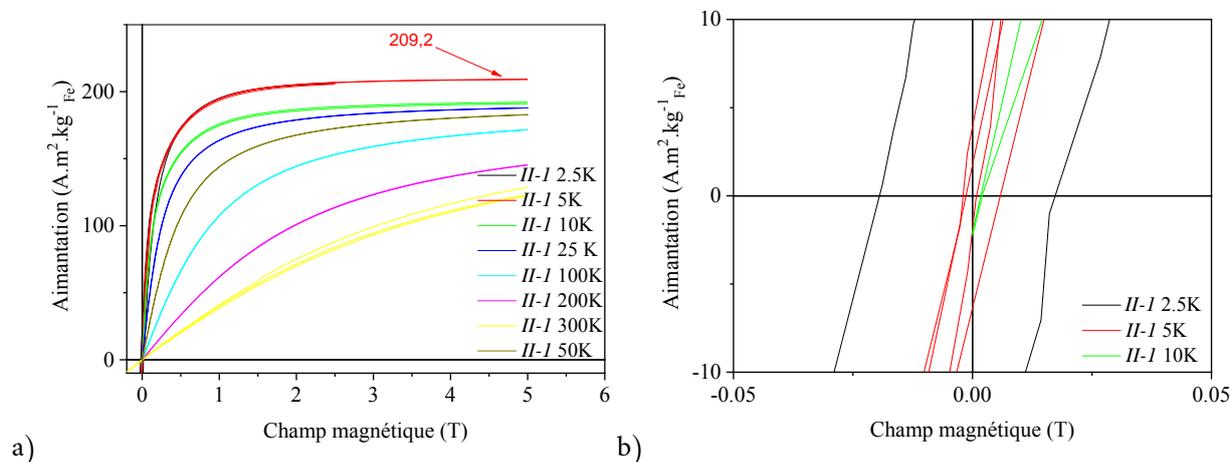


Figure 8 : a) Mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué pour différentes températures, des nanoparticules provenant de la réduction de $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ sous dihydrogène ; b) Zoom sur le centre du cycle pour $T=2,5 ; 5 ; 10$ K. Echantillon II-1

Les mesures de cycle d'hystérésis (figure 8) effectuées à 8 températures différentes allant de 2,5 K à 300 K montrent que le maximum de l'aimantation à saturation (de $209 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$) est obtenu aux basses températures de 2,5 K et 5 K. Sur la figure 8.b on observe que le cycle commence à s'ouvrir vers 5 K, ce qui permet d'obtenir une idée approximative de la température de blocage. C'est un comportement typique de nanoparticules superparamagnétiques.

La structure cristalline de ces nanoparticules, déterminée par WAXS, correspond à la phase β -Mn. Ces caractérisations sont donc en adéquation avec les résultats déjà publiés.⁵

Cette méthodologie de synthèse a été mise en œuvre dans les mêmes conditions opératoires mais en utilisant l'anisole comme solvant au lieu du mésitylène. Les nanoparticules obtenues sont légèrement plus petites mais possèdent la même structure β -Manganèse. (figure 9)

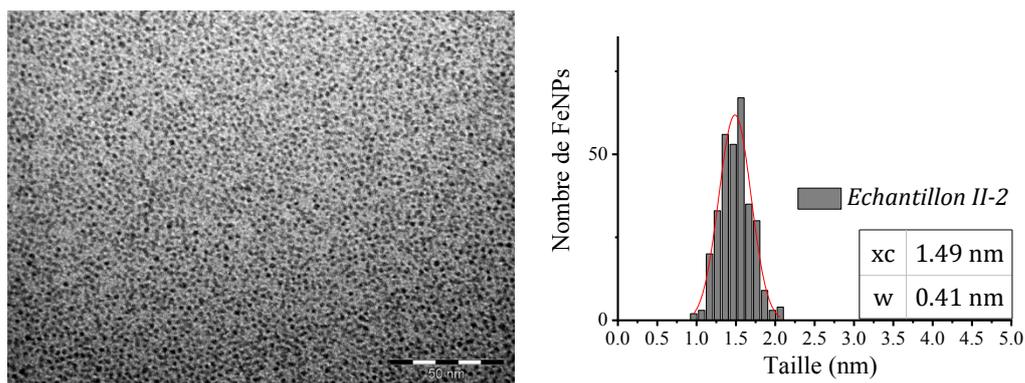


Figure 9 : Image MET et distribution en taille de nanoparticules synthétisées par décomposition du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ dans l'anisole sous dihydrogène, barre d'échelle 50 nm. *Echantillon II-2*.

Cependant, la différence importante entre cet échantillon et le précédent est la mesure de l'aimantation à saturation, et la température de blocage. En effet, la synthèse dans l'anisole permet d'obtenir une aimantation à saturation de $249 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ qui est supérieure à celle du massif ($220 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$) (figure 10). Sachant que les espèces présentes en surface (nature et quantité) peuvent modifier la valeur de l'aimantation des nanoparticules (cf chapitre 1 avec l'exemple de la décomposition du complexe pentacarbonyl fer et les groupements CO en surface), nous nous sommes penchés sur l'état de surface des nanoparticules et notamment sur la quantité d'hydrures qu'il peut y avoir à leur surface. En effet, des calculs théoriques réalisés par le Pr. Romuald Poteau sur des clusters de fer montrent l'influence des ligands en surface. Si les ligands de type amine et acide carboxylique induisent une très faible réduction du moment magnétique local, cet effet est beaucoup plus marqué dans le cas des hydrures de surface, conduisant à la décroissance du moment magnétique total des nanoparticules.⁶ Nous avons donc titré la quantité d'hydrures de surface par le protocole décrit par Kelsen *et al*⁷ (voir partie expérimentale sur le titrage des hydrures de fer). Dans le cas de la synthèse dans le mésitylène, le nombre d'hydrures par atomes de fer de surface obtenu est autour de 0,8 et dans le cas de la synthèse dans l'anisole il est autour de 0,2. Ainsi, les nanoparticules synthétisées dans l'anisole possèdent *a priori* une surface plus nue que celles dans le mésitylène, ce qui concorde avec une aimantation à saturation plus élevée (annexe 1), se rapprochant des valeurs déterminées pour des clusters de fer de même taille préparés dans l'ultravide.⁹

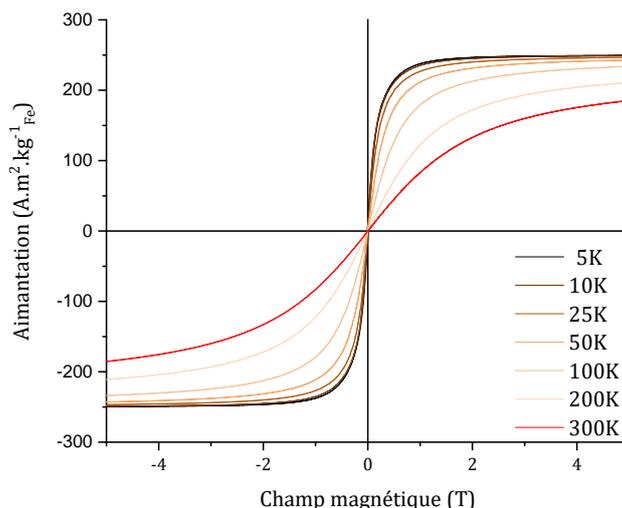


Figure 10 : cycles d'hystérésis de NPs de fer synthétisées par la décomposition du complexe $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ dans l'anisole sous dihydrogène

II. Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent avec un mélange de ligands HDA/HDA.HCl d'après Meffre *et al*¹⁰

Comme décrit par Meffre *et al*¹⁰ et rapporté au chapitre 1 partie 2, cette synthèse de nanoparticules de fer consiste en la réduction du complexe de fer (II) en fer zéro à l'aide du mélange HDA/HDA.HCl qui joue le rôle de réducteur et de stabilisant. (figure 11)

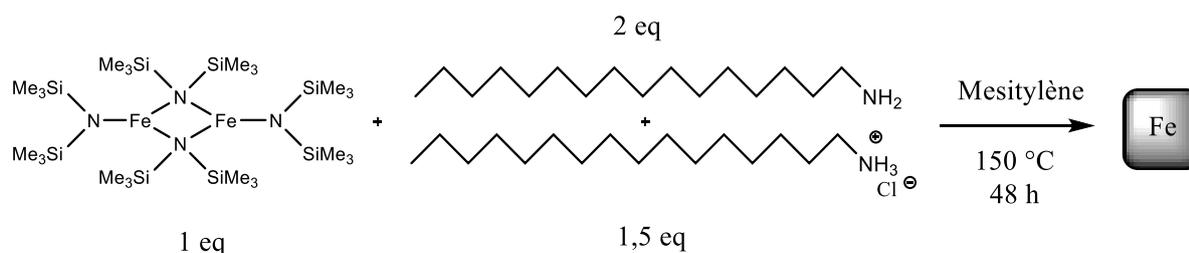


Figure 11 : Schéma de la synthèse de FeNPs via $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2/HDA/HDA.HCl$

A la fin de la réaction, la solution obtenue est noire et un dépôt solide blanc est observé en haut de la bouteille Fisher Porter (BFP). Le solvant est alors évaporé sous vide. Le solide noir est redispersé dans le toluène, collecté sur un aimant, lavé, séché et récolté pour analyse (*Echantillon II-3*). Le premier surnageant (*Echantillon II-3S*) et le dépôt blanc sont également récupérés pour être analysés en spectroscopie IR (*Echantillon II-3blanc*). Cette analyse permet d'identifier le dépôt blanc à NH_4Cl (figure 12). Par analogie avec le travail de K. Gharbi¹¹ et P. Mathieu¹², nous supposons que ce produit résulte de la réaction entre le chlorure

d'hexadecylammonium, et l'hexaméthylsilazane (HMDS), tous deux présents au cours de la réaction (schéma réactionnels : figures 13 et 14). L'étude du spectre IR du surnageant (figure 12) confirme cette hypothèse puisque la vibration d'élongation $\nu_{\text{N-H}}$ caractéristiques de l'HMDS (attendue à 1174 cm^{-1}) n'est pas observée alors que des pics attribuables à une liaison Si-C sont bien présents à 1247 cm^{-1} . Cette analyse confirme aussi la formation de l'imine par l'observation de la vibration d'élongation $\nu_{\text{C=N}}$ à 1670 cm^{-1} et de la vibration de déformation (N=CR-H) hors du plan à 834 cm^{-1} attestant ainsi du rôle réducteur joué par la HDA, comme décrit par Meffre *et al.*¹⁰

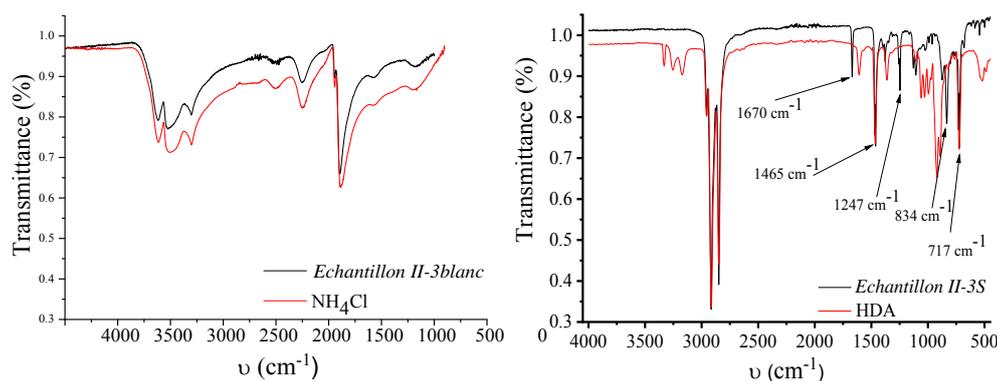


Figure 12 : à gauche, spectre infra-rouge du dépôt blanc (*Echantillon II-3blanc*) formé comparé au spectre de NH_4Cl ; à droite spectre infra-rouge du surnageant de la synthèse de nanoparticules via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$ en comparaison au spectre de la HDA. *Echantillon II-3S*

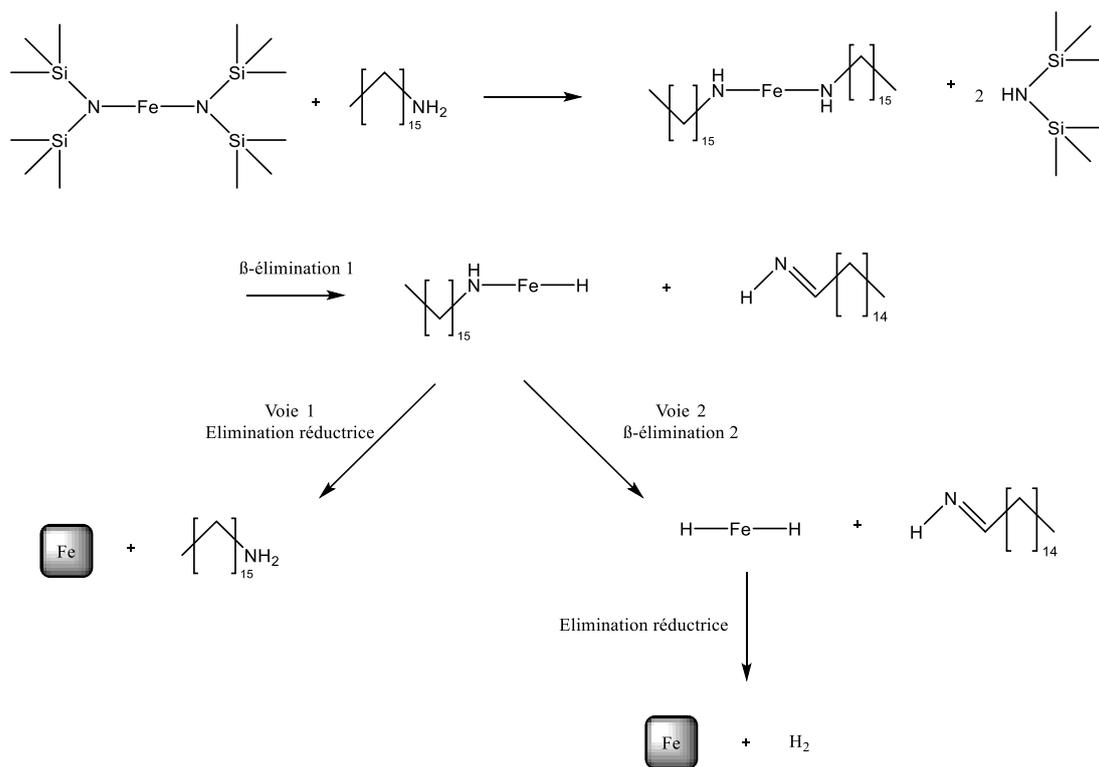


Figure 13 : Schéma réactionnel proposé pour la formation de nanoparticules *via* $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$ ¹¹

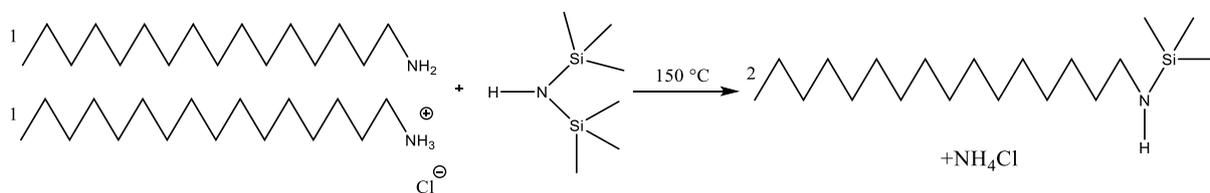


Figure 14 : Schéma réactionnel de la formation de NH_4Cl et de l'amine silylée pendant la synthèse de nanoparticules *via* $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$

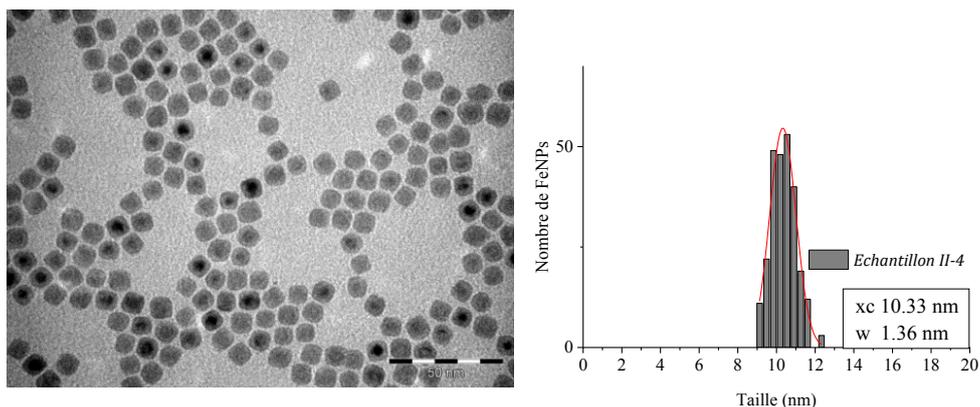


Figure 15 : Image MET et distribution en taille de nanoparticules de fer synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$, barre d'échelle 50 nm. *Echantillon-II-3*

Les observations en microscopie (MET) de la poudre obtenue dispersée dans le toluène révèlent la présence de nanoparticules cubiques d'une taille d'environ 10 nm. La couche d'oxyde que l'on peut voir à la surface des nanoparticules est probablement due à une exposition des grilles de microscopie à l'air avant leur introduction dans le microscope. (figure 15)

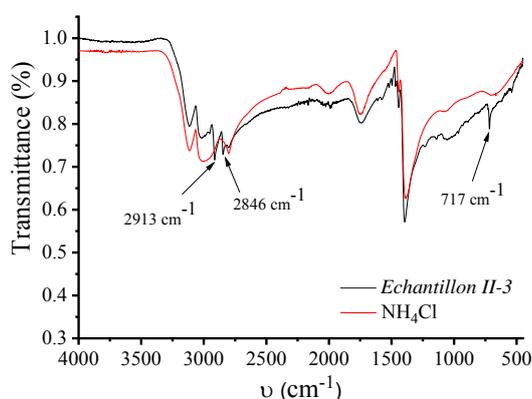


Figure 16 : Spectre infra-rouge des nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$ *Echantillon II-3*

La superposition du spectre infra-rouge de l'*Echantillon II-3* et du chlorure d'ammonium NH_4Cl pur, montre qu'il reste une quantité significative de NH_4Cl dans la poudre. (figure 16). On peut aussi voir des pics supplémentaires (cf tableau 1) caractéristiques d'une longue chaîne alkyle. La présence importante de ligands dans la poudre est aussi confirmée par l'analyse élémentaire (ICP) qui donne un pourcentage massique en fer de 30%.

ν (cm ⁻¹)	Intensité	Type de signal	composé
2913	forte	CH ₂ élongation asymétrique	Chaîne alkyle linéaire
2846	forte	CH ₂ élongation symétrique	Chaîne alkyle linéaire
717	moyenne	CH ₂ déformation dans le plan (balancement ou rocking)	Chaîne alkyle linéaire

Tableau 1 : Principaux signaux détectés en spectroscopie IR des nanoparticules synthétisées *via* $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$ et ne correspondant pas à NH_4Cl . *Echantillon II-3*

La longue chaîne alkyle pourrait appartenir à la HDA ou à HDA.HCl introduits en début de réaction, ou à l'amine silylée formée en cours de synthèse (figure 14). Mais les pics correspondant à la vibration d'élongation de la liaison N-H de la HDA et/ou de HDA.HCl et/ou de l'amine silylée formée sont masqués (s'ils existent) par ceux de la N-H de NH_4Cl , ce qui ne permet pas de conclure. Toutefois, la HDA et l'amine silylée étant très solubles dans le solvant de lavage, leur présence est peu probable dans l'*Echantillon II-3*. Nous considérerons donc par la suite que la poudre contient, outre les NPs de fer, des traces de HDA.HCl et de NH_4Cl .

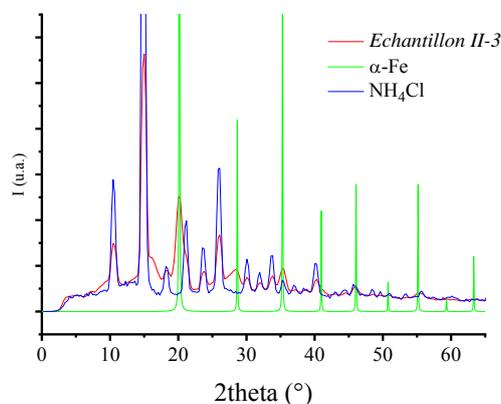


Figure 17 : Diagramme WAXS des nanoparticules synthétisées *via* $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$. (*Echantillon II-3*)

L'analyse structurale (WAXS) des nanoparticules, confirme la synthèse de nanoparticules de structure $\alpha\text{-Fe}$ (figure 17). Elle confirme également comme l'analyse infra-rouge (figure 16) la présence d'une quantité significative de NH_4Cl cristallisé autour des nanoparticules. Et on n'observe pas d'oxyde de fer cristallisé.

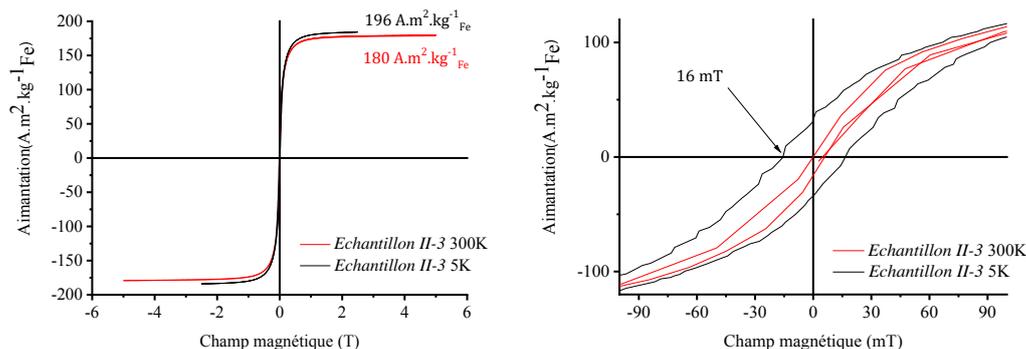


Figure 18 : Mesure magnétique de l'Echantillon II-3 à 5K et 300K

L'aimantation à saturation est de $193 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ à 5K et le cycle obtenu est centré, avec un champ coercitif de 16 mT. Ces éléments permettent de confirmer la synthèse de nanoparticules de fer zérovalent, qui ne sont donc pas ou très peu oxydées (figure 18). La couche d'oxyde observée en surface en microscopie est donc uniquement formée lors de l'exposition à l'air des grilles MET.

En conclusion, nos résultats sont en parfait accord avec les travaux déjà publiés.¹⁰ La synthèse de nanoparticules par réduction du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ en présence du mélange de ligands HDA/HDA.HCl permet d'obtenir des nanoparticules de fer zérovalent, monodisperses en taille et en forme, et avec une aimantation à saturation proche du fer massif. Elles semblent donc être une source de nanoparticules de fer adaptée pour l'étape de nitruration.

III. Synthèse de nanoparticules dans un mélange de AC/HDA

La synthèse de nanoparticules de fer zérovalent en présence d'un mélange d'hexadécylamine et d'acide carboxylique est une méthode alternative à la précédente qui permettra d'obtenir des nanoparticules avec un état de surface différent. La réduction du précurseur de fer s'effectue grâce à la présence de dihydrogène, et la croissance et la stabilisation des nanoparticules grâce aux ligands (figure 19). D'après les données de la littérature, les nanoparticules de fer métalliques obtenues par cette voie de synthèse possèdent des propriétés magnétiques (entre $195 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ et $210 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$) proches de celles du fer massif ($220 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$).

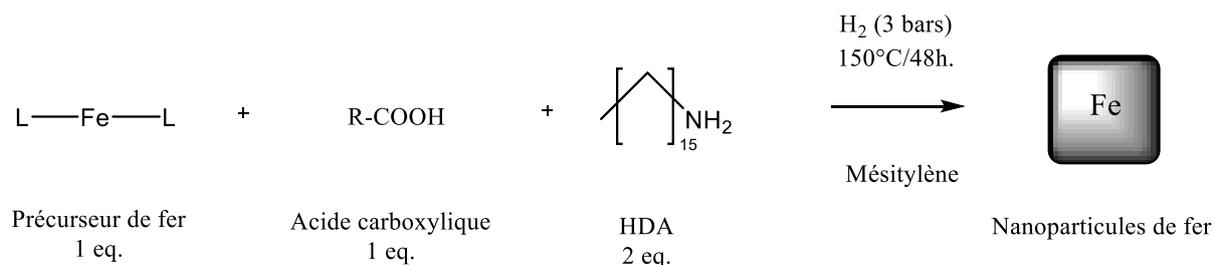


Figure 19 : Schéma général de la synthèse de nanoparticules de fer (0) *via* un mélange Acide carboxylique/HDA

Le ratio précurseur de fer (1 équivalent de fer) / acide carboxylique (1 équivalent) / hexadecylamine (2 équivalents) sont les conditions qui ont été définies comme de « référence » pour la suite de cette partie (figure 19). Elles correspondent à celles rapportées par Dumestre *et al.*¹⁴

a) Synthèse en présence d'acide palmitique d'après L-M. Lacroix *et al.*¹⁵

L'optimisation des paramètres de synthèse a été effectuée par Lacroix *et al.*¹⁵ Ces derniers ont montré que le ratio entre les réactifs correspondant à 1 équivalent de fer/ 1 équivalent d'acide palmitique / 2 équivalents d'hexadecylamine permettait d'obtenir des nanoparticules cubiques monodisperses en forme et en taille (figure 20).

Selon ce protocole, nous avons obtenu également des nanoparticules de forme cubique d'une taille de $8,34 \text{ nm} \pm 0,91 \text{ nm}$ (figure 21). (*Echantillon II-4*)

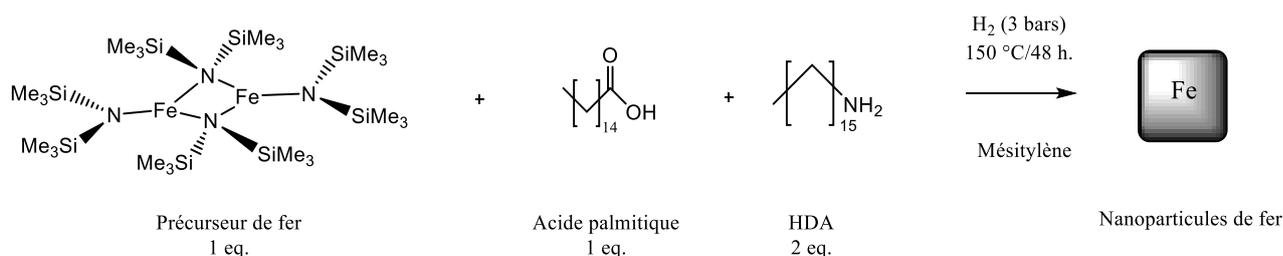


Figure 20 : Schéma de la synthèse $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ PA

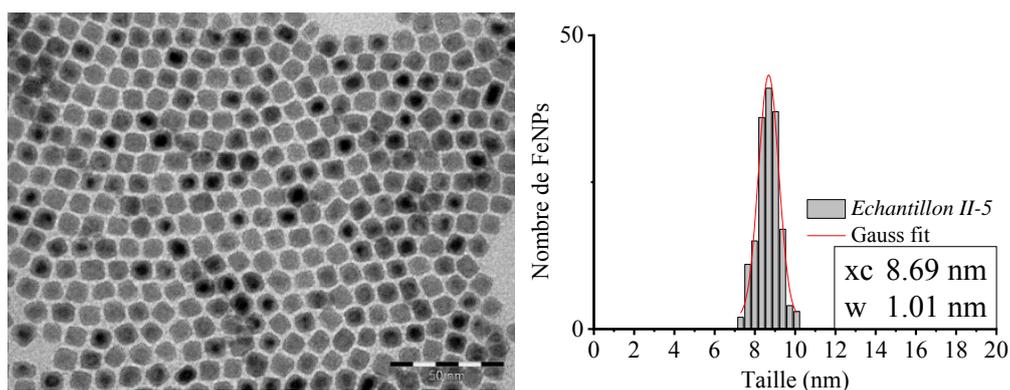


Figure 21 : Image MET (barre d'échelle 50nm) de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ PA et la distribution en taille correspondante. *Echantillon II-4*

Après séparation magnétique et lavages au toluène, la poudre noire obtenue est analysée par ICP et spectroscopie infra-rouge afin d'étudier sa composition. Sa teneur massique en fer est de 35%. La matière organique correspond majoritairement à un amide comme l'atteste le spectre IR rapporté figure 22 et le tableau 2.

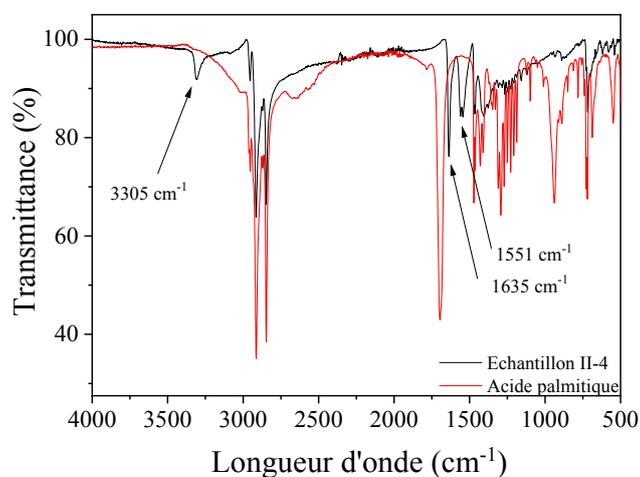


Figure 22 : Spectre infra-rouge de la poudre obtenue via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ PA après lavages et comparé à celui de l'acide palmitique. *Echantillon II-4*

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Type de signal	Composé
3305	Faible - moyenne	-N-H stretching	Amide secondaire
2960-2820	Très forte	-C-H	Chaîne carbonée
1635	Forte - moyenne	-C=O	Amide secondaire
1551	Forte - moyenne	N-H déformation dans le plan	Amide secondaire
1500 -800	Faible - moyenne	C-C stretching	Chaîne carbonée

Tableau 2 : Principaux signaux détectés par spectroscopie IR des nanoparticules synthétisées *via* $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ PA. Echantillon II-4

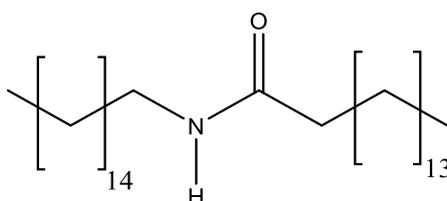


Figure 23 : amide probablement formé lors de la synthèse de nanoparticules *via* $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ AP (masse molaire 480 g.mol⁻¹)

L'amide probablement formé (figure 23) proviendrait de la condensation de l'acide palmitique et de l'hexadecylamine. Plusieurs études ont également mis en évidence la formation d'un amide lors de la synthèse de nanoparticules utilisant un mélange d'acide carboxylique et d'amine à longue chaîne.^{16,17} Ces résultats obtenus sont en accord avec les résultats de L-M. Lacroix.¹⁵

La quantité de ligands résiduelle étant très élevée, l'accès à la surface des nanoparticules peut être difficile et la nitruration de ces nanoparticules peut sembler plus difficile en comparaison avec des nanoparticules de fer ayant une surface moins encombrée. Un autre acide carboxylique est alors testé afin de voir s'il est possible d'obtenir une teneur en fer plus importante dans l'échantillon, tout en préservant le contrôle de taille.

b) Synthèse avec l'acide oléique d'après la thèse de F. Dumestre¹⁸ : émergence de formes anisotropes

L'acide oléique est un autre acide carboxylique utilisé dans ce type de synthèse de nanoparticules de fer zérovalent.^{8,14} Le protocole est légèrement différent par rapport à la synthèse avec l'acide palmitique : après l'introduction de 3 bars de dihydrogène dans la bouteille Fisher-Porter, la solution est laissée à température ambiante sous agitation, sous pression statique de dihydrogène pendant 20 minutes avant d'être placée dans le bain d'huile à 150°C pendant 48 heures. (figure 24) Cette étape préliminaire est spécifiée dans la thèse de F. Dumestre pour l'utilisation de l'acide oléique mais pas dans les travaux de L-M. Lacroix concernant l'utilisation de l'acide palmitique, nous verrons plus loin l'importance de cette étape.

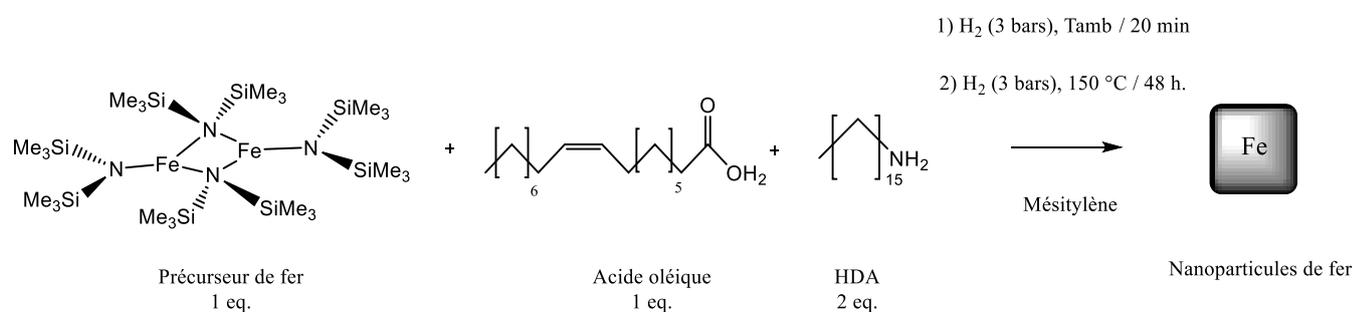


Figure 24 : Schéma de la synthèse $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ OA

Après la synthèse, l'analyse GC-MS du surnageant préalablement filtré sur silice (*Echantillon II-5S*) montre que les principaux composés présents sont : l'hexadécylamine, l'oleyl-1-ol silylé (Oleoyloxytriméthylsilane) et le stéaryl-1-ol silylé (Stearoyloxytriméthylsilane). La présence de l'amide n'est pas observée, mais étant très lourd (>500 g/mol) il est peut-être resté sur la colonne dans les conditions de l'analyse.

On observe donc une réduction de la fonction acide carboxylique en alcool et une hydrogénation partielle de la double liaison. L'hydrogénation d'alcène par des nanoparticules de fer est déjà rapportée dans la littérature.⁷ En spectroscopie IR, des traces de HDA résiduelles sont effectivement observées et on détecte un amide comme précédemment avec l'acide palmitique (tableau 3, figure 25a).

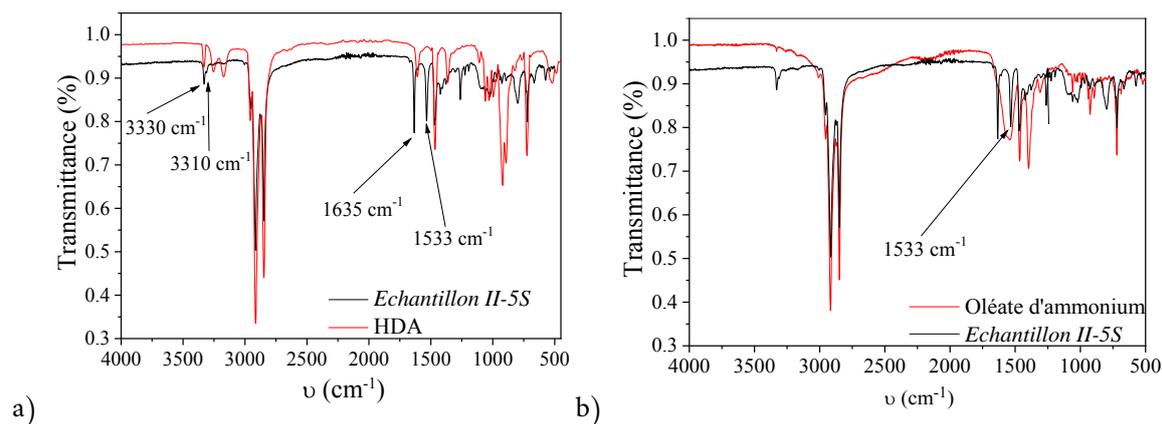


Figure 25 : Spectre infra-rouge du surnageant des nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ OA. Echantillon II-5S, a) comparaison avec le spectre de l'hexadécylamine b) comparaison avec l'oléate d'ammonium

Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité	Type de signal	Composé
3330	Faible à moyenne	-N-H étirement libre	Amide secondaire
3310	Faible	-N-H étirement lié	Amide secondaire
3256 et 3170	Très faible	-N-H étirement	Amine primaire
2960-2820	Très forte	-C-H	Chaîne carbonée linéaire
1635	Forte à moyenne	-C=O	Amide secondaire
1608	Très faible	N-H déformation dans le plan	Amine primaire
1533	Forte à moyenne	N-H déformation dans le plan	Amide secondaire
1500 -800	Moyenne à faible	C-C étirement	Chaîne carbonée linéaire

Tableau 3 : Principaux signaux détectés en analyse IR des nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ OA. Echantillon II-5S

Les intensités relatives des bandes dans la région 1550 à 1400 cm^{-1} indiquent l'absence d'oléate d'ammonium (figure 25b). L'analyse en spectroscopie IR de la poudre magnétique obtenue (figure 26) montre que la teneur en matière organique est plus faible en comparaison avec les observations faites sur l'échantillon avec l'acide palmitique, ce qui est en accord avec l'analyse élémentaire qui donne un pourcentage massique de fer de 85% en moyenne. Ces

nanoparticules semblent donc plus adaptées pour l'étape de nitruration ayant moins de ligands en excès et donc une surface plus accessible.

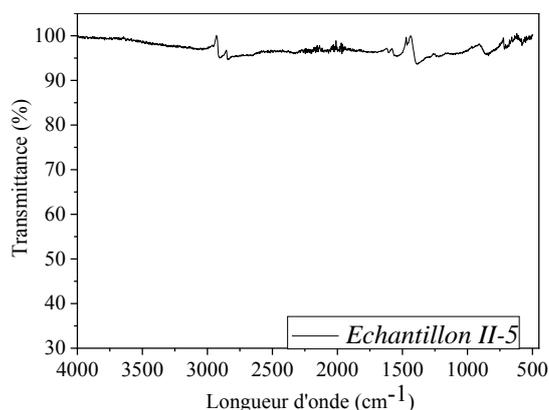


Figure 26 : Spectre infra-rouge des nanoparticules synthétisées via $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ OA après lavages. Echantillon II-5

L'analyse en MET révèle que les nanoparticules de fer synthétisées en présence d'acide oléique ont une morphologie différente de celles obtenues avec l'acide palmitique. En effet, on observe des nanoparticules de forme allongée, avec une différence d'environ 2,7 nm entre la longueur (valeur moyenne de 10,4 nm) et la largeur (valeur moyenne de 7,7 nm) (figure 27 et tableau 4), soit un rapport d'aspect de 1,3. Dans les travaux de F. Dumestre, d'où est extrait ce protocole de synthèse, le lavage des nanoparticules au toluène n'avait pas été effectué. Les clichés de microscopie étaient donc difficiles à analyser car la surface des nanoparticules était moins distincte. Il est donc difficile de conclure sur la forme exacte des nanoparticules obtenues par F. Dumestre¹⁴.

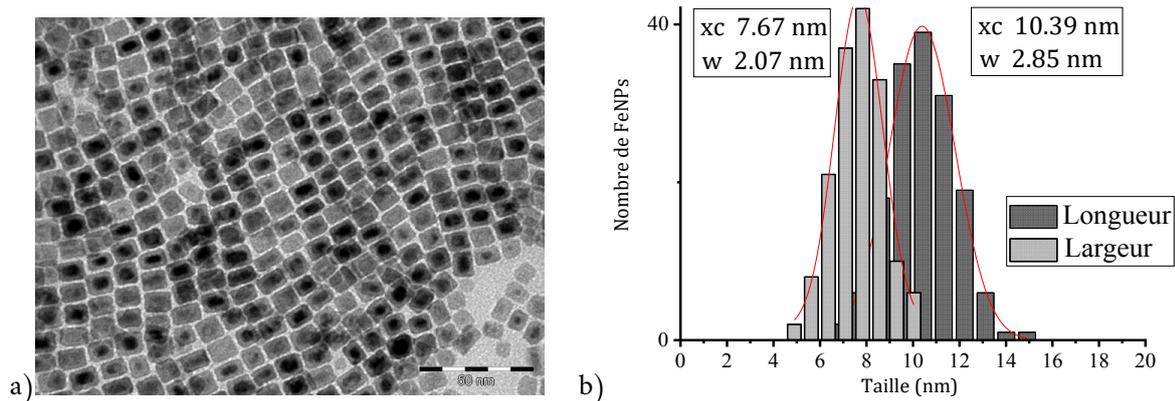


Figure 27 : a) Image MET de $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ OA, barre d'échelle 50 nm, b) distributions en taille : longueur $10,39 \pm 2,85$ nm et largeur $7,67 \pm 2,07$ nm. Echantillon II-5D

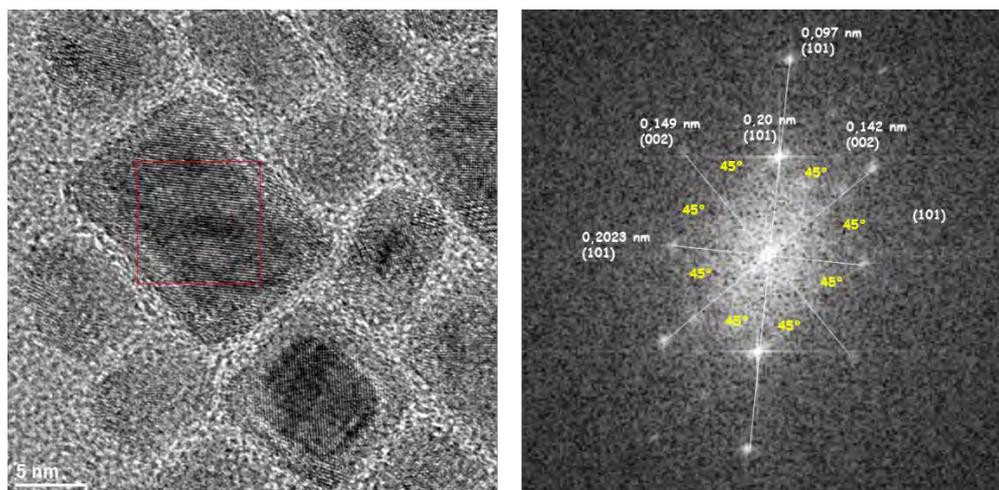


Figure 28 : Image MET (à gauche) et transformée de Fourier correspondante (à droite) de l'Echantillon II-5I. (direction du faisceau [001])

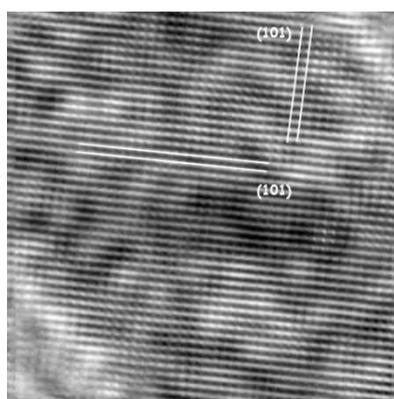


Figure 29 : Simulation de l'image de microscopie via la transformée de Fourier de l'image MET de la figure 28

L'analyse des clichés de microscopie par transformée de Fourier montre que leur cœur correspond à du fer cc (figure 28). Celui-ci est monocristallin. Les plans observés sont des plans (101), la direction d'observation de l'échantillon étant [001], la face exposée des nanoparticules correspond au plan (100) (figure 29).

La forme allongée de ces nanoparticules étant observée pour la première fois, lors de ce type de synthèse, des analyses morphologiques et magnétiques supplémentaires ont été effectuées. Tout d'abord, concernant les analyses morphologiques, une tomographie en microscopie électronique en transmission a été effectuée pour savoir si nous étions en présence de plaquettes (2D) ou de parallélépipèdes (3D). Cette étude consiste à déposer une goutte de solution colloïdale sur une grille de MET, à l'insérer dans un microscope MET et à prendre

une série de photographies à différents angles en tournant le porte-échantillon (*cf* annexe 2). Un logiciel de reconstruction d'image permet alors d'obtenir une reconstruction 3D des nano-objets sous la forme d'une vidéo. La tomographie a permis d'affirmer que les nanoparticules synthétisées n'étaient pas plates, mais bien parallélépipédiques. (figure 30)

a)

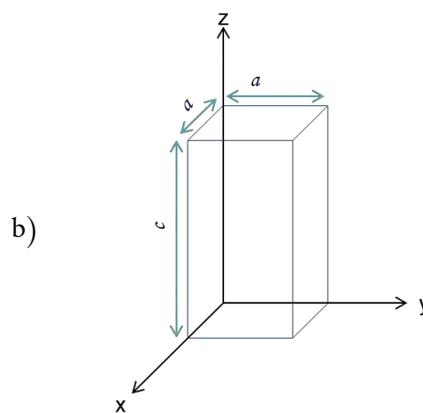
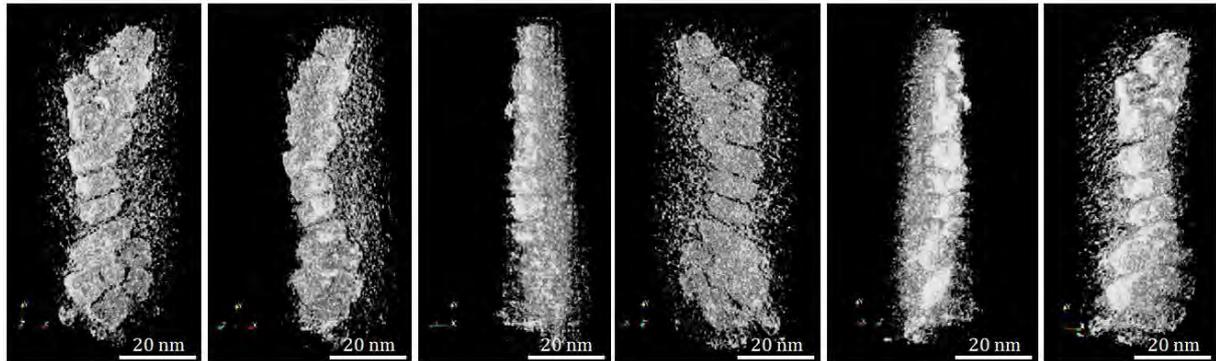


Figure 30 : a) images de la reconstruction 3D des nanoparticules (angles : 0°, 45°, 90°, 180°, 270°, 315°) ; b) Schéma indiquant la forme des nanoparticules de fer observée par tomographie ($a=7,67$ nm ; $c= 10,39$ nm)

Etude du comportement magnétique des pavés

Les nanoparticules synthétisées possèdent un ratio longueur/largeur d'environ 1,3 (tableau 4). La valeur de ce ratio, selon plusieurs modèles théoriques^{19,20}, serait suffisante pour observer expérimentalement un impact sur la valeur du champ coercitif.

En effet, selon la taille de la nanoparticule considérée, on observe une augmentation de la valeur de l'anisotropie (contribution significative de l'anisotropie de surface) et donc du champ coercitif. Dans le cas d'une nanoparticule sphérique de fer, c'est l'anisotropie magnéto-cristalline qui apporte la contribution la plus importante à la valeur du champ coercitif. Mais le modèle de Sato¹⁹ montre qu'en modifiant la forme du matériau, l'anisotropie de forme (K_F)

peut atteindre des valeurs très supérieures à celle de l'anisotropie magnéto-cristalline. En effet, ce modèle montre que K_F dépend de l'aimantation à saturation du matériau et des facteurs démagnétisant N_X et N_Z par la relation :

$$K_F = 0,5 (N_X - N_Z)(M_S)^2 \quad (1)$$

Pour un parallélépipède rectangle de longueur c et de côté a , les facteurs de champ démagnétisant sont selon les axes x , y et z :

$$N_x = N_y = \frac{n}{(2n+1)} \text{ et } N_z = \frac{1}{(2n+1)} \text{ avec } n = \frac{c}{a} \quad (2)$$

Ce modèle peut être illustré avec l'un des travaux de Mohaddes-Ardabili *et al*²¹, qui ont montré expérimentalement que l'anisotropie globale de nano-fils de fer dépendait directement de leur ratio longueur/diamètre (figure 31).

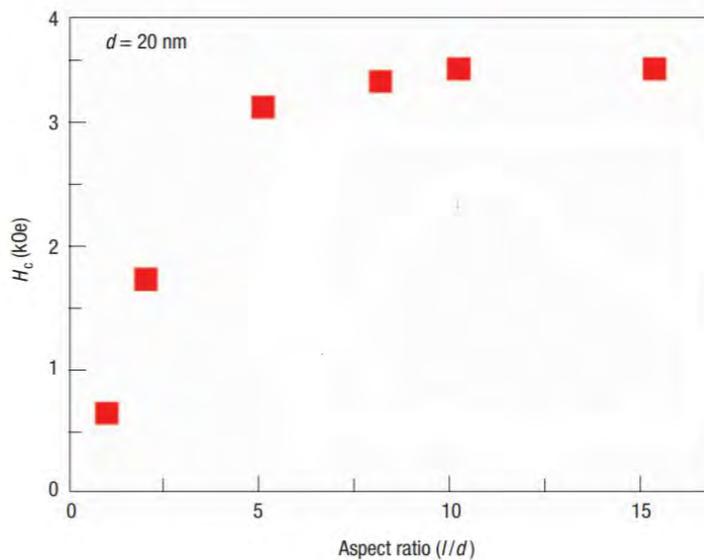


Figure 31 : Valeur du champ coercitif en fonction du ratio longueur/diamètre de nanofils de fer (avec diamètre constant égal à 20nm)²¹

Dans le cas du fer, la forte aimantation à saturation va induire une contribution forte de l'anisotropie de forme. Avec le modèle précédent et en considérant le rapport de forme d'environ 1,3, nous estimons K_F à 25.10^4 J.m^{-3} , soit plus de 3 fois la valeur de l'anisotropie magnétocristalline du massif ($7,8.10^4 \text{ J.m}^{-3}$). Dans cette hypothèse, un champ coercitif de l'ordre de 250-300 mT est attendu à basse température, pour un ensemble de particules indépendantes et alignées parallèlement au champ magnétique.

Dans notre cas, la synthèse de nanoparticules de fer en forme de parallélépipèdes a été répétée plus d'une dizaine de fois (tableau 4). En moyenne, on observe une aimantation à saturation M_s autour de $200 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ à 5K. Celle-ci est conforme aux valeurs déjà mesurées avec ce type de ligands. Le champ coercitif est de l'ordre de 80 mT à 5K.

Echantillon	E II- 5A	E II- 5B	E II- 5C	E II- 5D	E II- 5E	E II- 5F	E II- 5G	E II- 5H	E II- 5I
M_s (5K) ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ $^1_{\text{Fe}}$)	197	196	190	193	196	195	202	213	216
M_s (300K) ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ $^1_{\text{Fe}}$)	193	192	185	190	193	192	199	205	211
H_c (5K) (mT)	51	73	35	62	90	80	81	77	50
H_c (300K) (mT)	7	10	10	2	8	8	8	18	12
Longueur (nm)	10,53	11,80	9,33	10,39	10,49	9,08	9,74	12,26	10,90
Largeur (nm)	8,24	9,14	7,41	7,67	8,02	6,36	7,62	8,76	7,80
Ratio longueur/largeur	1,28	1,29	1,26	1,35	1,31	1,43	1,28	1,40	1,40
Volume (nm^3)	715	985	510	612	675	367	565	941	663

Tableau 4 : Données expérimentales relatives à la synthèse des pavés concernant leurs propriétés magnétiques et de forme

Les valeurs de l'aimantation à saturation et du champ coercitif concernant l'Echantillon II-5F sont assez représentatives de ce que l'on observe en moyenne pour cette synthèse. (figure 32) Les cycles d'hystérésis à 5K sont réalisés après un field cooling (refroidissement sous champ) à 5T depuis la température ambiante. Ces cycles étant centrés, cela confirme l'absence de couche d'oxyde (ferrimagnétique ou antiferromagnétique) d'épaisseur significative.

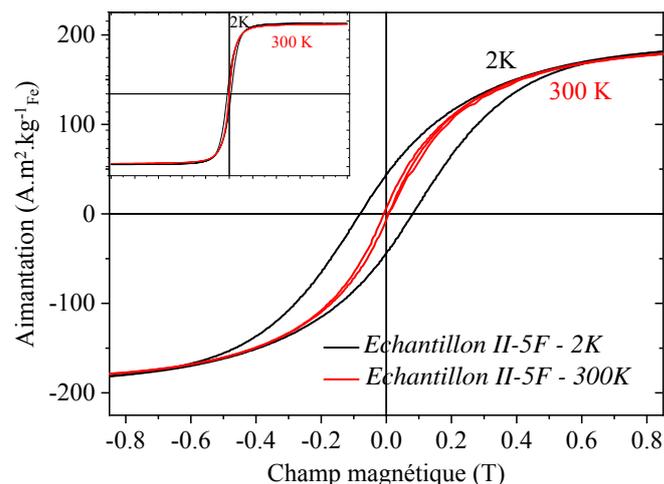


Figure 32 : Cycle d'hystérésis des nanoparticules en forme de pavés (Echantillon II-5F), avec une vue plus large du cycle en insert

La valeur du champ coercitif est dans le cas des pavés plus élevée que dans la synthèse avec l'acide palmitique, de l'ordre de 15 à 30 mT pour des particules de forme cubique de même volume.

Un effet est donc perceptible pour des ensembles de nanoparticules orientées de manière aléatoire. Cependant, pour pouvoir conclure quant à un effet de la forme sur le champ coercitif, il faut étudier les propriétés magnétiques d'une nanoparticule « isolée », afin d'éliminer les interactions dipolaires inter-particules, qui peuvent masquer les propriétés individuelles en réduisant le champ coercitif.

Pour ce faire, nous avons tenté de préparer des échantillons de particules diluées dans une matrice d'acide stéarique. Cette étude a été menée sur l'Echantillon II-5I. La gélule préparée en boîte à gants est ensuite placée dans le cryostat. Le premier objectif est de tenter d'aligner les nanoparticules. La température est fixée à 80 °C, au-dessus du point de fusion de l'acide stéarique (69,3 °C), et un champ magnétique de 5 T est appliqué. Après un délai d'attente pour permettre l'alignement physique des nanoparticules, la température est abaissée en dessous du point de fusion de l'acide afin de figer les particules dans la matrice et réaliser les mesures.

Une légère augmentation de la valeur de l'aimantation rémanente est observée suivant que les NPs sont alignées ou non (figure 33). Il est donc possible de les orienter, mais pas suffisamment pour observer un effet vraiment significatif, qui permettrait de remonter à leurs propriétés intrinsèques. On peut notamment constater que l'aimantation rémanente passe de 0,35M_S à 0,58M_S. Cependant elle est loin d'atteindre la valeur espérée (aimantation rémanente égale à l'aimantation à saturation). Le champ coercitif croît faiblement de 55 mT à 75 mT. Cette valeur reste faible par rapport à celle attendue d'un point de vue théorique (250 à 300 mT). Ceci peut être dû à la persistance d'agglomérats en solution malgré la sonication préalable de l'échantillon (les nanoparticules ayant tendance à s'attirer magnétiquement), ce qui ne permet pas d'aligner toutes les nanoparticules. De plus, l'échantillon présente une petite

population de nanoparticules sphériques et cubiques qui n'ont pas été éliminées malgré les lavages, ce qui peut aussi en partie expliquer les difficultés à se rapprocher du cycle théorique.

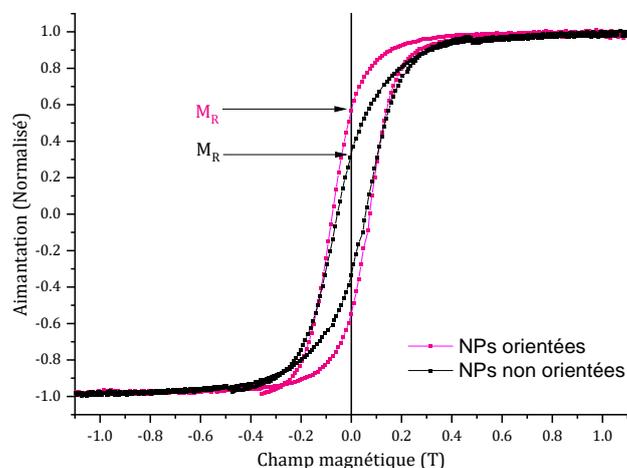


Figure 33 : Cycle d'hystérésis des nanoparticules en forme de pavés dilués fortement dans de l'acide stéarique, avec ou sans alignement préalable des nanoparticules (Echantillon II-5I)

D'autres essais sont en cours afin d'améliorer le processus d'orientation. En parallèle, nous avons commencé des mesures d'holographie magnétique au CEMES en collaboration avec C. Gatel afin de tenter d'observer l'aimantation locale d'un nano bâtonnet et son comportement en fonction de la température.

Etude du contrôle de forme des nanoparticules de fer zéro via un mélange AC/HDA

Dans la partie précédente, nous avons montré la possibilité d'obtenir des nanoparticules de Fe métallique de forme allongée et probablement monocristalline. On peut noter que l'obtention de formes allongées est relativement fréquente pour des matériaux dont la structure cristalline est hexagonale. Elle est très peu fréquente pour des matériaux de structure cristalline cubique, et c'est uniquement la seconde fois qu'elle est obtenue pour une synthèse en solution sans template.²² Cet effet n'avait pas été observé par les différents expérimentateurs qui ont réalisés des synthèses dans notre groupe avec des protocoles très proches avec des mélanges AC/HDA (acide carboxylique / hexadécylamine). Le ratio entre la longueur et le côté est ici relativement limité. La question posée est de comprendre l'origine de cette forme, et s'il possible de moduler le rapport d'aspect.

Influence du ratio acide oléique/HDA :

Dans le chapitre 1, nous avons vu que l'acide carboxylique et l'hexadécylamine possèdent deux rôles bien distincts dans la formation des nanoparticules : l'hexadécylamine favorise la nucléation et l'acide carboxylique contrôle la croissance des particules. Ainsi jouer sur le ratio de ces deux ligands permettrait d'avoir un contrôle de forme et de taille des nanoparticules. Cela a notamment été démontré dans les synthèses avec le précurseur de cobalt amidure équivalent $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$ dans les travaux de Liakakos *et al.*²³ et par L-M. Lacroix *et al.*¹⁵ sur la synthèse de nanoparticules de fer dans un mélange AP/HDA. Différents tests ont été réalisés en changeant ce ratio tout en gardant une quantité de fer correspondant à 1 équivalent. (figure 34).

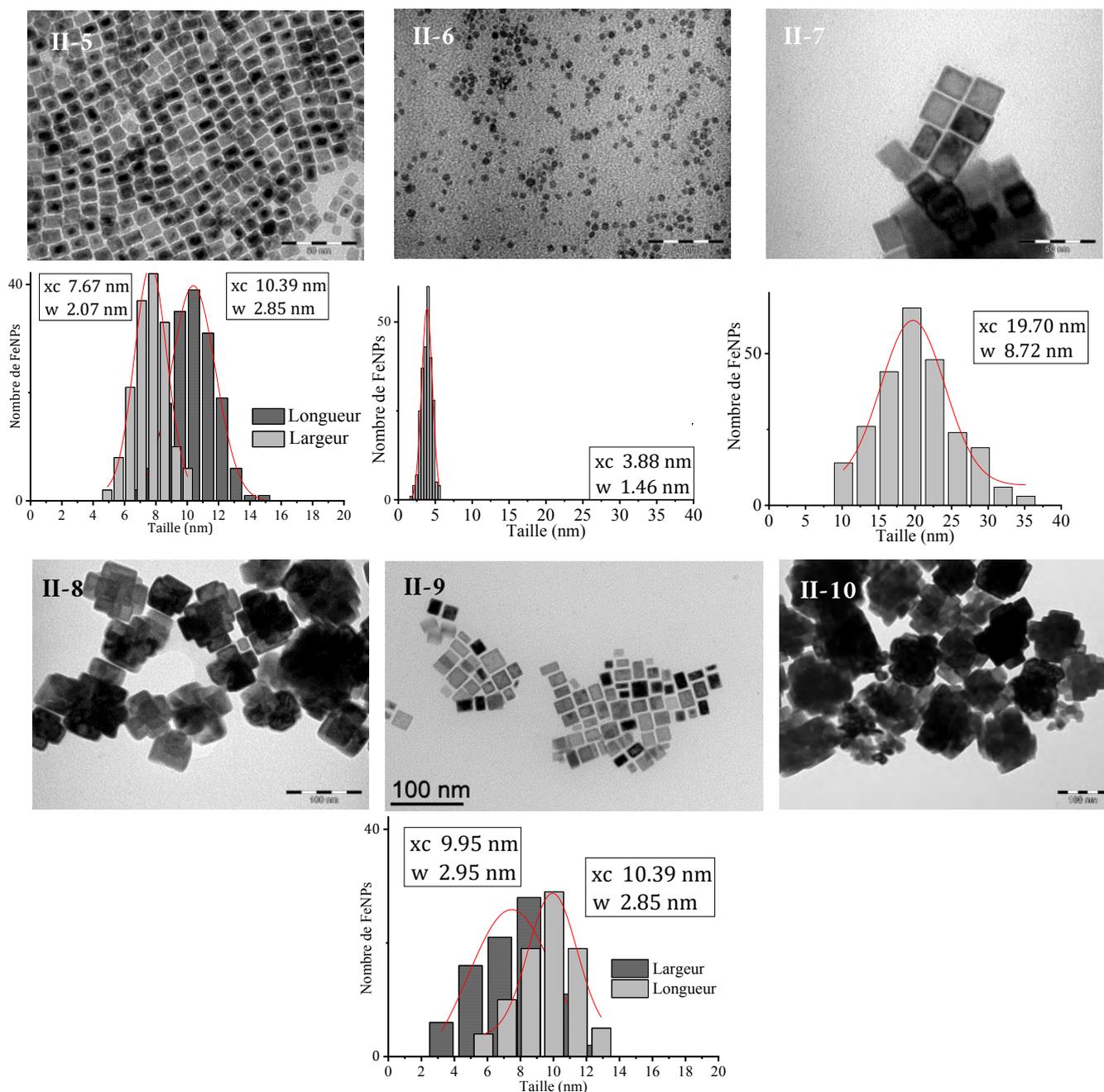


Figure 34 : Images MET de différentes synthèses avec les ratios suivants (HDA/OA); II-5 (2/1), II-6 (2/0,5), II-7 (2/1,5), barre d'échelle: 50nm, II-8 (1/2), II-9 (1,5/1,5) and II-10 (4/2), barre d'échelle: 100nm. Les histogrammes de taille correspondants sont positionnés juste au-dessous de chaque image MET

Dans un premier temps, nous avons fait varier les concentrations des ligands dans le système HDA/OA. 5 ratios différents **HDA/OA** permettent d'obtenir des morphologies différentes (figure 34):

- ratio **2/0,5** : (*Echantillon II-6*) la diminution de la concentration en acide oléique par rapport aux conditions de référence induit la formation de nanoparticules moins bien définies et de taille inférieure (centrée sur un diamètre de 3,9 nm) de forme plutôt sphérique. Ce résultat illustre bien l'action de l'acide oléique sur la croissance des nanoparticules : ici la nucléation est privilégiée par rapport à la croissance.

- ratio **2/1,5** : (*Echantillon II-7*) l'augmentation de la concentration en acide oléique par rapport aux conditions de référence induit la formation de nanoparticules plus grosses (19,7 nm) et avec une forme bien définie. Dans ce cas la croissance est favorisée par rapport à la nucléation. Cependant le ratio longueur/ largeur reste similaire à celui obtenu dans les conditions de référence.

- ratio **1/2** : (*Echantillon II-8*) l'inversion du ratio HDA/acide oléique favorise considérablement la croissance avec l'obtention de nano-objets très gros (autour de 50 à 80 nm). Cependant, au lieu d'observer de gros parallélépipèdes, il y a la formation de parallélépipèdes de parallélépipèdes. Il ne s'agit pas d'agglomération de cubes, mais bien d'un nano-objet qui croît dans les trois directions de l'espace.

- ratio **1,5/1,5** : (*Echantillon II-9*) avec l'utilisation d'une quantité d'hexadécylamine équivalente à celle de l'acide oléique on obtient des nanoparticules bien définies, anisotropes et légèrement plus grosses que dans les conditions de référence, mais avec une polydispersité en forme et en taille plus élevée. (longueur moyenne de 10,4 nm, largeur moyenne de 10 nm).

- ratio **4/2** : (*Echantillon II-10*) en doublant la quantité de ligand par rapport au fer, on obtient des nanoparticules beaucoup plus grosses, ressemblant énormément au cas où la synthèse a lieu dans un milieu riche en acide oléique.

En conclusion, on observe qu'augmenter la quantité d'acide oléique permet d'obtenir des nanoparticules plus grosses et plus facettées. Lorsque les réactifs sont mis en contact dans la bouteille Fisher-Porter en boîte à gants, la solution passe rapidement du vert (couleur du précurseur de fer) à une couleur marron puis noire. Ainsi, avant même d'avoir démarré le chauffage du milieu réactionnel des réactions ont lieu entre le précurseur de fer, l'acide et l'amine, donnant lieu, entre autres à la formation de carboxylates et d'amidures de fer. On suppose que les nouveaux complexes amidures de fer formés vont se décomposer sous l'effet de la chaleur pour donner lieu à l'étape de nucléation et ensuite, les carboxylates de fer ayant une cinétique de décomposition plus lente, vont alimenter progressivement l'étape de croissance.

Ce résultat est tout à fait concordant avec les travaux de L-M. Lacroix *et al*¹⁵ sur la synthèse de nanoparticules de fer (0) dans un mélange d'AP et d'HDA.¹⁵ Pour expliquer ce phénomène, les auteurs formulent l'hypothèse que la croissance des nanoparticules cubiques de fer a lieu dans une superstructure organique où la croissance des facettes [100] est favorisée dans un milieu riche en acide (voir chapitre 1). Concernant l'influence de la concentration en acide carboxylique, ils observent une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules en fonction de l'augmentation de la concentration en acide palmitique et montrent qu'un milieu

plus riche en acide carboxylique favorise la croissance des nanoparticules tandis qu'un milieu riche en amine favorise la nucléation et la coalescence.

Il a été montré par ailleurs dans la thèse de F. Dumestre concernant le système AO/HDA que si l'on réalise ce type de synthèse sans hexadécylamine, il n'est pas possible d'obtenir des nanoparticules et dans le cas de l'hexadécylamine seule, des nanoparticules de fer, de forme non contrôlée et non facettées sont obtenues.

Ainsi ici dans le cas extrême où la concentration en acide est très élevée, cela ne permet pas d'obtenir des parallélépipèdes plus gros ou d'augmenter le ratio longueur/largeur, mais cela favorise la formation de parallélépipèdes de parallélépipèdes (surcroissance lente), comme si chacune des faces d'un parallélépipède avait subi de la croissance.

De plus, le dernier échantillon (Echantillon II-10) montre que l'augmentation de la quantité de ligand par rapport au fer, tout en gardant le même ratio entre l'acide et l'amine, favorise la formation de nanoparticules beaucoup plus grosses : ainsi la totalité du fer ajouté dans la synthèse se retrouve sur le barreau aimanté en fin de synthèse.

Influence de l'eau :

L'acide oléique et l'acide palmitique utilisés lors des synthèses décrites ci-dessus n'ont pas été préparés de la même façon : l'acide palmitique, solide à température ambiante, est séché en présence de P_2O_5 avant d'être introduit en boîte à gants tandis que l'acide oléique, liquide à température ambiante est rentré directement en boîte à gants sans purification préalable (pureté indiquée >99%). Nous nous sommes donc posé la question de la quantité résiduelle d'eau éventuellement piégée dans cet acide. Ce taux d'eau a été mesuré par la méthode de Karl Fisher, il est d'environ 1000 ppm. Afin de savoir si l'eau introduite dans les réactions avec l'acide oléique a un effet sur la forme des nanoparticules, deux tests sont effectués. Le premier consiste à sécher l'acide oléique sur tamis moléculaire 3Å de façon à abaisser le taux d'eau résiduelle à moins de 25 ppm (Echantillon II-11). Le deuxième consiste à ajouter de l'eau en quantité contrôlée lors d'une synthèse avec l'acide palmitique (Echantillon II-12).

Dans le cas de la synthèse avec l'acide oléique séché par nos soins (figure 35.a), la morphologie des nanoparticules n'est plus aussi régulière. On peut observer un ratio de cubes/parallélépipèdes un peu plus élevé. Dans le cas de l'acide palmitique humide, une majorité de cubes est toujours obtenue, mais la présence d'eau induit une forte polydispersité en taille et en forme (figure 35.b).

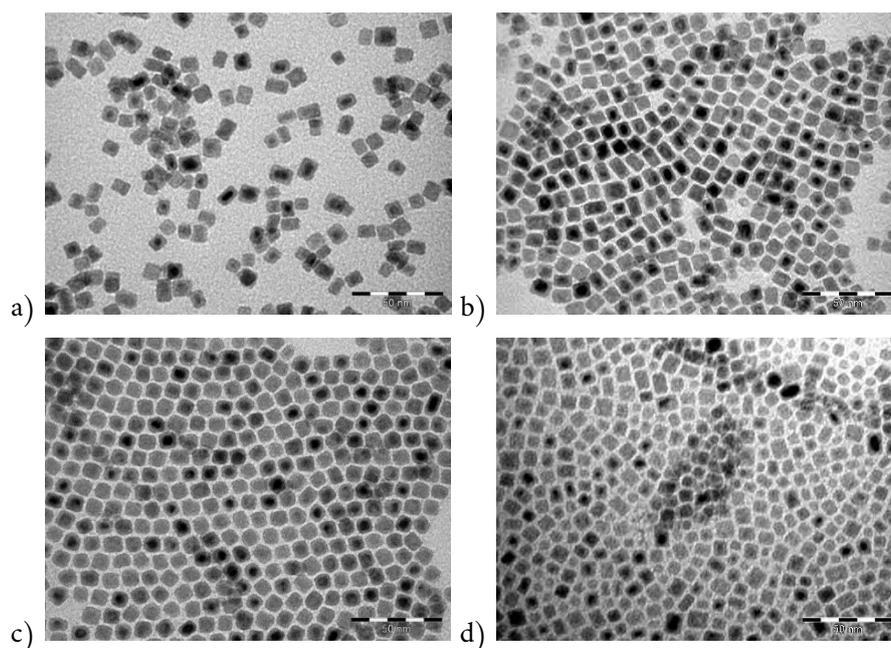


Figure 35 : Image MET de nanoparticules de fer synthétisées via a) l'acide oléique sec (*Echantillon II-11*) ; b) l'acide oléique à 1000ppm d'eau (*Echantillon II-5*) ; c) l'acide palmitique sec (*Echantillon II-4*) ; d) l'acide palmitique humide (*Echantillon II-12*). Barre d'échelle 50 nm.

Les deux tests effectués montrent que la présence d'eau dans l'état initial a un effet sur la forme des nanoparticules. Pourtant, même si tous les réactifs sont complètement secs, il y aura toujours de l'eau résiduelle dans le milieu, issue de la condensation entre l'acide oléique et l'hexadécylamine pour former l'amide observé dans la poudre finale. Ce qui fait la différence c'est la présence d'eau au temps $t = 0$ qui permettrait la formation des superstructures organiques préliminaires. Dans leurs travaux, le groupe de Chen *et al*¹⁷ affirme que cette présence d'eau a une influence sur les superstructures organiques qui se forment lors de mélanges d'acides et d'amines (d'acide oléique et d'oleylamine dans leur cas), et notamment sur leur stabilisation. L'équipe de Wu *et al*.¹⁶ a, quant à elle, ajouté volontairement de l'eau dans une réaction de synthèse de nanoparticules dans des conditions similaires, pour mieux comprendre les conséquences de la présence d'eau mais cela n'a pas modifié la taille des nanocristaux formés. Dans notre cas, la présence d'eau fait partie des facteurs inducteurs d'anisotropie, mais ne permet pas à elle seule de rendre compte des résultats observés.

Augmentation du temps de réaction :

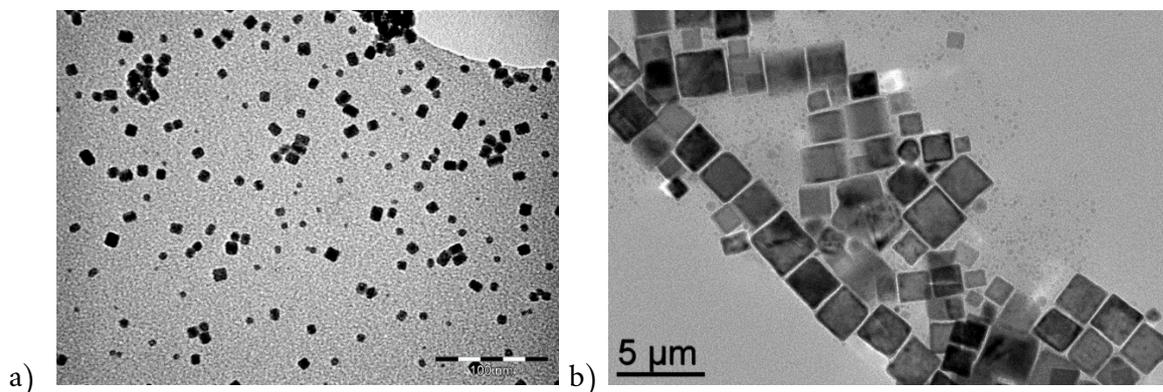


Figure 36 : Image MET d'une synthèse de nanoparticules via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ OA avec un temps de chauffage a) de 72 h (barre d'échelle 100 nm) et b) de 96 h. (respectivement *Echantillon II-13* et *Echantillon II-14*)

Un autre paramètre est la durée de réaction à 150 °C, en reprenant les conditions expérimentales pour le système $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ OA. Lorsque l'on passe de 48h à 72 h, l'aspect global des nanoparticules ne semble pas très impacté (forme de pavés), et seule leur taille semble légèrement plus élevée (figure 36.a) (*Echantillon II-13*). Cependant, lorsque le temps de réaction à 150 °C est prolongé jusqu'à 96 h on observe la formation de nanoparticules beaucoup plus grosses, de l'ordre de 2,5 μm *a priori* de forme cubique qui ne sont plus parallélépipédiques (figure 36.b) (*Echantillon II-14*). Cela montre que la maturation du système se poursuit, et peut permettre d'obtenir des objets de grande dimension mais au détriment de l'anisotropie.

Influence du temps d'attente avant le chauffage :

Nous observons un changement de couleur, dès la mise en contact des réactifs en boîte à gants à température ambiante, celle-ci passant du vert au marron, puis au noir. Cela montre que même à température ambiante, le milieu de synthèse évolue. Le temps qui s'écoule avant le chauffage de la solution peut avoir son importance sur la quantité des espèces préliminaires formées. Afin de tester son influence, la synthèse a été reproduite plusieurs fois en modifiant le temps d'avant chauffage.

Sans l'étape d'agitation sous pression statique de dihydrogène à température ambiante la formation de parallélépipèdes n'est pas observée (*Echantillon II-15*). En lieu et place, nous avons obtenu un mélange de cubes (forme majoritaire) et de sphères. Cependant, le fait de rajouter cette étape à la synthèse en présence l'acide palmitique n'induit pas d'anisotropie

(Echantillon II-16). A l'inverse, l'augmentation du temps de pause sous pression statique de dihydrogène de 20 minutes à 40 minutes avant le chauffage de la bouteille Fisher Porter ne modifie pas de façon significative la morphologie des nanoparticules (Echantillon II-17). (figure 37).

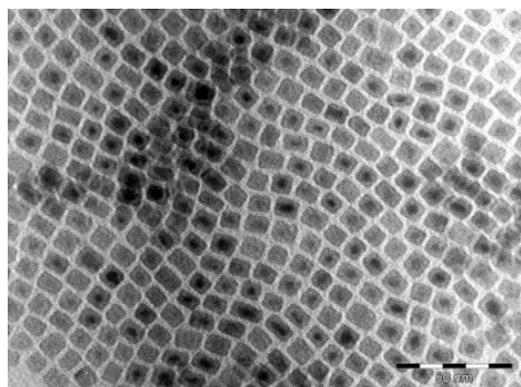


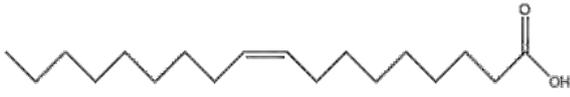
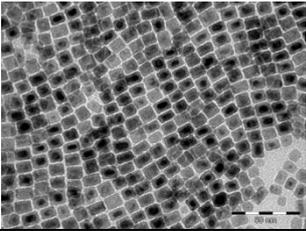
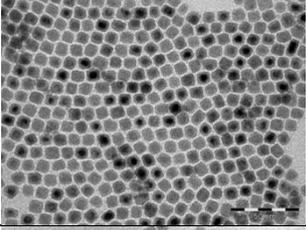
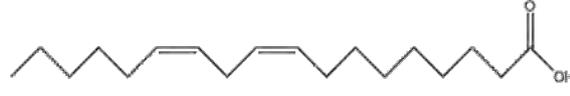
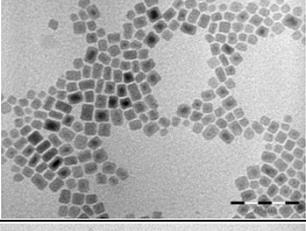
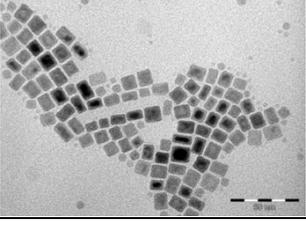
Figure 37 : Image MET de nanoparticules de fer zéro synthétisées via $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ OA avec 40 minutes d'agitation à température ambiante avant le chauffage. (Echantillon II-17)

Le temps d'attente avant le chauffage est donc une condition *sine qua non* pour induire l'anisotropie de forme. L'hypothèse de compréhension de ce phénomène est que pendant cette période d'attente une organisation intermoléculaire se forme via les ligands en présence et /ou les complexes intermédiaires formés *in situ*, pouvant servir de matrice molle. A priori 20mn suffisent à la mise en place de ces structures. Dans le cas de l'acide oléique, la chaîne carbonée présente moins de degrés de liberté compte tenu de la double liaison de configuration CIS, ce qui peut contribuer à rigidifier la matrice. Ceci pourrait induire une anisotropie dans les matrices en comparaison avec l'acide palmitique qui possède une chaîne carbonée saturée complètement linéaire. Dans tous les cas, la présence de cette double liaison est la différence principale entre ces deux acides, c'est pourquoi comprendre son comportement pendant la synthèse serait intéressant pour mieux saisir son impact sur l'induction d'anisotropie (l'autre différence correspondant à la longueur de la chaîne qui est légèrement plus longue dans le cas de l'acide oléique).

Changement de l'acide carboxylique :

D'autres acides carboxyliques, ayant des caractéristiques différentes, et donc des possibilités différentes d'auto-organisation en solution, ont été testés en suivant les mêmes conditions de synthèse que pour le système $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ OA (tableau 5) :

- Acide stéarique (acide octadécanoïque) : acide carboxylique avec une chaîne carbonée linéaire saturée de 18 carbones. Cet acide est similaire à l'acide oléique mais sans insaturation.
- Acide linoléique (acide octadéca -9(Z), 12(Z)- diénoïque): acide carboxylique avec une chaîne carbonée linéaire de 18 carbones possédant deux insaturations CIS. Cet acide est similaire à l'acide oléique mais avec une insaturation CIS supplémentaire.
- Acide élaïdique (acide octadéc-9(E)-énoïque): acide carboxylique avec une chaîne carbonée linéaire de 18 carbones possédant une insaturation TRANS. Il s'agit de l'isomère de l'acide oléique.
- Acide undéc-10-énoïque (acide undécylénique) : acide carboxylique possédant une chaîne carbonée linéaire de 11 carbones avec une insaturation en position terminale.
- L'acide adamantanoïque (acide 1-adamantane carboxylique) : acide carboxylique très encombré, ne possédant pas d'insaturation.

Echantillon	Acide carboxylique utilisé	
Echantillon II-5		
Echantillon II-4		
Echantillon II-18		
Echantillon II-19		

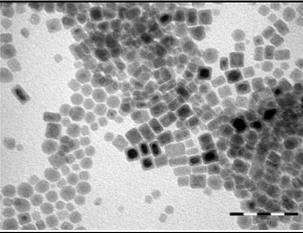
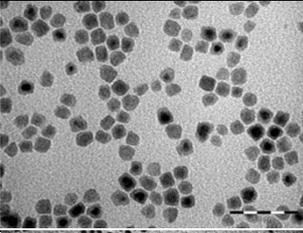
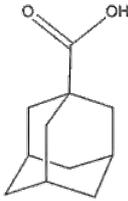
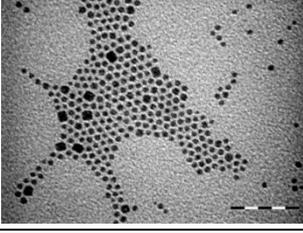
Echantillon II-20		
Echantillon II-21		
Echantillon II-22		

Tableau 5 : Images MET des échantillons II-5 : AO, II-4 : AP, II-18 : acide linoléique, II-19 : acide élaïdique, II-20 : acide undécylénique, II-21 : acide stéarique et II-22 : acide 1-adamantane carboxylique. Barre d'échelle 50 nm.

Cette étude confirme que la présence d'une insaturation dans la structure de l'acide carboxylique est nécessaire pour induire de l'anisotropie de forme. En effet, dans le cas des acides linoléique (*Echantillon II-18*), élaïdique (*Echantillon II-19*) et undécylénique (*Echantillon II-20*) une population de nanoparticules de forme allongée est toujours obtenue alors que dans le cas des acides stéarique (*Echantillon II-21*) et 1-adamantane carboxylique (*Echantillon II-22*) et palmitique (*Echantillon II-4*) seules des nanoparticules sphériques ou cubiques plus ou moins régulières sont obtenues. Dans le cas particulier de l'acide 1-adamantane carboxylique, très encombré, (*Echantillon II-22*) la formation de petites nanoparticules est privilégiée. Cet acide est déjà connu pour stabiliser les nanoparticules de petite taille.²⁴

Ici, seuls les acides carboxyliques solides à température ambiante (acide palmitique, acide élaïdique, acide 1-adamantane carboxylique et acide undécylénique) ont été séchés au préalable sinon, ils sont utilisés tels quels (acide linoléique et acide oléique). Cette étape de séchage peut limiter l'émergence de l'anisotropie comme vu précédemment. Cette étude confirme toutefois le rôle primordial d'une insaturation (C=C) pour l'émergence de formes anisotropes.

Influence d'un alcène simple dans le milieu de synthèse

Pour décorrélérer la fonction acide carboxylique de la fonction alcène, et ainsi contrôler la concentration de l'un indépendamment de l'autre, nous avons ajouté un alcène lors de la synthèse de nanoparticules en présence d'acide palmitique et hexadécylamine. L'alcène choisi est le norbornène (figure 38) car il s'agit d'un alcène fréquemment utilisé dans l'équipe de par l'accessibilité et la réactivité de sa double liaison, notamment pour déterminer la concentration d'hydrures de surface.



Figure 38 : Formule topologique du norbornène

Pour ce premier test, la quantité de norbornène introduite a été choisie de sorte que l'on ait une concentration en liaison insaturée identique à la synthèse dans l'acide oléique. L'analyse GC-MS du surnageant filtré sur silice après la synthèse montre que le norbornène introduit est complètement hydrogéné en norbornane.⁷

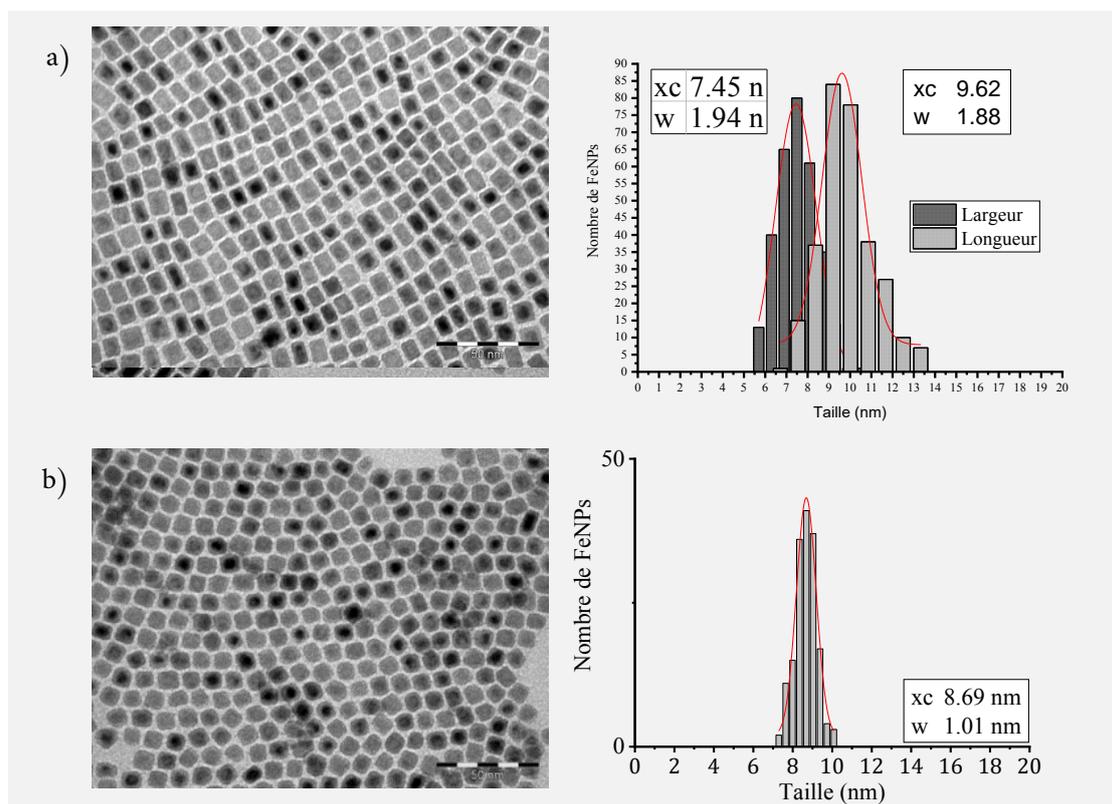


Figure 39 : a) image MET de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ PA/ norbornène (*Echantillon II-23*) et distribution en taille ; b) image MET de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ PA (*Echantillon II-4*) et distribution en taille. (barre d'échelle : 50 nm)

En présence de norbornène on voit distinctement que les nanoparticules obtenues sont anisotropes (figure 39. a) en comparaison avec la même synthèse sans norbornène (figure 39. b). La présence d'une insaturation est donc un point clé pour la formation de nanoparticules de fer anisotropes, et permet d'invalider l'hypothèse de contrôle d'anisotropie via la formation de superstructures auto-organisées dans le milieu de synthèse, sans que l'on puisse expliquer à ce stade pourquoi les autres acides insaturés ne permettent pas un aussi bon contrôle que l'acide oléique. La réaction étant ici conduite en milieu strictement anhydre, le rôle de l'eau apparaît également comme secondaire dans l'induction de l'anisotropie.

Cette synthèse a été reproduite avec une quantité de norbornène plus élevée. Voici le cas, figure 40.c, avec 5 équivalents de norbornène (*Echantillon II-24*). On observe une très grande majorité de nanoparticules sphériques, très monodisperses en taille (environ 8 nm) et en forme et quelques nanoparticules parallélépipédiques. Dans ce cas là également, l'analyse GC-MS montre qu'à la fin de la synthèse la totalité du norbornène est hydrogéné.

La synthèse a également été reproduite avec une quantité de norbornène plus faible (0,5 eq.) et dans ce cas-là on observe un ratio pavé/cubes plus petit que pour un équivalent de norbornène (*Echantillon II-25*, figure 40.a).

L'augmentation ou la diminution de la quantité de norbornène et donc de la concentration d'insaturation dans le milieu de synthèse n'a pas permis d'obtenir des nanoparticules avec un ratio longueur/largeur plus élevé (figure 40). A ce stade, le ratio idéal acide/insaturation est donc de 1/1 (*Echantillon II-23*, figures 39.a et 40.b) et il correspond à celui fournit par l'acide oléique qui possède une insaturation. Cette observation permet, *a posteriori*, de comprendre pourquoi l'acide linoléique ne permettait pas d'obtenir une forte proportion de bâtonnets.

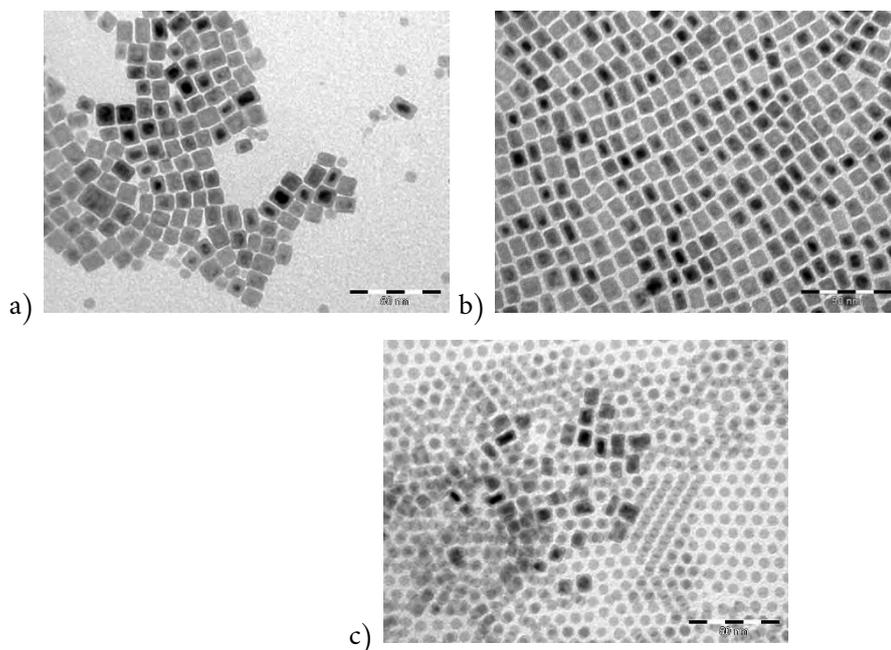


Figure 40 : images MET de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ / HDA/ PA/ Norbornène avec une quantité de liaisons insaturées introduites de a) 0,5 eq. ; b) 1 eq. et c) 5 eq. (Respectivement *Echantillon II-25*, *Echantillon II-23* et *Echantillon II-24*) (barre d'échelle : 50 nm)

Partie 3: Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent à partir du complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$

L'objectif est de déterminer le rôle potentiel du dérivé silylé dans la stabilisation, et la chimie de surface des nanoparticules de fer(0) synthétisées dans la partie II de ce chapitre en remplaçant le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ par le complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$. Celui-ci se réduit plus facilement sous pression de H_2 que son homologue silylé, mais nous avons tout de même travaillé à 150°C pour qu'une comparaison directe avec les résultats obtenus à partir du dérivé silylé soit possible.

Afin d'avoir une surface la plus propre possible pour faciliter l'incorporation de l'azote dans le fer, la mise au point d'un complexe de fer possédant des ligands moins coordinants et permettant de s'affranchir de la formation de NH_4Cl a été un des moteurs de cette étude.

I. Synthèse de nanoparticules sans ligand ajouté

Lors de la décomposition du complexe de fer (II) $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ dans le mésitylène à 150°C pendant 48h sous dihydrogène (reproduction des conditions de synthèse de l'*Echantillon II-1*, figure 41), on obtient une solution limpide et incolore et un dépôt noir sur le barreau aimanté (*Echantillon II-26*).

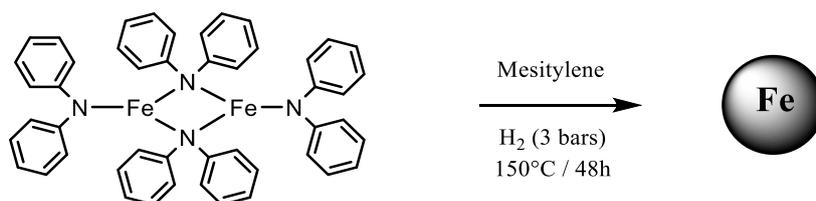


Figure 41 : Décomposition du précurseur de fer (II) $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ sous pression de dihydrogène en absence de ligand supplémentaire

L'analyse ICP montre que cette poudre est constituée de fer à 95%, ce qui en première analyse confirme l'interaction faible des sous-produits de la réaction avec la surface. N'étant redispersable dans aucun solvant, la poudre a été observée par MEB (figure 42). Des nanoparticules d'une dizaine de nanomètres distinguables les unes des autres mais fortement

agglomérées sont observées. Ce résultat est très différent de celui obtenu avec le précurseur $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ avec lequel l'on obtient des nanoparticules beaucoup plus petites (taille inférieure à 2 nm) et très stables en solution.

La diphénylamine et ses dérivés hydrogénés sont donc en première approche moins coordinants que l'hexaméthylidisilazane à la surface du fer. Cependant, ce résultat expérimental ne coïncide pas aux modélisations théoriques réalisées par le Pr. Romuald Poteau (annexe 1). En effet, en simulant la stabilisation de petits clusters de fer par différentes amines, la diphénylamine s'est avérée être un meilleur stabilisant que l'hexaméthylidisilazane. Ainsi, seule la cinétique de réaction peut expliquer ce comportement.

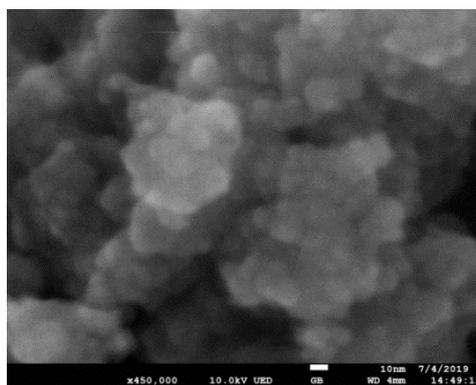


Figure 42 : Image SEM des nanoparticules synthétisées par décomposition du complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ dans le mésitylène sous dihydrogène (barre d'échelle : 10 nm). *Echantillon II-26*

Le surnageant de synthèse (*Echantillon II-26S*) a été étudié en GC-MS. On observe trois pics attribués à la diphénylamine, la dicyclohexylamine et la cyclohexylphénylamine. On observe donc une hydrogénation partielle des ligands du complexe de départ (figure 43). Les nanoparticules de fer ont déjà été utilisées en catalyse pour la réduction d'alcènes, avec de très bons résultats observés dans le cas du cyclohexène et cyclopentène, mais jamais à notre connaissance pour la réduction de noyaux aromatiques et seulement pour des objets de très petite taille (environ 2 nm).⁷ Nos résultats (hydrogénation partielle du ligand) sont donc en accord avec une activité catalytique décroissante lorsque la taille des NPs augmente. Les germes seraient donc très actifs au moment de leur formation puis au fur et à mesure de leur croissance leur activité catalytique diminuerait. Ce qui expliquerait pourquoi nous observons une hydrogénation partielle des ligands : le temps de présence des germes de petite taille serait trop court.

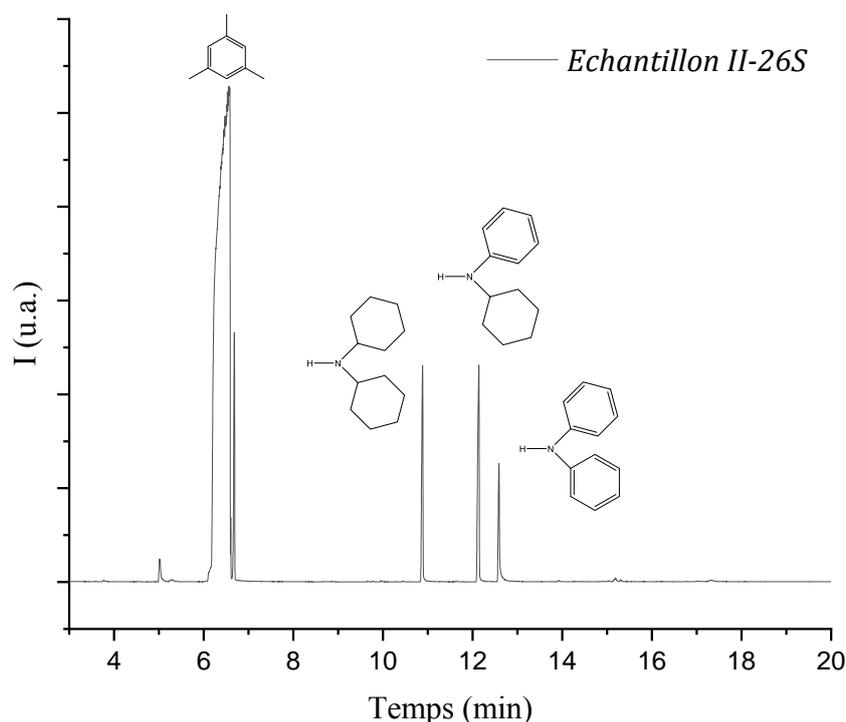


Figure 43 : Analyse GC-MS du surnageant de synthèse des nanoparticules synthétisées par décomposition du complexe $\{Fe[NPh_2]_2\}_2$ dans le mésitylène sous dihydrogène. *Echantillon II-26S*

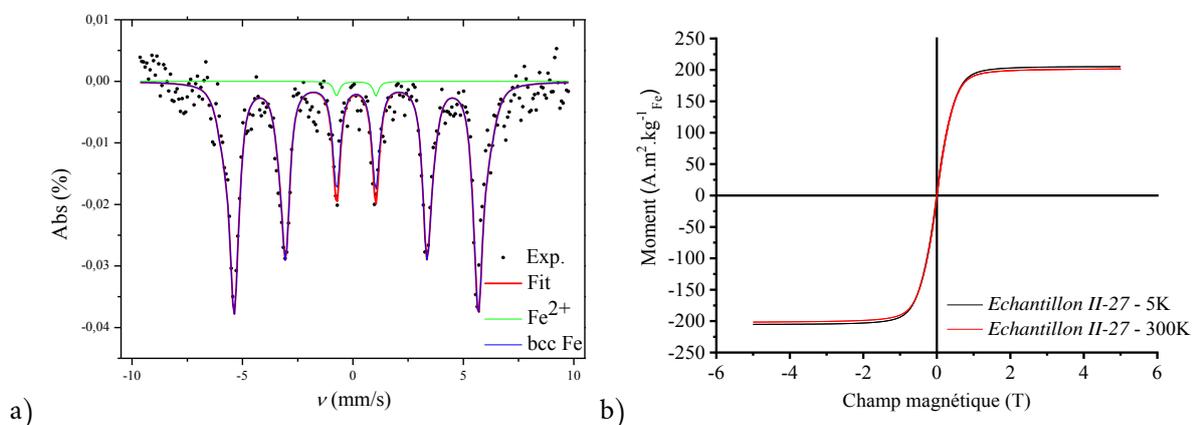


Figure 44 : Analyses des nanoparticules synthétisées par décomposition du complexe $\{Fe[NPh_2]_2\}_2$ dans le mésitylène sous dihydrogène : a) spectroscopie Mössbauer ; b) cycles d'hystérésis à 5 K et 300 K. *Echantillon II-26*

L'analyse Mössbauer décrit un sextuplet concordant avec la présence de nanoparticules métalliques et l'analyse magnétique quant à elle décrit un cycle d'hystérésis atteignant une aimantation à saturation de $217 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{Fe}^{-1}$ à 2,5 K (figure 44). Cette nouvelle méthode de synthèse mise au point pendant cette thèse permet donc d'obtenir des nanoparticules métalliques d'une dizaine de nanomètres, avec une aimantation à saturation quasiment

identique à celle du fer massif ($220 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$). De plus, la surface des nanoparticules étant moins encombrée (quantité de ligands résiduelle plus faible), ce matériau est intéressant pour la nitruration car il permettra une interaction plus efficace avec la source d'azote. Cependant, l'agglomération des nanoparticules pourrait empêcher une nitruration en profondeur.

Cette synthèse a également été reproduite dans l'anisole (*Echantillon II-27*), et le résultat obtenu est très similaire : à la fin de la synthèse, les nanoparticules sont concentrées sur le barreau et sont très difficiles à disperser (figure 45.a). L'analyse structurale (figure 45.b) et l'analyse magnétique (figure 46.b) décrivent un comportement typique de grosses nanoparticules de α -Fe, et le surnageant est composé des mêmes sous-produits de réaction : de la diphénylamine et ses dérivés hydrogénés (figure 46.a). Ce résultat diffère encore de celui obtenu avec le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$. De petites nanoparticules de structure β -Mn (taille $<2 \text{ nm}$), avec une valeur de l'aimantation à saturation supérieure à celle du fer massif étaient observées, lors de sa décomposition dans l'anisole. Les objets obtenus selon l'un et l'autre précurseur de fer étant encore morphologiquement et structuralement différents, il n'est pas étonnant que les propriétés magnétiques divergent.

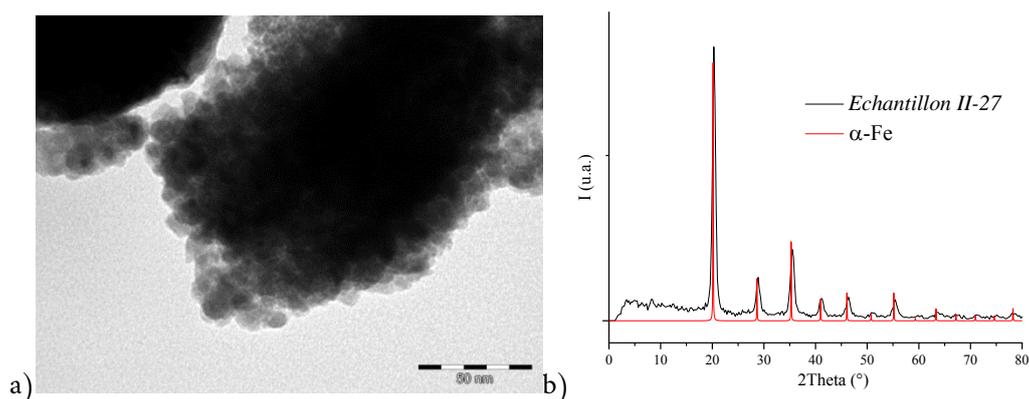


Figure 45 : a) Image MET (barre d'échelle = 50 nm) et b) analyse structurale de l'*Echantillon II-27*

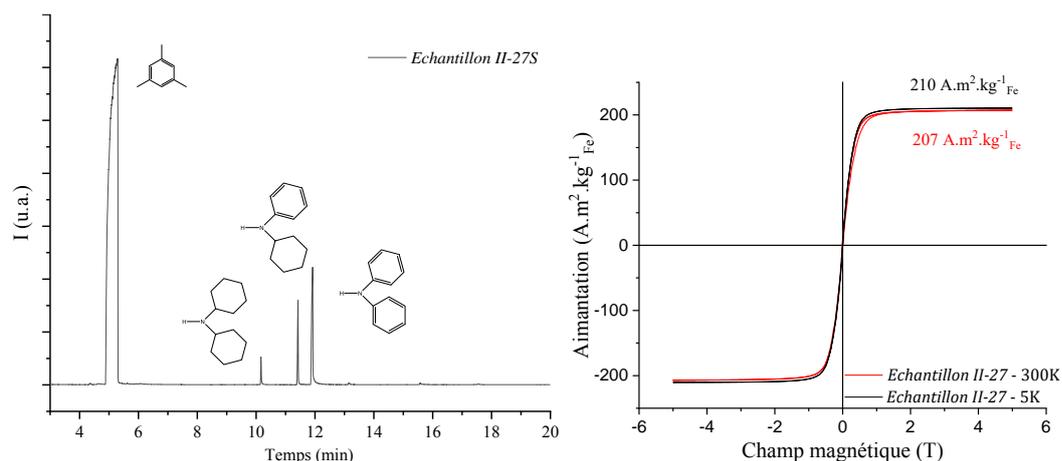


Figure 46 : Analyse GC-MS du surnageant de synthèse (à gauche) et cycles d'hystérésis à 300 K et 5 K (à droite) de l'Echantillon II-27

II. Synthèse de nanoparticules en présence de l'HMDS

Une synthèse a été faite en utilisant le complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ avec deux équivalents d'hexaméthylsilazane (Echantillon II-28). Les observations par microscopie électronique mettent en évidence formation de nanoparticules bien définies et bien stabilisées en forme de grains de riz d'une longueur moyenne de 3,2 nm (figure 47).

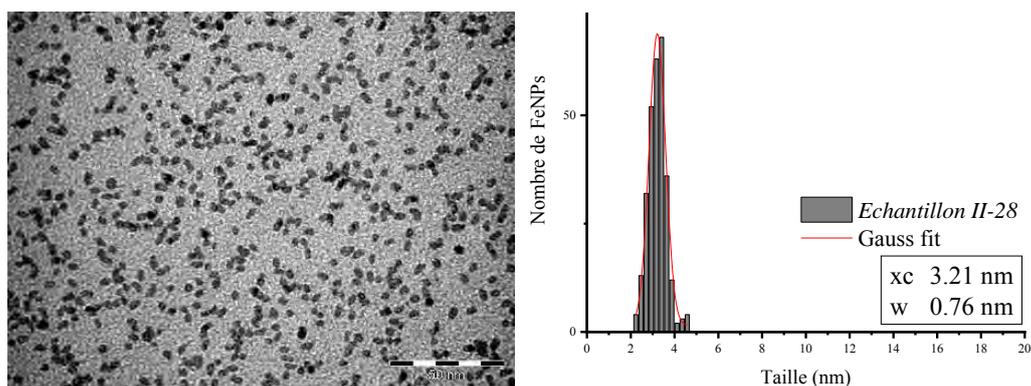


Figure 47 : image MET de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ / HMDS, barre d'échelle 50 nm, et distribution en taille correspondante. Echantillon II-28

Cette expérience montre le rôle stabilisant de l'hexaméthylsilazane. En effet, contrairement à la décomposition du précurseur $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ seul, on obtient une solution colloïdale noire opaque à la fin de la réaction. Dans ce cas-là, l'analyse par GC-MS du surnageant de synthèse, préalablement filtré sur silice, montre qu'il n'y a que deux sous-produits de réaction présents :

l'hexamethyldisilazane et la dicyclohexylamine. Ces résultats obtenus pour l'*Echantillon II-28* (nanoparticules de fer beaucoup plus petites et hydrogénation totale de la diphenylamine en comparaison avec l'*Echantillon II-26*), confortent l'hypothèse de l'effet de la taille sur les propriétés catalytiques des nanoparticules car l'hydrogénation totale de la diphenylamine est observée.

Les nanoparticules sont caractérisées par une aimantation à saturation de $212 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ à 5 K, champ coercitif de 20 mT et une structure cristalline cc (figure 48). Ces propriétés magnétiques et structurales concordent avec la présence de nanoparticules métalliques.

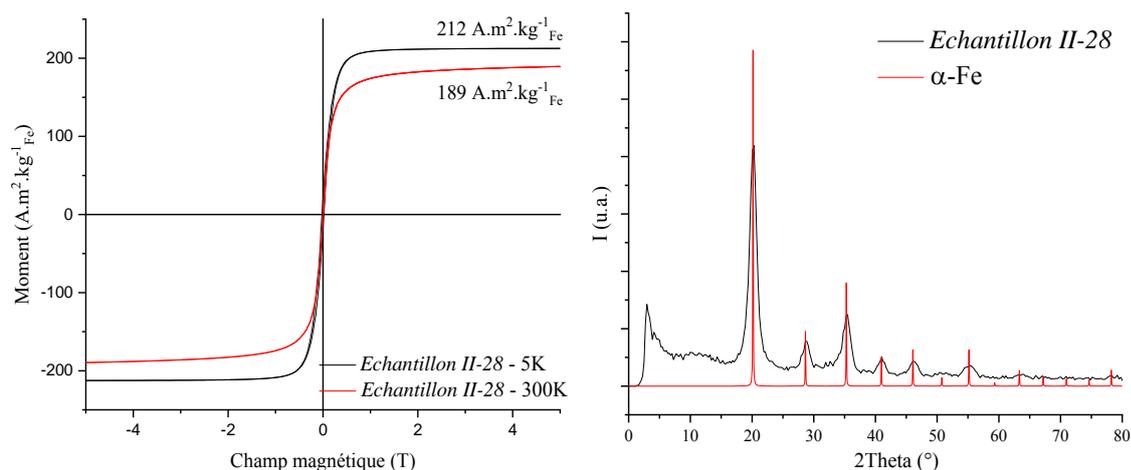
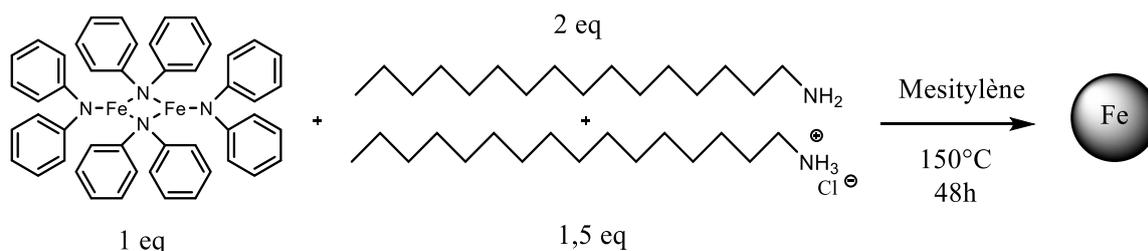


Figure 48 : Cycles d'hystérésis à 300 K et 5 K (à gauche) et structurale (à droite) de l'*Echantillon II-28*

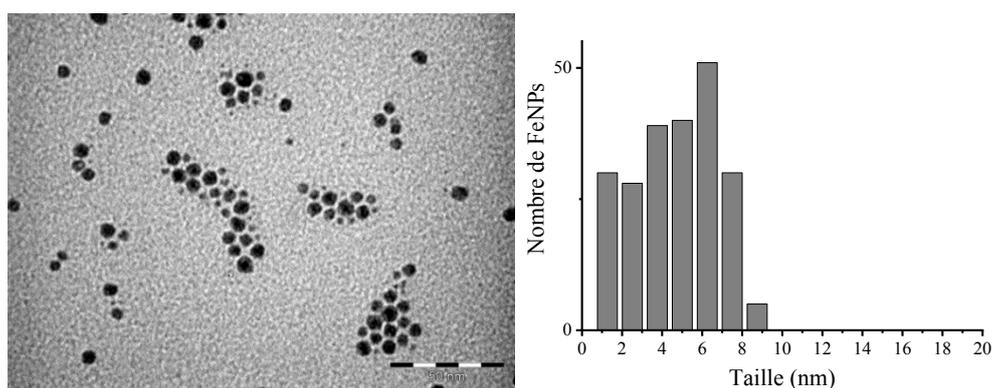
Ces résultats suggèrent que le complexe $\{\text{Fe}_2(\text{NPh}_2)_3\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ que nous avons synthétisé dans le chapitre II (*cf* figure 3, Ch. II) pourrait être un précurseur intéressant pour la synthèse de nanoparticules.

III. Synthèse de nanoparticules avec le mélange HDA.HCl/HDA

Ce second précurseur de fer a été testé pour la première fois dans la synthèse de nanoparticules en présence du mélange HDA/HDA.HCl (figure 49). Le point intéressant que nous souhaitons souligner est le changement de ligands $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ en $-\text{NPh}_2$ qui permettrait d'éviter la formation de NH_4Cl , formé lors de la réaction entre le chlorure d'ammonium de l'hexadécylamine et l'hexamethyldisilazane. (figure 14)

Figure 49 : Schéma réactionnel de la synthèse de FeNPs via $\{Fe[NPh_2]_2\}_2/HDA/HDA.HCl$

Après la synthèse, une solution noire opaque est obtenue. Un aimant est placé pendant plusieurs heures sur la bouteille Fisher-Porter pour séparer les nanoparticules du surnageant. Cependant assez peu de nanoparticules sont récupérées (la synthèse a été effectuée avec peu de précurseur de départ), et seule une grille MET a pu être réalisée (*Echantillon II-29*). Les nanoparticules obtenues sont sphériques mais assez polydisperses en taille, allant de 2 à 8 nm. (figure 50) Dans le surnageant de la synthèse (figure 51), on peut apercevoir quelques petites nanoparticules. Le fond de la grille est très sombre comme si la décomposition du complexe n'était pas totale.

Figure 50 : Image MET des nanoparticules après lavages synthétisées via $\{Fe[NPh_2]_2\}_2/HDA/HDA.HCl$, barre d'échelle 50 nm, et distribution en taille. *Echantillon II-29*

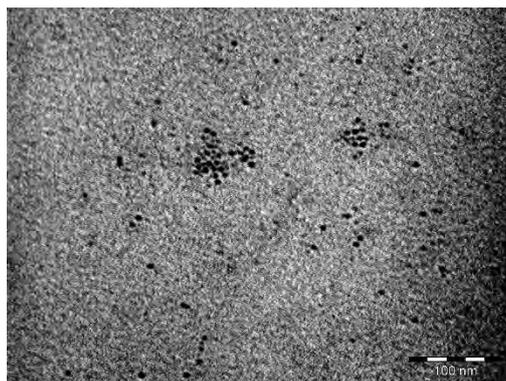


Figure 51 : Image MET du surnageant de la synthèse de nanoparticules *via* $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$, barre d'échelle 50 nm. *Echantillon II-29*

L'analyse par spectroscopie infra-rouge de la poudre montre les signaux caractéristiques de la diphénylamine et de l'hexadécylamine, dont notamment les bandes de vibrations N-H entre 3100 et 3400 cm^{-1} , les déformations dans le plan des CH_2 de la chaîne carbonée de la HDA à 1465 cm^{-1} et les déformations dans le plan des C-H des cycles aromatiques de la diphénylamine à 741 et 687 cm^{-1} . (figure 52) L'absence de HDA.HCl suggère la formation de complexes de chlorure de fer, ce qui pourrait expliquer l'aspect des grilles de MET et le faible rendement en NPs. Ceci est confirmé par l'observation par analyse WAXS de liaisons Fe-Cl dans le résidu solide obtenu par évaporation à sec du surnageant de synthèse.

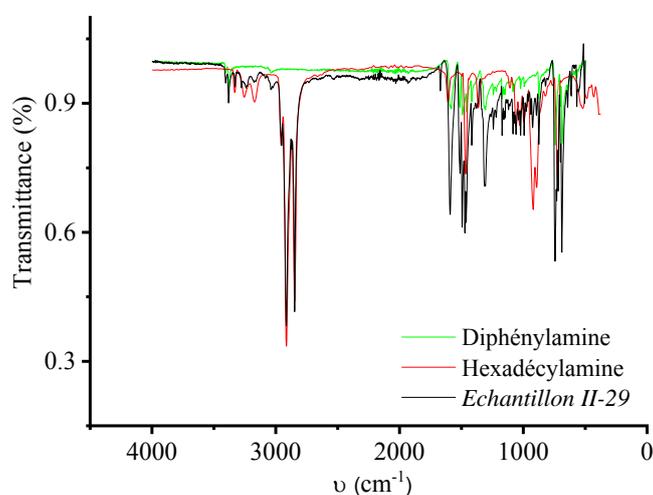


Figure 52 : Spectre Infra-rouge des nanoparticules de fer après lavages synthétisées *via* $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$ en comparaison aux spectres de la HDA et diphénylamine. *Echantillon II-*

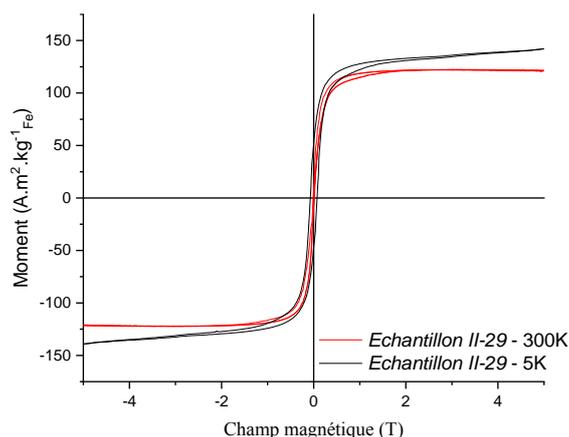


Figure 53 : Cycles d'hystérésis à 5 K et 300 K des nanoparticules synthétisées avec le complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ et un mélange HDA/HDA.HCl Echantillon II-29

Les mesures d'aimantation effectuées sur l'échantillon à 5 K sous un champ variant de -5 T à +5 T décrivent un cycle d'hystérésis qui ne sature pas mais qui est centré. L'aimantation à 5 T et 5 K est fortement diminuée par rapport à la valeur du fer massif ($142 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$). Ces caractéristiques montrent que l'échantillon présente une partie de matière moléculaire, probablement des complexes de chlorures de fer (figure 53).

IV. Synthèse de nanoparticules avec le mélange Acide Carboxylique/HDA

La synthèse de nanoparticules dans un mélange d'acide carboxylique et d'hexadécylamine a été réalisée avec le complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ (Echantillon II-30). En prenant l'acide oléique comme acide carboxylique et les ratios des conditions de référence, on obtient une solution noire opaque. Peu de nanoparticules peuvent être collectées magnétiquement. Des analyses en MET des nanoparticules récupérées (figure 54.a) et du surnageant ont été effectuées. (figure 54.b).

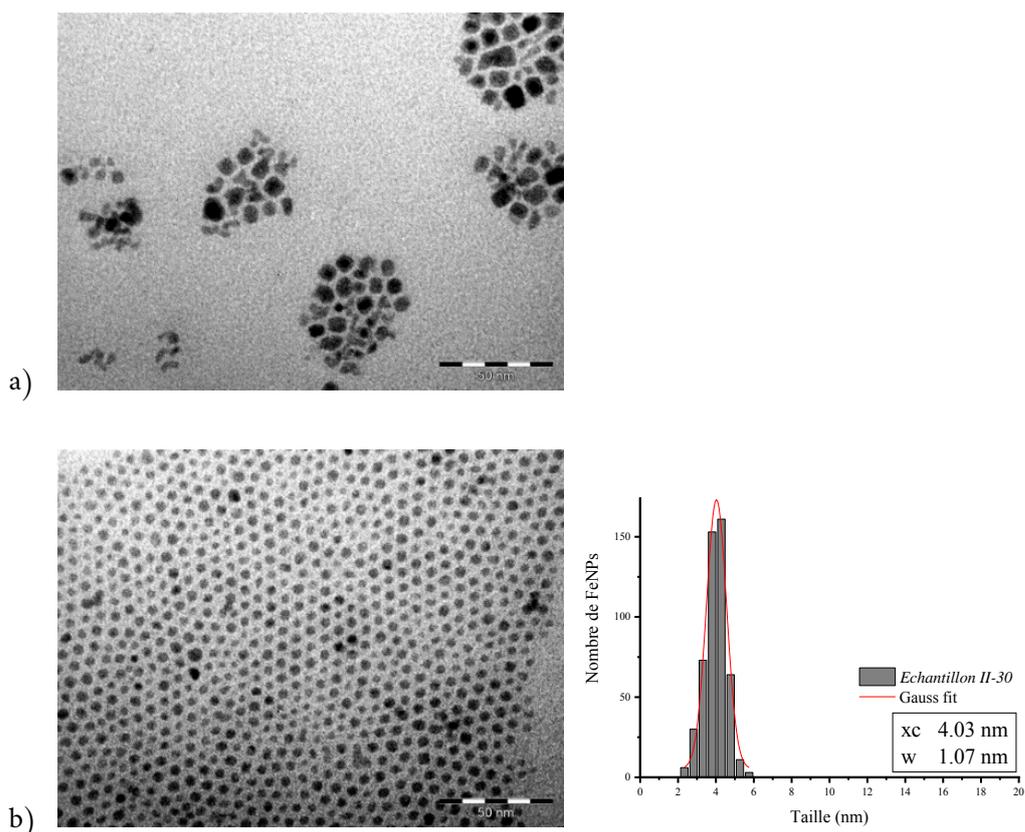


Figure 54 : images MET de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ / HDA/ OA suivant le ratio des conditions de référence a) recueillies sur le barreau b) restantes en solution dans le surnageant et distribution en taille correspondante. *Echantillon II-30*

Les nanoparticules attirées par l'aimant sont très polydisperses en forme et en taille (mélange de quelques nanoparticules cubiques et de nanoparticules en forme de ver) alors que le surnageant, qui contient à la quasi-totalité du fer, contient principalement des nanoparticules sphériques d'un diamètre d'environ 4 nm, trop petites pour être attirées par l'aimant et amorphes d'après l'analyse WAXS. On observe donc qu'en changeant le précurseur de fer tout en utilisant les mêmes conditions de réaction, la forme des nanoparticules obtenues est très différente. En effet, dans le cas du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et avec un mélange d'hexadécylamine et d'acide oléique dans les mêmes proportions, on obtenait des parallélépipèdes (*Echantillon II-5*). Pour comprendre les facteurs jouant sur l'anisotropie il faudrait pouvoir suivre *in situ* la formation des nanoparticules avec un outil d'analyse permettant de connaître la formation des complexes intermédiaires formés du tout début de la réaction (avant le chauffage) jusqu'à la fin. Lorsque que l'on compare l'aspect de la solution avant le chauffage selon le précurseur utilisé on se rend en effet compte que les auto organisations organiques qui se forment avant le chauffage sont sûrement assez différentes : dans le cas du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ la solution est noire opaque que dans le cas de $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ la solution est marron limpide. Les ligands coordonnés au centre métallique influent considérablement sur la formation des espèces chimiques intermédiaires et donc sur la nature du milieu de croissance du germe, ce qui va directement impacter sur sa forme, ce qui

peut introduire ou non de l'anisotropie. De plus, nous avons vu dans le premier chapitre qu'une production lente d'atomes permettait d'induire de l'anisotropie. Dans le cas du complexe $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ la cinétique de formation des premiers germes est beaucoup plus rapide qu'avec le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, étant donné qu'au bout de seulement 2 heures de réaction, on peut observer un amas de poudre noire sur le barreau magnétique et une solution surnageante limpide et incolore. La cinétique n'est donc pas favorable à la formation d'anisotropie. Ceci permet de montrer que de nombreux facteurs régissent l'émergence d'anisotropie, et que la présence seule d'une insaturation ou d'eau sont des facteurs nécessaires mais non suffisants.

Conclusion

Ce chapitre décrit l'ensemble des synthèses de nanoparticules de fer réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) pendant cette thèse. Nous avons obtenu un panel de nanoparticules de diverses tailles, formes, compositions de surface, structures cristallines, propriétés magnétiques.

En conclusion, lors de la synthèse de nanoparticules avec le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ sans ajout de ligands en début de réaction, il y a formation de très petites particules. L'hexamethyldisilazane libéré pendant la décomposition du précurseur paraît être un bon stabilisant des nanoparticules, ce qui permet d'obtenir une solution colloïdale stable. L'ajout de ligands supplémentaires permet de jouer sur les phases de nucléation et de croissance des nanoparticules et permet d'obtenir des nanoparticules plus ou moins grosses. Selon le type de ligand utilisé, l'état de surface des nanoparticules synthétisées est alors sensiblement différent. Par exemple, dans le cas du mélange de ligands HDA/HDA.HCl, l'analyse IR et l'analyse WAXS permettent de montrer que le sous-produit de réaction NH_4Cl est présent dans la poudre ce qui n'est pas le cas pour un mélange acide carboxylique/HDA.

Un mélange d'acide carboxylique et d'amine permet de forcer une croissance des nanoparticules et, en modifiant les ratios de ces ligands, il est possible de moduler la forme des nanoparticules : sphères, cubes, parallélépipèdes ou surcroissances de parallélépipèdes. La formation de nanoparticules de fer de forme allongée étant très rarement observée dans la littérature, une étude plus approfondie sur le contrôle de forme a été réalisée, compte tenu de l'intérêt de l'anisotropie de forme pour le développement d'aimants permanents. Celle-ci a permis notamment de montrer que la présence d'une insaturation sur l'un des ligands de synthèse était un paramètre clé pour l'introduction d'anisotropie.

Lorsque l'on change de complexe de fer en utilisant le précurseur $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ sans ligands, on obtient d'assez grosses nanoparticules, avec une surface très propre. Les ligands du précurseur de fer (la diphénylamine) stabilisent très peu ou pas la surface des nanoparticules et ne régulent pas la croissance. Cependant, ce résultat expérimental ne coïncide pas avec les modélisations théoriques réalisées par le Pr. Romuald Poteau (annexe 1). En effet, en simulant la stabilisation de petits clusters de fer par différentes amines, la diphénylamine s'est avérée être un meilleur stabilisant que l'hexamethyldisilazane. Ainsi, seule la cinétique de réaction peut expliquer ce comportement. Il est tout de même possible de moduler cette croissance et de permettre une meilleure stabilisation des nanoparticules en solution par l'ajout de ligands supplémentaires (tel que l'hexamethyldisilazane ou le mélange de ligands HDA/AO).

Nous avons pu apporter des éléments de réponse par le titrage des hydrures de surface de deux lots de nanoparticules, synthétisés par la décomposition du précurseur

$\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ seul, présentant des propriétés magnétiques très différentes. Dans un cas la synthèse a été réalisée dans le mésitylène, avec une aimantation à saturation autour $203 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ et dans l'autre cas dans l'anisole, avec une aimantation à saturation beaucoup plus élevée de $249 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$. Il s'est avéré que dans le premier cas la concentration en hydrures de surface était 4 fois plus élevée. Ce résultat coïncide avec les résultats des calculs théoriques qui décrivent un moment magnétique total qui diminue lorsque le taux de couverture de la surface par les hydrures croît.

L'ensemble de ces synthèses nous permet d'accéder à un panel de nanoparticules de fer zérovalent avec des propriétés variées à tester pour l'étape de nitruration sous N_2 (chapitre 3) et sous NH_3 (chapitre 4).

Bibliographie

1. Margeat O, Respaud M, Amiens C, Lecante P, Chaudret B. Ultrafine metallic Fe nanoparticles: synthesis, structure and magnetism. *Beilstein J Nanotechnol.* 2010;1(1):108-118. doi:10.3762/bjnano.1.13
2. Olmstead MM, Power PP, Shoner SC. Three-coordinate iron complexes: x-ray structural characterization of the iron amide-bridged dimers $[\text{Fe}(\text{NR}_2)_2]_2$ (R = SiMe₃, C₆H₅) and the adduct $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$ and determination of the association energy of the monomer $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ in solution. *Inorg Chem.* 1991;30(11):2547-2551. doi:10.1021/ic00011a017
3. Power PP. Stable, Two-Coordinate, Open Shell (d₀–d₉) Transition Metal Complexes. *Comments Inorg Chem.* 1989;8(5):177-202. doi:10.1080/02603598908035794
4. Merrill WA, Stich TA, Brynda M, *et al.* Direct Spectroscopic Observation of Large Quenching of First-Order Orbital Angular Momentum with Bending in Monomeric, Two-Coordinate Fe(II) Primary Amido Complexes and the Profound Magnetic Effects of the Absence of Jahn– and Renner–Teller Distortions in Rigorously Linear Coordination. *J Am Chem Soc.* 2009;131(35):12693-12702. doi:10.1021/ja903439t
5. Lacroix L-M, Lachaize S, Falqui A, *et al.* Ultrasmall iron nanoparticles: Effect of size reduction on anisotropy and magnetization. *J Appl Phys.* 2008;103(7):07D521. doi:10.1063/1.2837625
6. Haim L, Robert F, Peres L, *et al.* Correlation between surface chemistry and magnetism in iron nanoparticles. *Publ Soumise.*
7. Kelsen V, Wendt B, Werkmeister S, Junge K, Beller M, Chaudret B. The use of ultrasmall iron(0) nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of unsaturated C–C bonds. *Chem Commun.* 2013;49(33):3416-3418. doi:10.1039/C3CC00152K
8. Margeat O, Dumestre F, Amiens C, Chaudret B, Lecante P, Respaud M. Synthesis of iron nanoparticles: Size effects, shape control and organisation. *Prog Solid State Chem.* 2005;33(2):71-79. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.002
9. Billas IML, Becker JA, Châtelain A, de Heer WA. Magnetic moments of iron clusters with 25 to 700 atoms and their dependence on temperature. *Phys Rev Lett.* 1993;71(24):4067-4070. doi:10.1103/PhysRevLett.71.4067
10. Meffre A, Lachaize S, Gatel C, Respaud M, Chaudret B. Use of long chain amine as a reducing agent for the synthesis of high quality monodisperse iron(0) nanoparticles. *J Mater Chem.* 2011;21(35):13464-13469. doi:10.1039/C1JM12127H
11. Garbi, K. Elaboration of Gold and Iron Nanoparticles for Biomedical Applications, Paul Sabatier, Toulouse, 2017.

12. Mathieu P, Coppel Y, Respaud M, *et al.* Silica Coated Iron/Iron Oxide Nanoparticles as a Nano-Platform for T2 Weighted Magnetic Resonance Imaging. *Molecules*. 2019;24(24):4629. doi:10.3390/molecules24244629
13. Bremm S, Meyer G. Reactivity of Ammonium Halides: Action of Ammonium Chloride and Bromide on Iron and Iron(III) Chloride and Bromide. *Z Für Anorg Allg Chem*. 2003;629(10):1875-1880. doi:10.1002/zaac.200300142
14. Dumestre F, Chaudret B, Amiens C, Renaud P, Fejes P. Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from Fe[N(SiMe₃)₂]₂. *Science*. 2004;303(5659):821-823. doi:10.1126/science.1092641
15. Lacroix L-M, Lachaize S, Falqui A, Respaud M, Chaudret B. Iron Nanoparticle Growth in Organic Superstructures. *J Am Chem Soc*. 2009;131(2):549-557. doi:10.1021/ja805719c
16. Wu H, Yang Y, Cao YC. Synthesis of Colloidal Uranium–Dioxide Nanocrystals. *J Am Chem Soc*. 2006;128(51):16522-16523. doi:10.1021/ja067940p
17. Chen M, Pica T, Jiang Y-B, *et al.* Synthesis and Self-Assembly of fcc Phase FePt Nanorods. *J Am Chem Soc*. 2007;129(20):6348-6349. doi:10.1021/ja069057x
18. Dumestre, F. Synthèse Par Voie Organométallique de Nanoparticules Magnétiques de Forme Contrôlée. thesis, Toulouse 3, 2003.
19. Sato M, Ishii Y. Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder. *J Appl Phys*. 1989;66(2):983-985. doi:10.1063/1.343481
20. Aharoni A. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. *J Appl Phys*. 1998;83(6):3432-3434. doi:10.1063/1.367113
21. Mohaddes-Ardabili, L.; Zheng, H.; Ogale, S. B.; Hannyoy, B.; Tian, W.; Wang, J.; Lofland, S. E.; Shinde, S. R.; Zhao, T.; Jia, Y.; Salamanca-Riba, L.; Schlom, D. G.; Wuttig, M.; Ramesh, R. Self-Assembled Single-Crystal Ferromagnetic Iron Nanowires Formed by Decomposition. *Nature Mater* 2004, 3 (8), 533–538. <https://doi.org/10.1038/nmat1162>.
22. Park S-J, Kim S, Lee S, Khim ZG, Char K, Hyeon T. Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres. *J Am Chem Soc*. 2000;122(35):8581-8582. doi:10.1021/ja001628c
23. Liakakos N, Cormary B, Li X, *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*. 2012;134(43):17922-17931. doi:10.1021/ja304487b
24. Shevchenko EV, Talapin DV, Schnablegger H, *et al.* Study of Nucleation and Growth in the Organometallic Synthesis of Magnetic Alloy Nanocrystals: The Role of Nucleation Rate in Size Control of CoPt₃ Nanocrystals. *J Am Chem Soc*. 2003;125(30):9090-9101. doi:10.1021/ja0299371

CHAPITRE III

Réactivité de FeNPs vis-à-vis du diazote

Chapitre 3 : Réactivité de FeNPs vis-à-vis du diazote

Introduction.....	132
Partie 1 : Etude de la réactivité de FeNPs sous pression statique de diazote.....	135
I. FeNPs élaborées sans ligand ajouté.....	135
II. FeNPs élaborées en présence d'un mélange HDA.HCl/HDA.....	139
III. FeNPs synthétisées dans le mélange AC/HDA	144
Partie 2 : Etude de la réactivité de FeNPs sous flux de diazote	147
I. Nanoparticules de fer synthétisées sans ligand exposées sous flux de diazote	147
II. FeNPs synthétisées via AC/HDA.....	148
Conclusion	150
Bibliographie	151

Introduction

Les deux sources d'azote qui ont été choisies pour la synthèse de nitrures de fer à partir de nanoparticules de fer zérovalent sont l'ammoniac et le diazote. Ce dernier possède plusieurs avantages par rapport à l'ammoniac : c'est un gaz non corrosif, non toxique et très abondant dans la nature (il compose à 78% l'atmosphère terrestre). Cette molécule diatomique comportant une triple liaison covalente est tellement stable qu'elle est considérée comme un gaz inerte et elle très souvent utilisée pour remplacer l'atmosphère terrestre lors de réactions chimiques sensibles à l'oxygène ou l'eau. Cependant, il peut tout de même former des nitrures par réaction directe avec certains métaux alcalins ou alcalinoterreux.¹⁻³ De plus, le diazote est aussi connu pour être capable de s'adsorber et de se dissocier à la surface du fer lors de la synthèse de NH_3 par le procédé Haber-Bosch (figure 1), qui est toujours aujourd'hui la voie de synthèse principale de l'ammoniac. Cette synthèse a lieu dans des conditions assez extrêmes sous hautes pressions (entre 15 et 25 MPa) et hautes températures (entre 400 et 500°C) en présence de dihydrogène.⁴⁻⁶

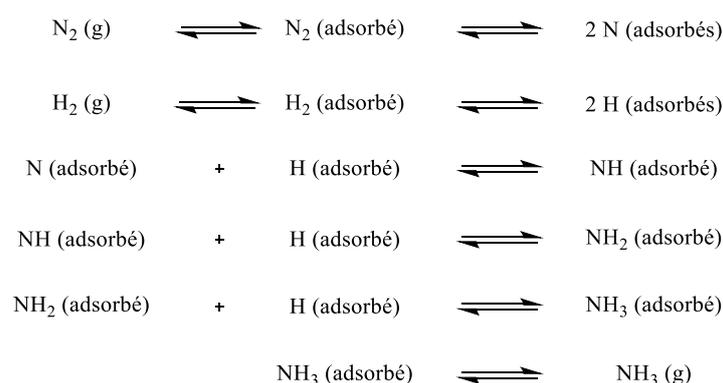


Figure 1 : Schéma réactionnel simplifié du procédé Haber-Bosch⁷

Lors de ce procédé, des phases de nitrures de fer intermédiaires se forment en surface, notamment Fe_4N .⁸ L'insertion de l'azote dans le fer zéro cubique centré se décompose *a priori* en 4 étapes : l'adsorption de N_2 en surface du fer, qui a été mise en évidence expérimentalement,⁹ puis la dissociation du diazote en deux atomes d'azote, l'insertion de l'atome d'azote dans la structure du fer et enfin sa diffusion. Des calculs théoriques sur ces différentes étapes montrent que l'adsorption de N_2 à la surface du fer cc et sa dissociation sont énergétiquement favorables, mais plus ou moins selon la face exposée ou les défauts présents. Toujours selon ces calculs, l'étape d'insertion est la plus coûteuse en énergie et donc la plus difficile à surmonter.¹⁰⁻¹⁵ Par exemple, la figure 2 montre que la face (100) du fer est plus favorable aux étapes d'adsorption, de dissociation et d'insertion de N_2 que la face (110). Nous pouvons aussi remarquer que la cinétique de la réaction est également plus favorable

lorsque ce sont les faces (100) qui sont exposées. Cette différence est importante à prendre en compte étant donné que certaines nanoparticules de fer zérovalent que nous avons sélectionnées pour l'étude de nitruration sont de structure cc et facettées, leur face exposée étant (100) (voir chapitre 2).

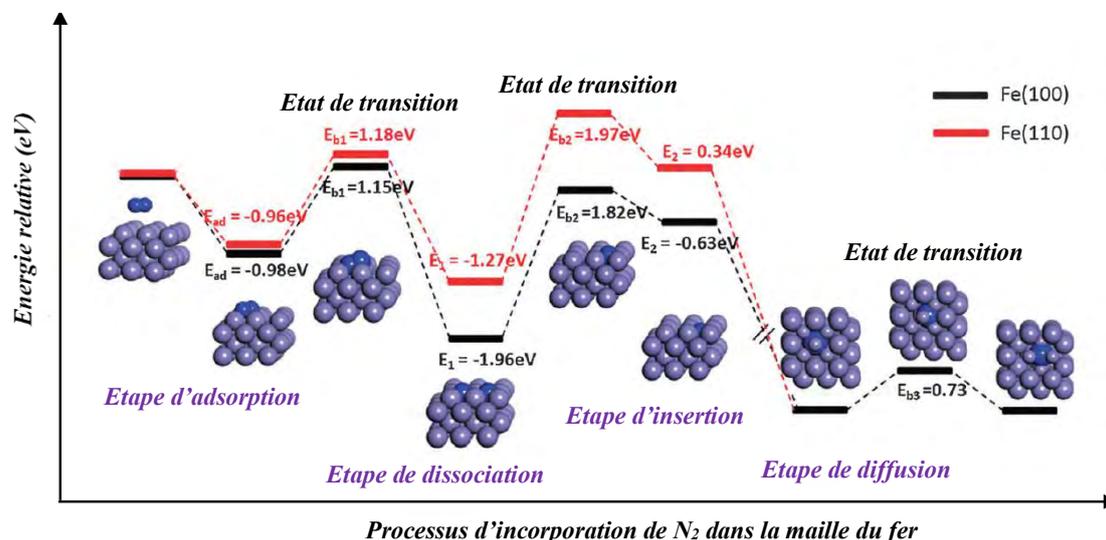


Figure 2 : Diagramme d'énergie de l'incorporation de N_2 dans la maille cc du fer selon une approche sur une face (100) ou (110). E_{b3} correspond à l'énergie nécessaire au passage d'un atome d'azote d'un site octaédrique à un autre.¹⁰

Quelques méthodes sont présentées dans la littérature quant à l'utilisation de N_2 comme source d'azote pour la formation de nitrures de fer sous forme de film ou de nanostructures. Il y a par exemple la méthode de nitruration par dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'une cible de fer pur en présence d'un flux de N_2/Ar ¹⁶⁻¹⁸, ou par contact d'une surface de fer avec un plasma d'azote¹⁹ ou encore la réaction entre une source de fer exposée à un rayonnement laser et de l'azote liquide supercritique²⁰.

Concernant en particulier la phase d'intérêt α'' - $Fe_{16}N_2$, en mettant en contact un mélange de nanoparticules de fer (0) de 2 à 50 nm avec un plasma d'azote pendant 15 minutes à 300°C, Maki *et al*²¹ réussissent à obtenir une aimantation à saturation de 233,5 A.m².kg⁻¹_{Fe}. Ils supposent donc avoir obtenu la phase α'' - $Fe_{16}N_2$, seule phase de nitrures de fer ayant une aimantation à saturation supérieure à celle du fer massif.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différents tests de nitruration des NPs de fer décrites au Chapitre 2 que nous avons effectués avec le diazote gazeux comme source d'azote. Deux procédés ont été mis en œuvre : un mode d'exposition sous pression en bouteille Fisher-Porter ($P < 3$ bars, $T < 150^\circ C$), et un mode d'exposition sous flux qui a lieu dans un four permettant d'atteindre des températures très élevées (jusqu'à 800°C). Nous avons sélectionné plusieurs lots de nanoparticules tous élaborés à partir du précurseur de fer $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ en

l'absence ou en présence de différents systèmes de ligands, afin de mettre en évidence une relation éventuelle entre la réactivité observée, la morphologie et la chimie de surface des nanoparticules.

Partie 1 : Etude de la réactivité de FeNPs sous pression statique de diazote

Les tests sous pression statique de diazote ont été effectués dans des bouteilles Fisher Porter d'un volume d'environ 20 cm³. Les réactions sont conduites en phase sèche sans agitation. Entre 20 à 30 mg de nanoparticules de fer sont introduits dans la bouteille en boîte à gants. Celle-ci est ensuite purgée de l'atmosphère d'argon, puis mise sous pression dynamique de N₂ pendant 1 à 2 minutes avant d'être fermée pour être placée dans un bain d'huile ou de sable préalablement équilibré à la température choisie pour la réaction.

A la fin du temps de chauffage, la bouteille Fisher Porter est mise sous vide, puis rentrée en boîte à gants. La poudre récupérée est analysée par microscopie électronique, WAXS et mesures magnétiques.

I. FeNPs élaborées sans ligand ajouté

Une solution colloïdale de nanoparticules d'une taille d'environ 2 nm, synthétisées à l'aide du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et sans ajout de ligands dans le mésitylène (*Echantillon II-1*), a été tirée sous vide pendant plusieurs heures afin de retirer le solvant de synthèse. La poudre résultante a été placée sous une atmosphère de 3 bars de diazote dans un bain d'huile à 150°C pendant une semaine. (*Echantillon III-1*) Lorsque la bouteille Fisher Porter atteint la température imposée, la valeur de la pression dans la bouteille est de 4,5 bars (figure 3).

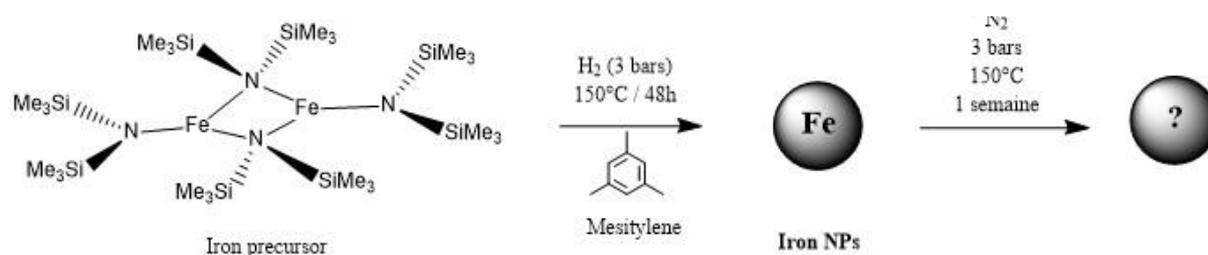


Figure 3 : Schéma de réaction entre des nanoparticules synthétisées à l'aide du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ sans ajout de ligands et N₂ sous pression

Les clichés de microscopie montrent l'absence d'évolution morphologique significative, l'absence de phénomène d'agglomération des nanoparticules, et que leur taille n'a pas été modifiée par le chauffage. (figure 4)

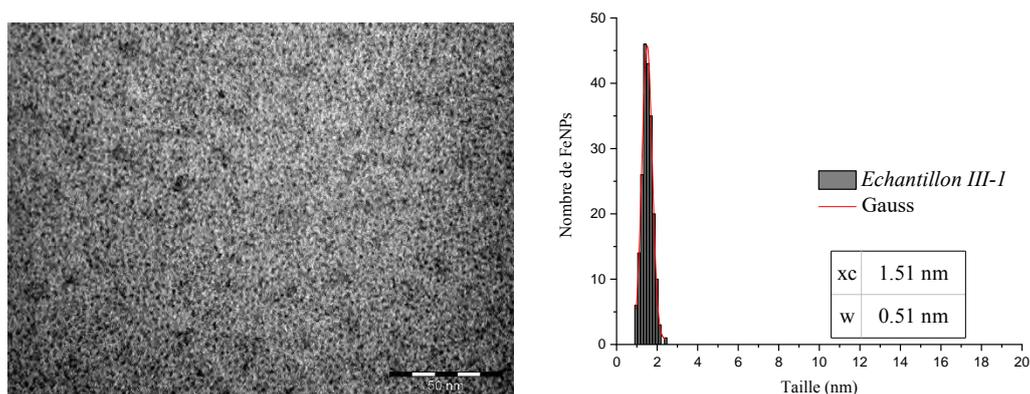


Figure 4 : Image MET des nanoparticules après exposition à 3 bars de N_2 à 150 °C pendant 7 jours, barre d'échelle 50 nm, et distribution en taille correspondante. *Echantillon III-1*

L'analyse structurale par diffusion des rayons-X aux grands angles ne montre aucune modification de la structure β -Mn des nanoparticules (figure 5). Cependant, on observe une chute de l'aimantation à saturation à 5 K entre avant et après exposition à N_2 (figure 6). Ce phénomène pourrait être expliqué par l'incorporation d'azote dans la maille sans modification structurale mais ne constitue pas une preuve en soi. En effet, ce type de nanoparticules est très réactif et toute trace d'oxygène résiduelle peut également induire une oxydation de surface partielle et la dégradation de leur aimantation. Afin de lever l'ambiguïté, une mesure d'EXAFS sous atmosphère contrôlée aurait pu conclure quant à la présence d'azote au sein des nanoparticules, car cette méthode permet de connaître des informations sur l'environnement local des atomes de fer.

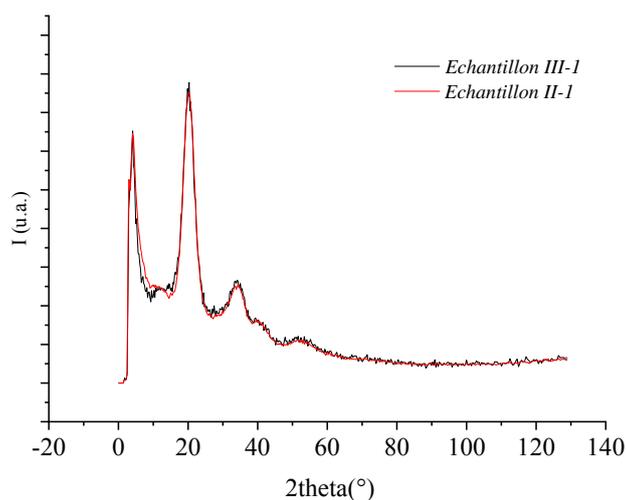


Figure 5 : Analyse structurale de nanoparticules avant (ligne rouge continue) et après (ligne noire continue) exposition à 3 bars de N_2 à 150 °C pendant 7 jours. *Echantillon III-1*

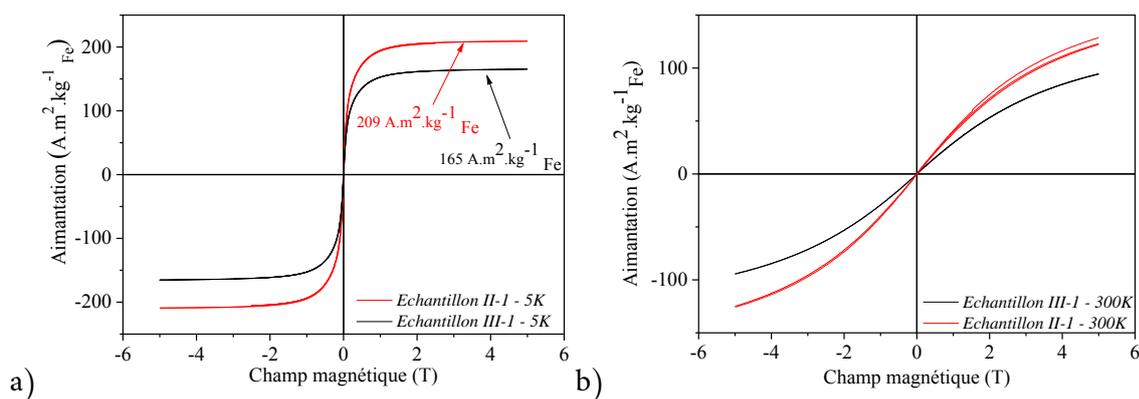


Figure 6 : Cycle d'hystérésis (a) 5 K; b) 300 K) de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ avant (*Echantillon II-1*) et après (*Echantillon III-1*) exposition à N_2 à 150 °C pendant 7 jours

Afin de forcer la nitruration, nous avons répété ce protocole à plus haute température (260 °C). Nous avons observé les mêmes résultats : aucune modification de morphologie (figure 7), ni de structure cristalline (figure 8), et une aimantation également dégradée (figure 9). Cependant nous pouvons noter que le moment magnétique porté par chaque particule semble un peu plus élevé que pour l'échantillon précédent (aimantation à bas champ plus forte pour ce dernier échantillon). Cette petite variation peut être due à un effet d'interaction et de densification du matériau (réduction de la distance moyenne inter-nanoparticule). Il est donc difficile à ce stade de conclure.

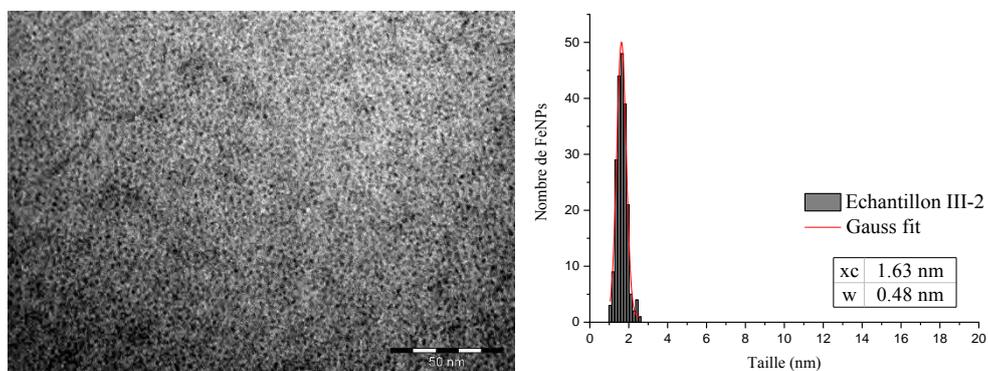


Figure 7 : Image MET de nanoparticules après exposition à 3 bars de N_2 à 260 °C pendant 7 jours, barre d'échelle 50 nm, et distribution en taille correspondante *Echantillon III-2*

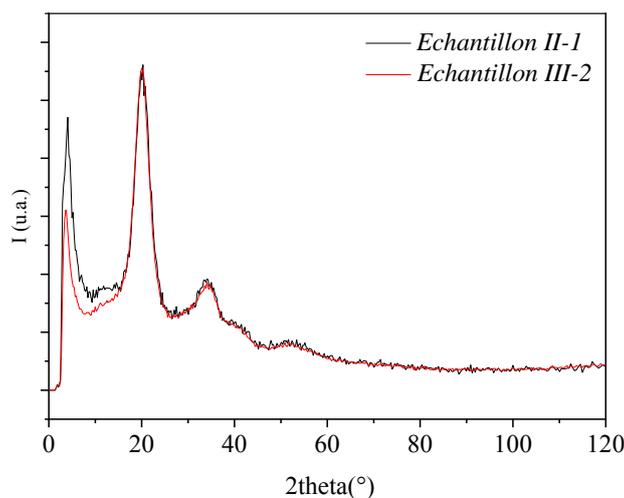


Figure 8 : Analyse structurale de nanoparticules avant (courbe noire) et après (courbe rouge) exposition à 3 bars de N_2 à 260°C pendant 7 jours. *Echantillon II-1* et *Echantillon III-2*

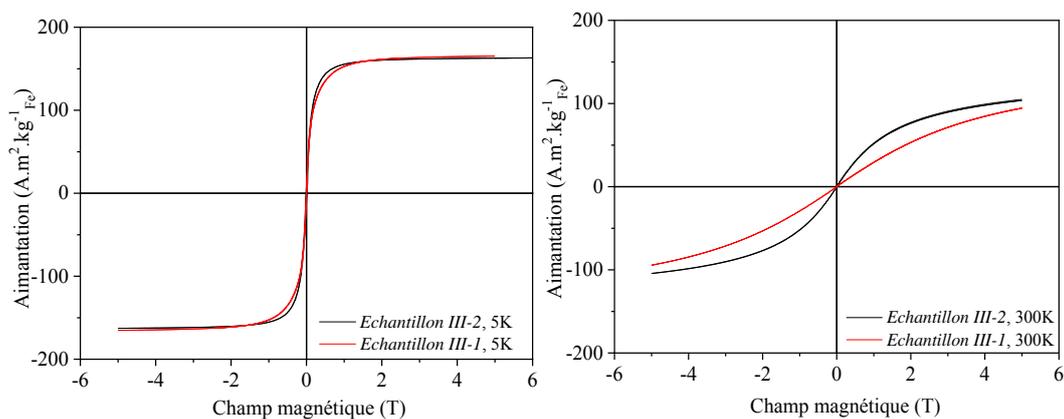


Figure 9 : Cycle d'hystérésis (à 5 K, à gauche ; à 300 K à droite) de nanoparticules synthétisées via $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ exposées à une pression de N_2 à 150 °C pendant 7 jours (*Echantillon III-1*) et exposées à une pression de N_2 à 260 °C pendant 7 jours (*Echantillon III-2*)

Il est particulièrement surprenant de n'observer ni agglomération, ni coalescence, ni modification structurale pour une phase cristalline qui est non classique pour le fer, et pour des nanoparticules de taille aussi petite après une exposition à des températures aussi élevées (figure 4 et figure 7). Si évolution il y a, celle-ci est faible et peu significative. Elles sont donc particulièrement stables, ce que nous n'avions pas anticipé. Une explication à la stabilité de ces nanoparticules pourrait être la présence du sous-produit de réaction, l'hexamethyldisilazane qui limiterait la coalescence, sans pour autant former une coquille de protection étant donné qu'il a été montré que ces nanoparticules sont très réactives à l'oxygène, et sont de bons catalyseurs d'hydrogénation de liaisons insaturées et donc qu'elles possèdent une surface assez accessible.²² Les particules initiales étant directement séchées après la synthèse, la quantité de HMDS résiduel est importante (taux massique de fer d'environ 35%, mesuré par analyse ICP).

II. FeNPs élaborées en présence d'un mélange HDA.HCl/HDA

Des nanoparticules cubiques de 10,3 nm élaborées dans le mélange de ligands HDA.HCl/HDA, lavées une dizaine de fois au toluène puis tirées sous vide pour retirer le solvant (*Echantillon II-4*) sont exposées à une pression de 3 bars de N₂ à 150 °C pendant une semaine (figure 10). Les clichés de microscopie sur l'*Echantillon III-3* montre que les particules ont été fortement corrodées, leur forme et leur taille ont fortement évolué après traitement.

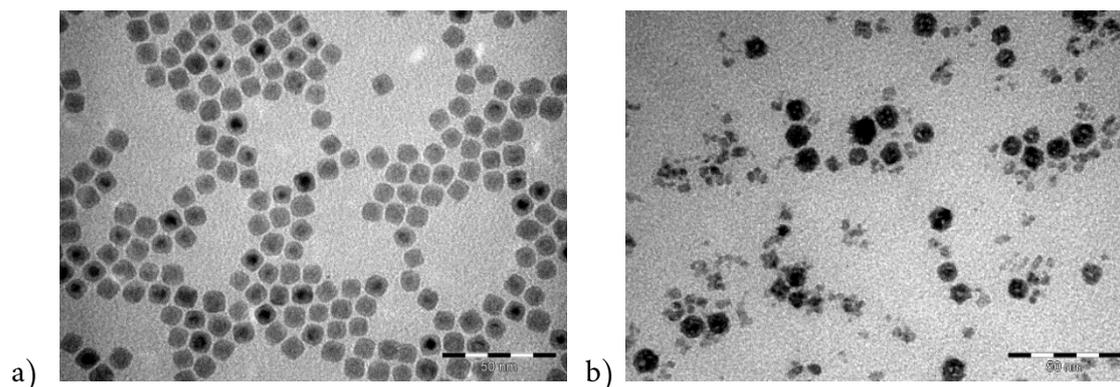


Figure 10 : Image MET de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA.HCl}/\text{HDA}$ avant (*Echantillon II-3*) et après (*Echantillon III-3*) exposition à N₂ à 150 °C pendant 7 jours

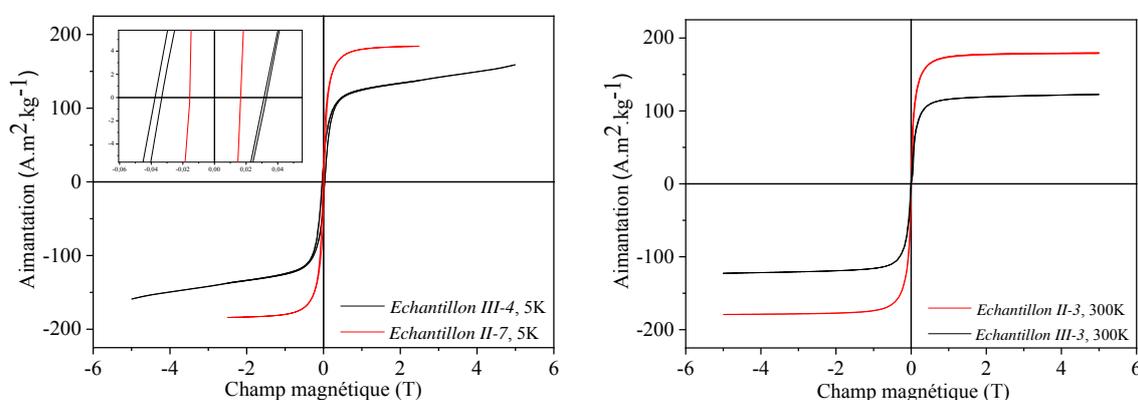


Figure 11 : Cycle d'hystérésis (a) 5 K; b) 300 K) de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA.HCl}/\text{HDA}$ avant (*Echantillon II-3*) et après (*Echantillon III-3*) exposition à N₂ à 150 °C pendant 7 jours

En comparant les cycles d'aimantation des échantillons avant et après traitement sous N₂, on voit que l'aimantation à saturation après traitement chute à 120 A.m²Kg⁻¹_{Fe} à 300 K. Et à 5 K, le cycle ne sature pas et le champ coercitif est très faible (figure 11). Afin de comprendre

pourquoi les nanoparticules de fer ont subi une telle corrosion, nous avons d'abord analysé ces poudres en spectroscopie infra-rouge pour voir l'excès de ligands présents en surface et comment il évolue avec le traitement sous N_2 (figure 12.a).

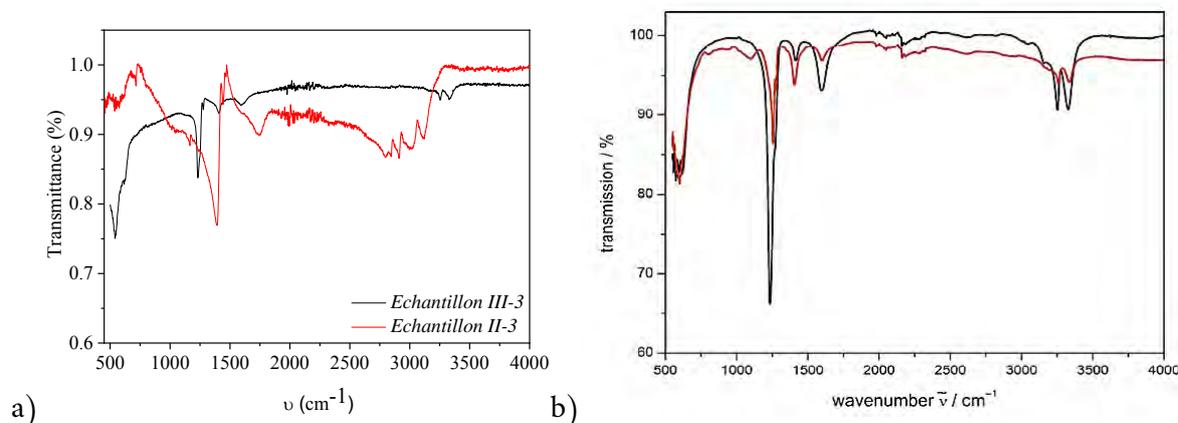


Figure 12 : a) Spectre infra-rouge des nanoparticules synthétisées via $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2/HDA.HCl/HDA$ avant exposition à N_2 à $150\text{ }^\circ C$ pendant 7 jours (*Echantillon II-3*) et après (*Echantillon III-3*) ; b) Spectre infra-rouge de $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$ (en noir) et $Fe(NH_3)_2Cl_2$ (en rouge)¹

Sur la figure 12.a on peut observer l'évolution du spectre infra-rouge. Le spectre de l'*Echantillon II-3* (avant exposition à N_2) correspond exactement à celui du chlorure d'ammonium. Cependant, celui de l'*Echantillon III-3* (après exposition à N_2) est complètement différent. NH_4Cl a donc réagi d'une façon ou d'une autre.

Une étude par spectroscopie infra-rouge des complexes $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$ et $Fe(NH_3)_2Cl_2$ a été réalisée par Widenmeyer *et al*²³. Les spectres IR correspondants sont présentés figure 12.b et le détail de chaque vibration est reporté tableau 1 pour le composé $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$.

ν (cm^{-1})	Intensité	Type de signal
3328	moyenne	N-H élongation asymétrique
3253	moyenne	N-H élongation symétrique
3163	faible	2δ asymétrique (HNN)
1597	moyenne	δ asymétrique (HNN)
1407	faible	δ symétrique (HNN)
1234	forte	δ symétrique (HNN)
618	moyenne	P_r (NH_3)

Tableau 1 : caractéristiques des différents signaux infra-rouge du complexe $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$

En comparant les figures 12.a et 12.b, on voit que l'allure du spectre IR de l'*Echantillon III-3* présente des similitudes fortes avec celles des spectres des complexes $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Le premier complexe semble mieux correspondre par rapport à l'intensité relative des pics à 1597 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} et 1234 cm^{-1} . Mais il peut s'agir d'un mélange des deux complexes.

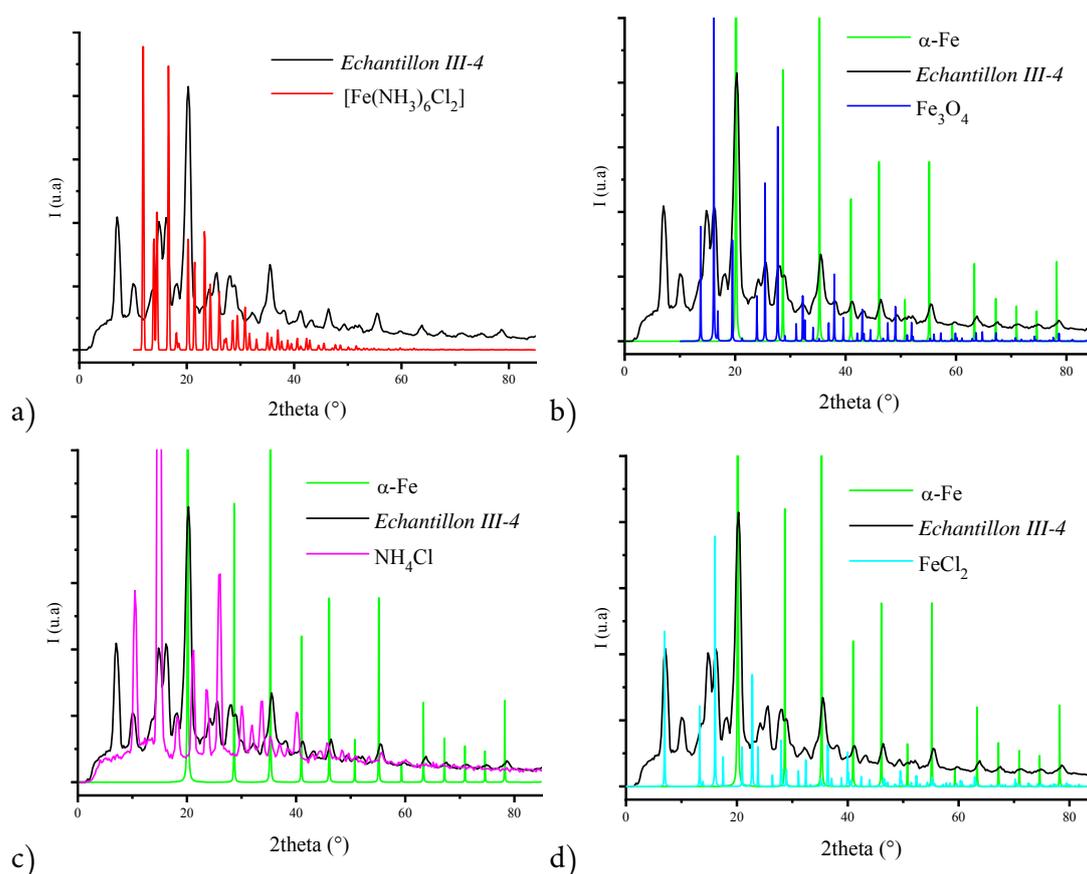


Figure 13: Analyse WAXS des nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA.HCl}/\text{HDA}$ après (*Echantillon III-3*) exposition à N_2 à 150°C pendant 7 jours en comparaison avec a) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; b) $\alpha\text{-Fe}$ et Fe_3O_4 ; c) $\alpha\text{-Fe}$ et NH_4Cl ; d) $\alpha\text{-Fe}$ et FeCl_2

L'analyse WAXS de l'*Echantillon III-3* donne plusieurs informations structurales (figure 13) :

- Une grande majorité de l'échantillon se trouve toujours sous la forme de $\alpha\text{-Fe}$, et on peut voir quelques traces d'oxyde Fe_3O_4 .
- Le diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure de $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ donnée dans la base ICSD ne correspond pas à celui de l'*Echantillon III-3*, notamment le pic intense à 12° dans le cristal n'est pas observé expérimentalement: ce complexe de fer observé en spectroscopie IR, est donc sous forme amorphe dans l'échantillon.

- La présence de chlorure de fer, FeCl_2 sous forme cristalline est difficile à certifier. En effet, on a un bon accord vers 16° , un accord acceptable vers 7° mais un peu décalé et l'amplitude de celui vers 22° ne correspond pas.
- La présence de NH_4Cl sous forme cristalline dans le matériau est assez probable, les pics étant assez concordant.

Lors du chauffage, le NH_4Cl restant autour des particules a pu réagir avec le fer pour donner ce mélange de complexes de fer ($[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2]$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, et FeCl_2) dans le matériau final. Dans cette hypothèse N_2 ne jouerait aucun rôle. Afin de confirmer cette hypothèse, un lot similaire de nanoparticules a été soumis à la même élévation de température mais sous argon (*Echantillon III-4*). L'atmosphère de la bouteille Fisher Porter est donc constituée d'un bar d'argon (de la boîte à gants).

L'analyse de microscopie de ce nouvel échantillon (figure 14) montre également une forte corrosion des nanoparticules.

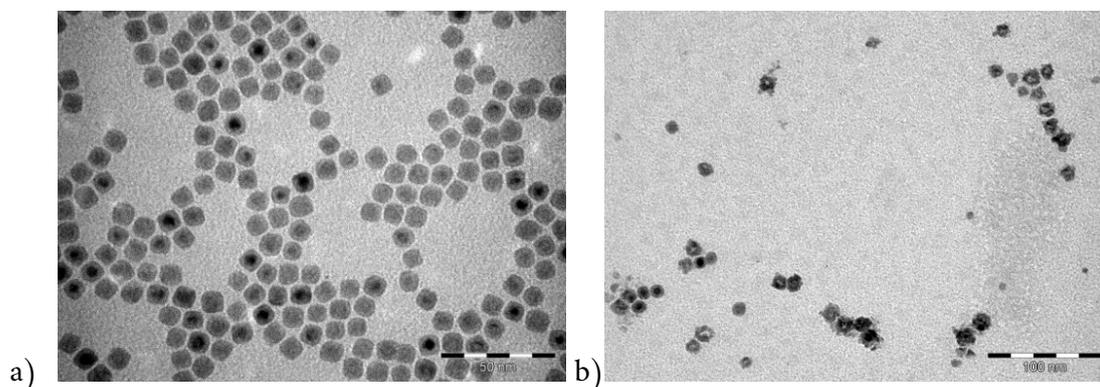


Figure 14 : Image MET de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA.HCl}/\text{HDA}$; a) avant (*Echantillon II-4*) et b) après (*Echantillon III-4*) chauffage sous Ar à 150°C pendant 7 jours (barre d'échelle : 50 nm)

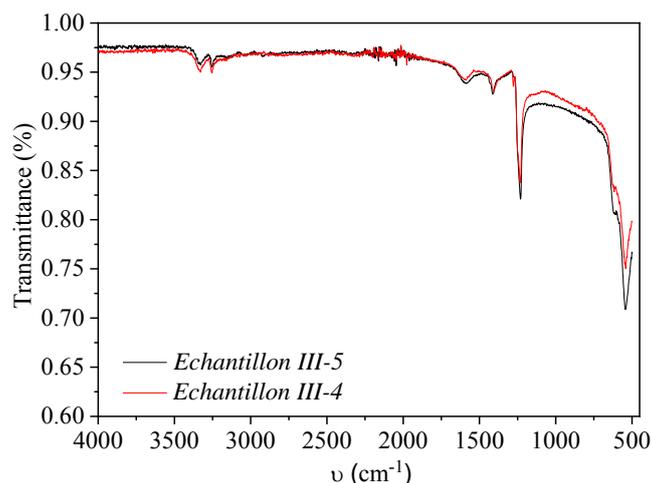


Figure 15 : Analyse infra-rouge des nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA.HCl}/\text{HDA}$ après chauffage sous N_2 à 150 °C pendant 7 jours (*Echantillon III-3*) et sous Ar à 150 °C pendant 7 jours (*Echantillon III-4*)

Les spectres infra-rouges des *Echantillon III-3* et *Echantillon III-4* (figure 15) sont complètement superposables, ce qui indique que les espèces en surface sont probablement similaires. L'analyse WAXS (figure 16) montre que les deux lots ont exactement les mêmes composants cristallins.

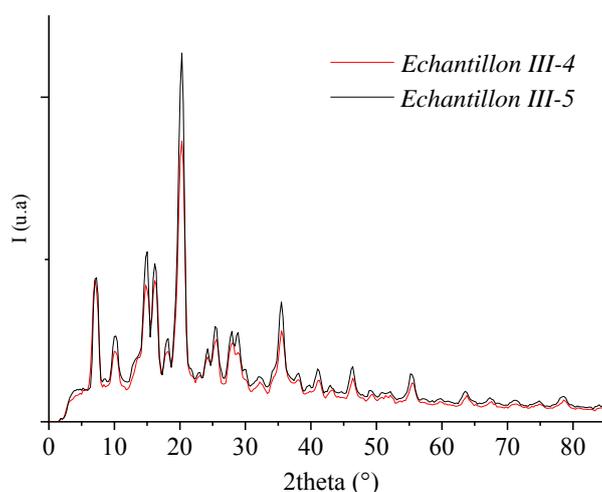
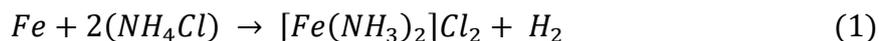


Figure 16 : Analyse WAXS des nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA.HCl}/\text{HDA}$ après chauffage sous N_2 à 150 °C pendant 7 jours (*Echantillon III-3*) et sous Ar à 150 °C pendant 7 jours (*Echantillon III-4*)

N_2 n'a donc pas d'effet pour ce type de réaction. Une réaction de surface entre les nanoparticules de fer et le chlorure d'ammonium suffit à rendre compte des résultats observés. Bremm *et al*²⁴ ont d'ailleurs déjà observé la formation de complexes de chlorures de fer similaires lors de la mise en contact de NH_4Cl avec une source de fer, notamment la formation de $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ à 450 °C . Ils proposent l'équation de réaction suivante :



Le chlorure d'ammonium se décompose en NH₃ et HCl à 338 °C à pression atmosphérique. HCl est probablement la source de corrosion des nanoparticules. Les particules de fer possédant une surface riche en NH₄Cl ne sont donc pas exploitables pour la synthèse de nitrures de fer.

Dans le cas de la synthèse de nanoparticules via HDA.HCl, on n'observe pas de formation de chlorures de fer. Ceci peut s'expliquer par la formation en phase gaz du NH₄Cl par la réaction entre HDA.HCl et l'HMDS provenant de la décomposition du précurseur de fer (cf chapitre 2, figure 14), qui se dépose en haut de la bouteille Fisher Porter. Il y a ainsi très peu de NH₄Cl en solution ce qui limite son contact avec le fer.

Dans le cas présent du recuit, nous nous trouvons en phase sèche et les restes de NH₄Cl se trouvent en contact direct du fer. Cette configuration favorise les réactions entre le fer et NH₄Cl.

III. FeNPs synthétisées dans le mélange AC/HDA

Afin d'éviter la présence de NH₄Cl à la surface des nanoparticules et donc la formation de chlorures de fer, nous avons reproduit la synthèse précédente en changeant la nature des ligands stabilisants. Ainsi, des nanoparticules synthétisées dans un mélange d'acide oléique et d'hexadécylamine (*Echantillon II-5*) ont été placées dans une bouteille Fisher Porter mise sous une pression de 3 bars de N₂ pendant 7 jours à 150 °C dans un bain d'huile.

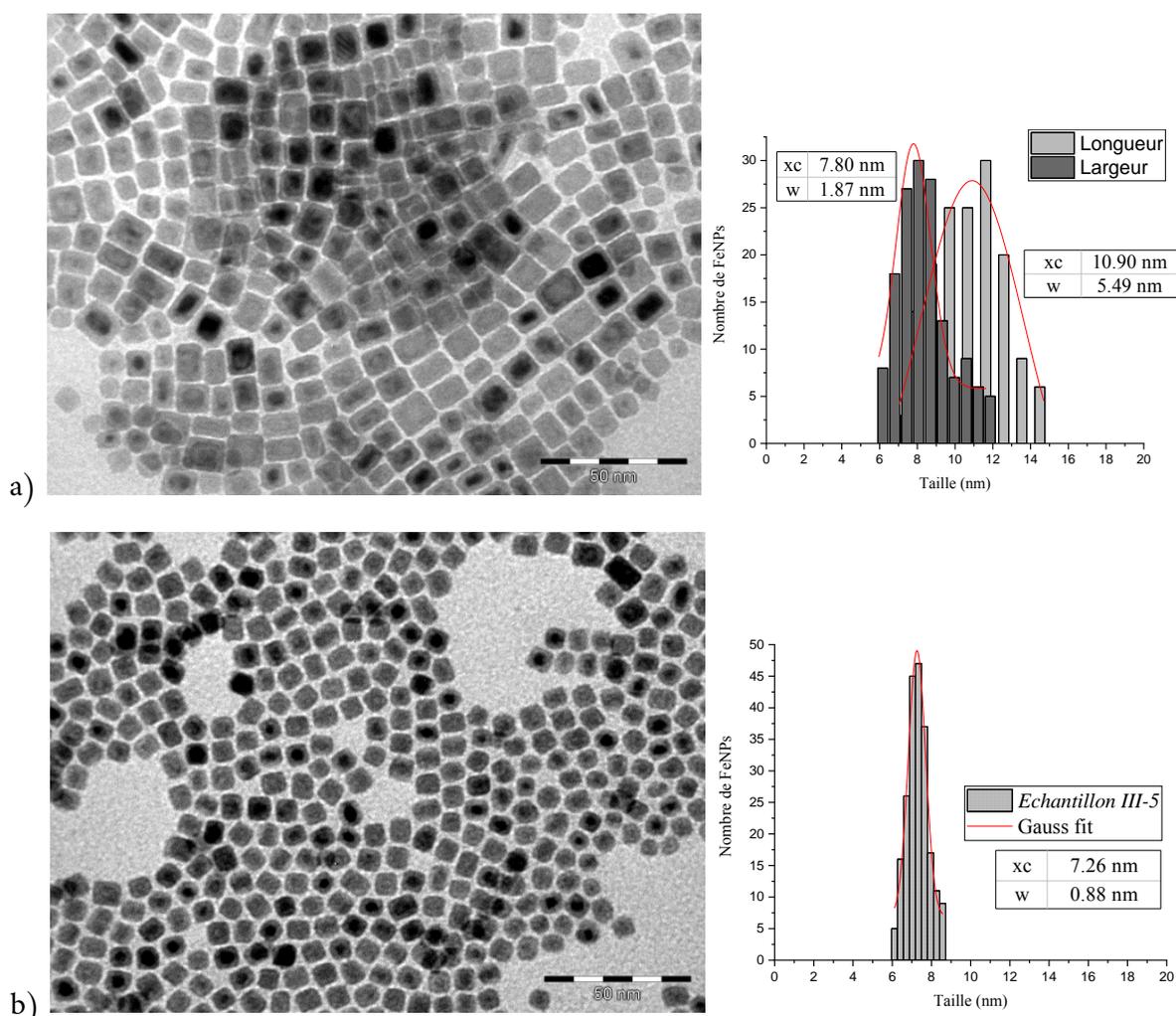


Figure 18 : Image MET de nanoparticules synthétisées via $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2/AO/HDA$; a) avant (Echantillon II-5) et b) après (Echantillon III-5) exposition à N_2 à 150 °C pendant 7 jours. Barre d'échelle 50 nm

On peut observer que la morphologie des nanoparticules est modifiée : la forme parallélépipédique laisse place à des nanoparticules cubiques avec les coins arrondis, légèrement plus petites que la largeur des pavés initiaux.

Cette étape de chauffage a permis aux atomes constituant les nanoparticules de se réarranger afin de se placer dans une configuration moins énergétique pour se rapprocher ainsi des polyèdres de Wulff. Cela confirme *a posteriori* que l'anisotropie de forme est bien d'origine cinétique.

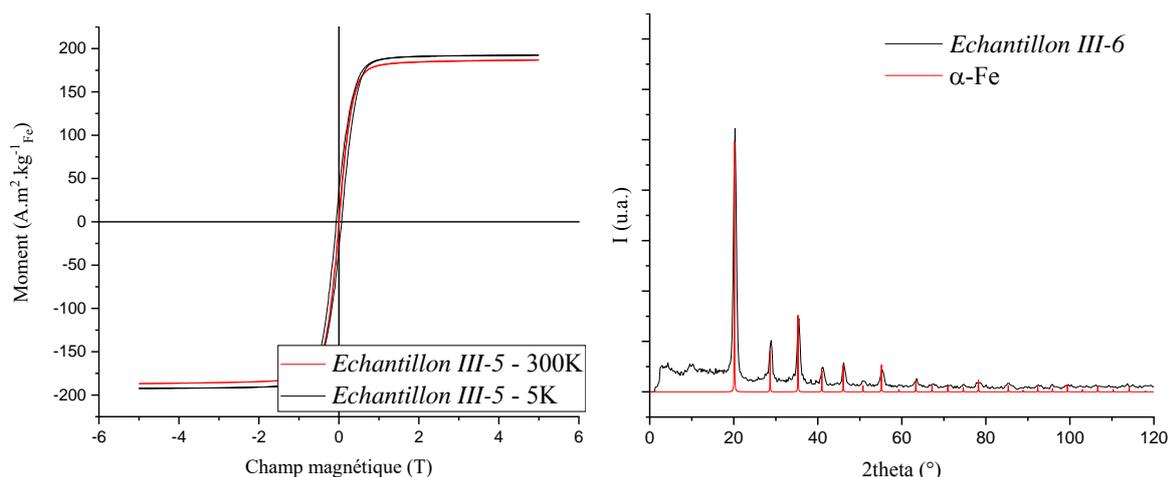


Figure 19 : Cycles d'hystérésis à 300 K et 5 K (à gauche) et analyse WAXS (à droite) de l'Echantillon III-5

Les analyses magnétiques et structurales (figure 19) sont caractéristiques de nanoparticules de fer (0) bien cristallisées. Il n'y a pas de modification significative du moment magnétique atomique. Ces mesures confirment l'absence d'introduction d'azote dans la maille cristalline du fer, ou sinon à très moindre échelle et non perceptible. Pourtant, les images de microscopie montrent qu'il y a eu une redistribution des atomes. Cela laisse supposer qu'ils sont réactifs et que l'on est dans de bonnes conditions pour qu'ils interagissent avec N_2 . Ainsi, une augmentation de pression de N_2 pourrait permettre d'observer de la nitruration. Ce lot de nanoparticules est donc intéressant pour des tests supplémentaires afin de provoquer une nitruration du matériau.

Partie 2 : Etude de la réactivité de FeNPs sous flux de diazote

Le traitement sous flux a été réalisé dans un four au LPCNO puis au CEMES selon la méthodologie suivante. Les échantillons sont préparés en boîte à gants. Les nanoparticules sont mises dans des petits piluliers qui sont insérés dans un tube en verre fermé de chaque côté par des robinets (figure 20). Ce tube est alors installé dans le four (lui-même installé dans une sorbonne) et connecté d'une part, au système d'introduction des gaz (bouteilles et débitmètres massiques pour le contrôle des flux) et d'autre part au système d'évacuation à la sortie. Après purge du circuit, le débit du flux gazeux est ajusté et la montée en température est déclenchée. Les paramètres du four (débit du flux gazeux, rampe de température, température maximum et durée du palier, rampe de refroidissement) sont pilotés par ordinateur sous LabVIEW.

Une fois le chauffage terminé, le tube est rentré en boîte à gants et l'échantillon est aussitôt récupéré pour être analysé en microscopie, en DRX et au VSM.

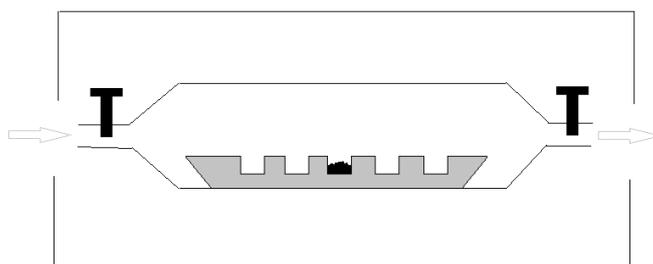


Figure 20 : Schéma du four avec entrée et sortie des gaz de part et d'autre (voir description complète dans la partie expérimentale)

I. Nanoparticules de fer synthétisées sans ligand exposées sous flux de diazote

Un lot de nanoparticules synthétisées sans ligand en partant du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ a été exposé à un flux d'azote à 150°C pendant 5 heures. L'analyse structurale effectuée sur le produit final montre que la structure de l'échantillon n'a pas été modifiée. On observe cependant un grand pic vers 5° correspondant à de l'agglomération de nanoparticules.

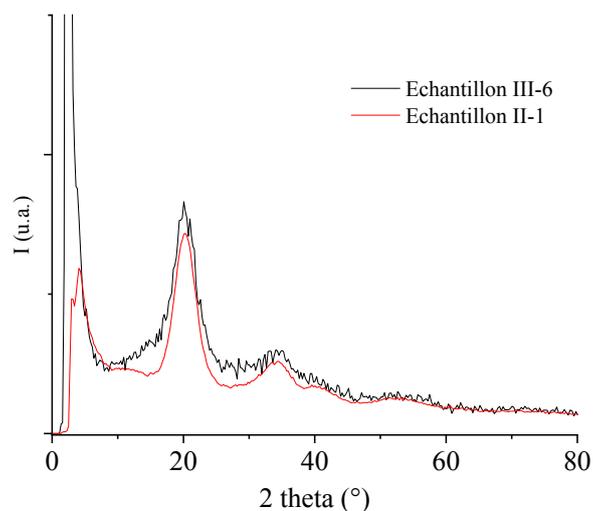


Figure 21 : Diagramme WAXS de nanoparticules synthétisées sans ligands (en rouge) puis exposées à un flux de diazote à 150 °C pendant 5 h (en noir)

Comme dans l'expérience en pression statique, l'absence de formation de nitrure peut être expliquée par la forte présence de matière organique en surface, le complexe de fer $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ formant de l'HMDS lors de sa décomposition, qui n'est pas retiré totalement en fin de synthèse.

II. FeNPs synthétisées via AC/HDA

Comme sous pression, un lot de nanoparticules synthétisées via un mélange d'acide oléique et d'hexadécylamine (conditions de référence – *Echantillon II-6*) a été placé sous N_2 , mais cette fois-ci sous flux. Le protocole a été le suivant : une montée en température qui dure environ 20 minutes de 20 °C à 150 °C sous flux d'argon, puis un palier à 150 °C pendant 5 h sous flux d'azote et une descente en température sous flux d'argon.

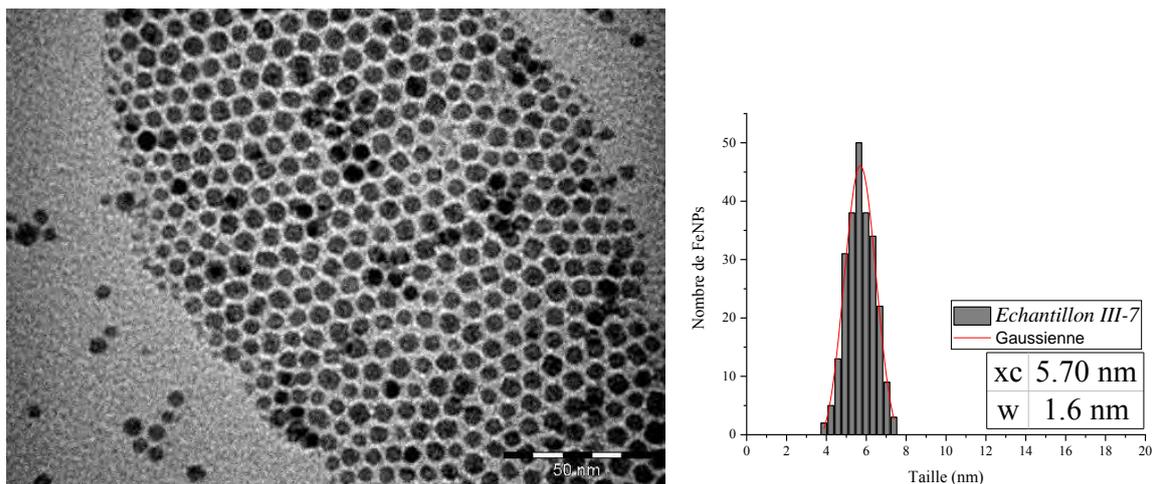


Figure 22 : Image MET de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{AO}/\text{HDA}$ avant (*Echantillon II-5*) et après (*Echantillon III-7*) exposition à un flux de N_2 à 150°C pendant 5 heures

Ce lot de nanoparticules (*Echantillon III-7*) a réagi de la même façon que ce soit sous flux que sous pression : on observe un changement de forme, les nanoparticules adoptant une configuration thermodynamiquement plus stable (figure 22). On peut tout de même remarquer que ce phénomène est assez rapide étant donné que le traitement sous flux ne dure que 5 h.

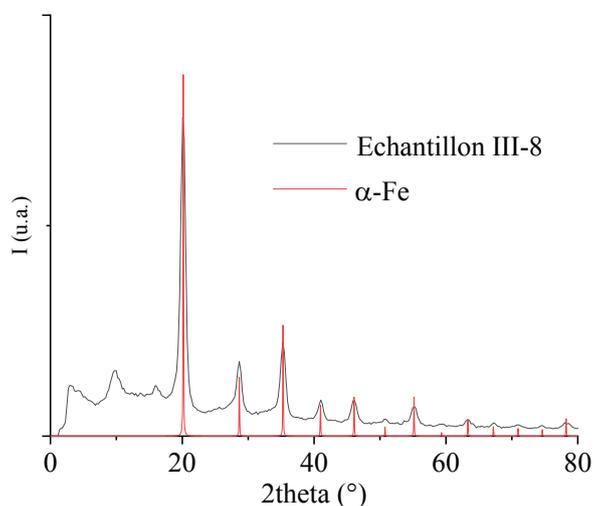


Figure 23 : Analyse WAXS des nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{AO}/\text{HDA}$ après exposition à un flux de N_2 à 150°C pendant 5 h (*Echantillon III-7*) en comparaison avec le fer alpha

La structure cristalline des nanoparticules après l'exposition au flux de N_2 est la même que juste avant traitement ($\alpha\text{-Fe}$) : aucune phase cristalline de nitrure de fer ne s'est formée (figure 23).

Conclusion

Dans ce chapitre, trois systèmes de nanoparticules avec des tailles et des environnements de surface différents ont fait l'objet d'un traitement sous diazote soit sous pression statique soit sous flux continu. Pour un même lot, aucune influence du mode opératoire (sous flux ou sous pression de diazote) n'a été observée.

Cependant entre chaque système, différents comportements ont été observés. Tout d'abord concernant les nanoparticules synthétisées sans ligand ajouté, étonnamment, ce sont les plus stables thermiquement. Même avec un chauffage supérieur à 250 °C aucune agglomération ni changement de structure significatif n'a été observé.

Concernant les nanoparticules synthétisées dans un mélange d'hexadécylamine et de chlorure d'hexadécylammonium, la présence de sous-produits de réaction s'est révélée problématique. Le chlorure d'ammonium formé lors de leur synthèse, réagit avec la surface de fer lors du chauffage des nanoparticules et conduit à la formation de chlorures de fer.

Enfin, concernant les nanoparticules de fer synthétisées dans un mélange d'acide oléique et d'hexadécylamine, on observe une modification de la forme des nanoparticules après le chauffage, les atomes se réorganisant selon une configuration thermodynamiquement plus stable.

Dans les différentes conditions étudiées dans ce chapitre, il n'a pas été observé d'incorporation d'azote dans la maille du fer. Cependant, la mobilité des atomes observée après traitement thermique sous pression à 150 °C dans les lots de nanoparticules synthétisées via un mélange d'acide et d'amine peut laisser supposer qu'une augmentation de la pression de N₂ pourrait permettre la synthèse d'une phase de nitrure de fer. Il faudrait alors passer sur des systèmes de type autoclave, les bouteilles Fisher Porter ne pouvant supporter que des pressions limitées (inférieures à 5 bars). Une autre alternative serait d'accroître la température de réaction sous flux, le four permettant d'atteindre 800 °C. Toutefois, notre objectif étant le développement d'un procédé à moindre coût énergétique et garantissant l'intégrité des nanoparticules, nous n'avons pas exploré cette voie.

Il serait aussi envisageable de nettoyer la surface par un flux de dihydrogène, à température modérée, pour retirer les ligands présents en surface et ainsi favoriser le contact entre le diazote et la surface de fer.

Pour autant, ce lot de nanoparticules paraît être adéquat pour la suite des tests de nitruration sous ammoniac (chapitre 4).

Bibliographie

1. Chandrasekharaiah MS, Margrave JL. The Kinetics of Oxidation and Nitridation of Lithium, Calcium, Strontium, and Barium. *J Electrochem Soc.* 1961;108(11):1008. doi:10.1149/1.2427937
2. McFarlane EF, Tompkins FC. Nitridation of lithium. *Trans Faraday Soc.* 1962;58(0):997-1007. doi:10.1039/TF9625800997
3. Zhang YJ, Wang W, Tang H, *et al.* An ex-situ nitridation route to synthesize Li₃N-modified Li anodes for lithium secondary batteries. *J Power Sources.* 2015;277:304-311. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.023
4. Haber F, Rossignol RL. Über die technische Darstellung von Ammoniak aus den Elementen. *Z Für Elektrochem Angew Phys Chem.* 1913;19(2):53-72. doi:10.1002/bbpc.19130190201
5. Kandemir T, Schuster ME, Senyshyn A, Behrens M, Schlögl R. The Haber–Bosch Process Revisited: On the Real Structure and Stability of “Ammonia Iron” under Working Conditions. *Angew Chem Int Ed.* 2013;52(48):12723-12726. doi:10.1002/anie.201305812
6. Ertl G. Primary steps in catalytic synthesis of ammonia. *J Vac Sci Technol A.* 1983;1(2):1247-1253. doi:10.1116/1.572299
7. Ertl G. Chemical Processes on Solid Surfaces, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2007. Published online October 10, 2007.
8. Imbihl R, Behm RJ, Ertl G, Moritz W. The structure of atomic nitrogen adsorbed on Fe(100). *Surf Sci.* 1982;123(1):129-140. doi:10.1016/0039-6028(82)90135-2
9. Grunze M, Golze M, Hirschwald W, *et al.* π -Bonded N₂ on Fe(111): The Precursor for Dissociation. *Phys Rev Lett.* 1984;53(8):850-853. doi:10.1103/PhysRevLett.53.850
10. Chul Yeo S, Soo Han S, Mo Lee H. Adsorption, dissociation, penetration, and diffusion of N₂ on and in bcc Fe: first-principles calculations. *Phys Chem Chem Phys.* 2013;15(14):5186-5192. doi:10.1039/C3CP44367A
11. Mortensen JJ, Ganduglia-Pirovano V, Hansen LB, Hammer B, Stoltze P, Nørskov JK. Nitrogen adsorption on Fe(111), (100), and (110) surfaces. *Surf Sci.* 1999;422(1-3):8-16. doi:10.1016/S0039-6028(98)00802-4
12. Mortensen JJ, Hansen LB, Hammer B, Nørskov JK. Nitrogen Adsorption and Dissociation on Fe(111). *J Catal.* 1999;182(2):479-488. doi:10.1006/jcat.1998.2364
13. Bozso F, Ertl G, Grunze M, Weiss M. Interaction of nitrogen with iron surfaces: I. Fe(100) and Fe(111). *J Catal.* 1977;49(1):18-41. doi:10.1016/0021-9517(77)90237-8

14. Ertl G, Lee SB, Weiss M. Kinetics of nitrogen adsorption on Fe(111). *Surf Sci.* 1982;114(2):515-526. doi:10.1016/0039-6028(82)90702-6
15. Egeberg R, Dahl S, Logadottir A, Larsen JH, Nørskov JK, Chorkendorff I. N₂ dissociation on Fe(1 1 0) and Fe/Ru(0 0 0 1): What is the role of steps? *Surf Sci.* 2001;491:183-194. doi:10.1016/S0039-6028(01)01397-8
16. Niederdrenk M, Schaaf P, Lieb K-P, Schulte O. Characterization of magnetron-sputtered ϵ iron-nitride films. *J Alloys Compd.* 1996;237(1):81-88. doi:10.1016/0925-8388(95)02195-7
17. Wang X, Zheng W, Gao L. The universality classes in growth of iron nitride thin films deposited by magnetron sputtering. *Mater Chem Phys.* 2003;82:254-257. doi:10.1016/S0254-0584(03)00217-7
18. Jouanny I, P W, Demange V, Grafouté M, Peña O, Bauer-Grosse E. Structural characterization of sputtered single-phase γ'' iron nitride coatings. *Thin Solid Films.* 2010;518:1883-1891. doi:10.1016/j.tsf.2009.07.039
19. Chen C-Z, Shi X-H, Zhang P-C, Bai B, Leng Y-X, Huang N. The microstructure and properties of commercial pure iron modified by plasma nitriding. *Solid State Ion.* 2008;179(21):971-974. doi:10.1016/j.ssi.2008.03.019
20. Hasegawa M, Yagi T. Systematic study of formation and crystal structure of 3d-transition metal nitrides synthesized in a supercritical nitrogen fluid under 10 GPa and 1800K using diamond anvil cell and YAG laser heating. *J Alloys Compd.* 2005;403(1):131-142. doi:10.1016/j.jallcom.2005.04.197
21. Maki T, Takahashi K, Ogawa T. Method of Manufacturing Iron Nitride Magnetic Fine Particle. (JP20090043578 20090226). Accessed May 4, 2020. https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20100909&DB=EPOD OC&locale=fr_EP&CC=JP&NR=2010199361A&KC=A&ND=5
22. Kelsen V, Wendt B, Werkmeister S, Junge K, Beller M, Chaudret B. The use of ultrasmall iron(0) nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of unsaturated C–C bonds. *Chem Commun.* 2013;49(33):3416-3418. doi:10.1039/C3CC00152K
23. Widenmeyer M, Hansen TC, Meissner E, Niewa R. Formation and Decomposition of Iron Nitrides Observed by in situ Powder Neutron Diffraction and Thermal Analysis. *Z Für Anorg Allg Chem.* 2014;640(7):1265-1274. doi:10.1002/zaac.201300676
24. Bremm S, Meyer G. Reactivity of Ammonium Halides: Action of Ammonium Chloride and Bromide on Iron and Iron(III) Chloride and Bromide. *Z Für Anorg Allg Chem.* 2003;629(10):1875-1880. doi:10.1002/zaac.200300142

CHAPITRE IV

Réactivité de FeNPs vis-à-vis de l'ammoniac

Chapitre 4 : Réactivité de FeNPs vis-à-vis de l'ammoniac

Introduction.....	156
I. Réactivité de NPs de fer synthétisées sans ligand ajouté.....	158
II. Réactivité de NPs de fer synthétisées en présence d'un mélange HDA/AC	
161	
a) Avec un lot de nanoparticules $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{AO}$	161
b) Avec un lot de nanoparticules $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{AP}$	174
Conclusion	176
Bibliographie	178

Introduction

L'ammoniac étant une source d'azote beaucoup plus réactive que le diazote, nous avons décidé de l'utiliser pour réaliser différents tests de nitruration supplémentaires. Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'ammoniac est la source la plus commune pour la formation de nitrures de fer. Cependant comme nous l'avons vu au chapitre 1, dans les exemples proposés par la littérature pour la formation de la phase α'' -Fe₁₆N₂, quasiment uniquement des nanoparticules d'oxydes de fer sont utilisées comme matériau de départ selon le procédé décrit en figure 1.

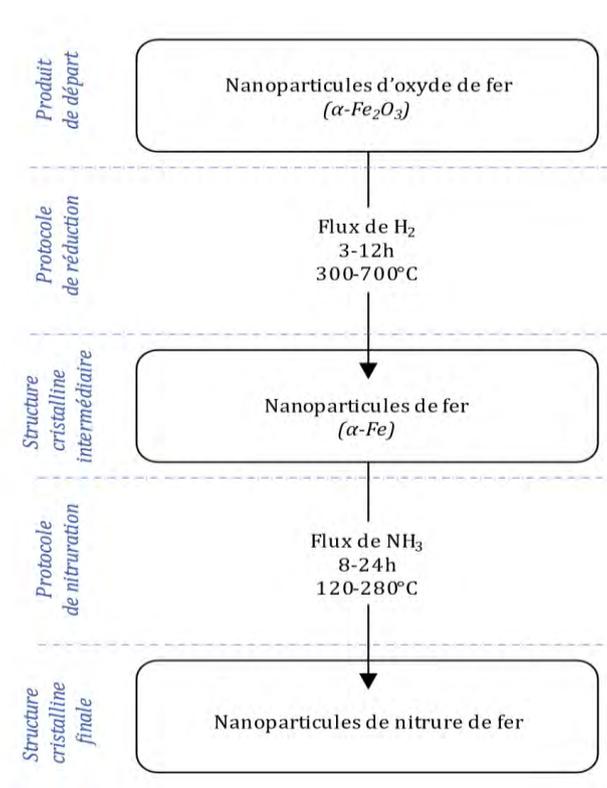


Figure 1: Schéma général de la synthèse de nanoparticules de nitrures de fer sous flux d'ammoniac à partir de nanoparticules d'oxydes

Cette méthode possède un inconvénient majeur : l'étape de réduction des oxydes qui favorise la coalescence des nanoparticules et limite donc le contrôle de taille et de forme. Par conséquent, pour éviter ces inconvénients, nous proposons de partir de nanoparticules de fer zéro que nous avons ensuite exposées sous flux d'ammoniac, dans le même dispositif que celui utilisé pour évaluer la réactivité des NPs sous flux de diazote et décrit au chapitre 3.

Des tests mettant en jeu des nanoparticules de fer zéro sous une pression d'ammoniac en bouteille Fisher Porter ont aussi été réalisés. Cependant, nous nous sommes heurtés à des problèmes techniques d'étanchéité. Ces tests devront être reproduits dans des dispositifs de

type autoclave avec des joints adaptés, afin de permettre de travailler dans des conditions de sécurité, de température et de pression contrôlées tout au long du processus.

Seulement deux systèmes de nanoparticules métalliques de fer parmi ceux présentés dans le chapitre 2 ont fait l'objet de traitement sous NH_3 . En effet, nous avons décidé de ne pas réaliser de traitement sur les nanoparticules synthétisées dans un mélange d'hexadécylamine et de chlorure d'hexadécylammonium puisque la présence de NH_4Cl en surface provoque des réactions parallèles parasites. Ainsi, dans une première partie, seront présentés les résultats obtenus avec des nanoparticules synthétisées sans ajout de ligands et dans une seconde partie ceux obtenus pour des nanoparticules synthétisées dans un mélange acide carboxylique/amine.

I. Réactivité de NPs de fer synthétisées sans ligand ajouté

Dans cette partie, les nanoparticules traitées sont issues de la décomposition seule du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ dans le mésitylène (*Echantillon II-1*). Cette synthèse permet de former des nanoparticules très petites de l'ordre de 2 nm comme décrit au *chapitre 2, II.a*). Celles-ci sont utilisées à l'état brut, c'est-à-dire directement après la synthèse, sans lavage ou traitement post synthèse mis à part l'évaporation du solvant (l'échantillon contient 35% en masse de fer).

Les nanoparticules sont exposées pendant une heure sous flux de dihydrogène à 200°C puis pendant cinq heures sous flux d'ammoniac, également à 200°C (figure 2). Le but de l'utilisation préliminaire d'un flux d'hydrogène n'est pas de réduire une phase éventuelle d'oxyde mais simplement l'élimination des ligands de surface, dont la décomposition pourrait entraîner la formation de carbures de fer ou une couche de carbone en surface.

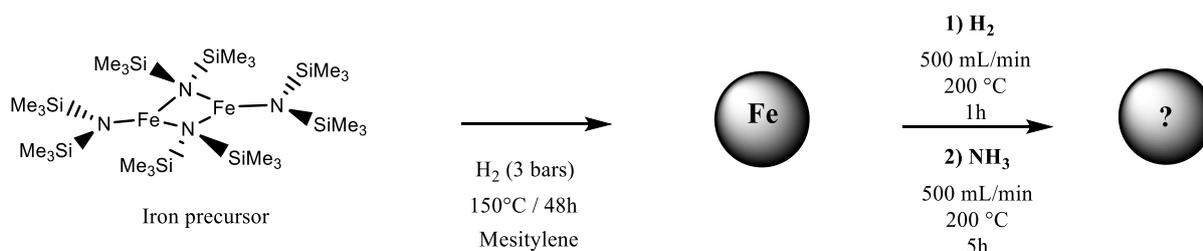


Figure 2 : Schéma réactionnel de la nitruration de nanoparticules synthétisées à partir du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ seul. (*Echantillon IV-1*)

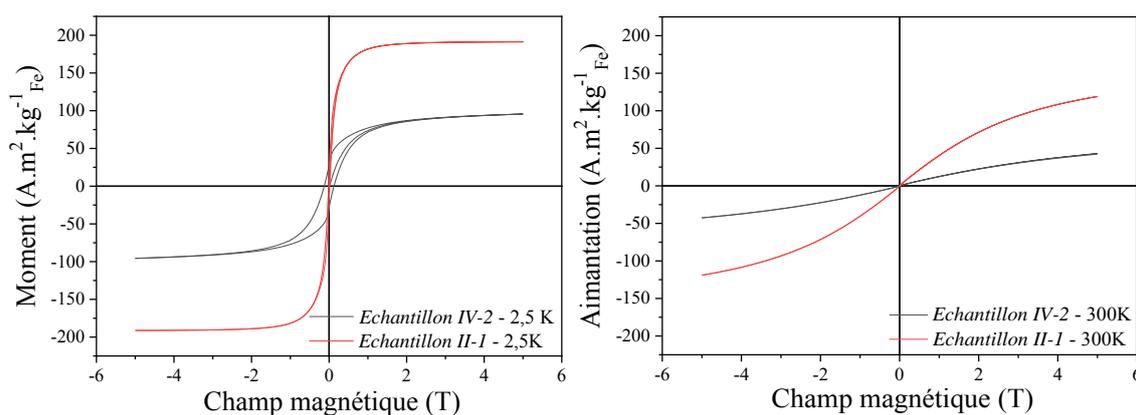


Figure 3 : cycles d'hystérésis de nanoparticules synthétisées à partir du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ seul avant (courbe rouge)/après (courbe noire) exposition à un flux d'ammoniac. *Echantillon IV-1* enregistrés à 2,5 K (à gauche) et 300 K (à droite)

La poudre récupérée en fin de traitement a été mesurée au VSM. On observe une chute significative de l'aimantation à saturation à basse température, passant de 190 à 95 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ et l'ouverture du cycle d'hystérésis à 2,5 K avec un champ coercitif de 20 mT (figure 3).

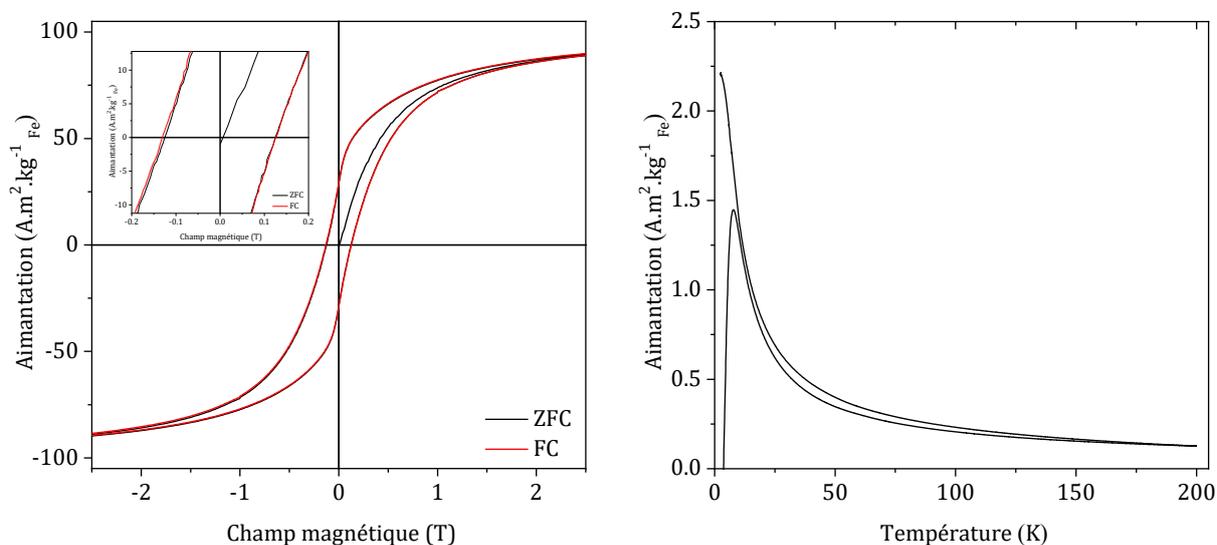


Figure 4: Mesure magnétique de l'Echantillon IV-1 enregistré à 2,5 K selon les protocoles ZFC et FC (à gauche) et courbe d'aimantation selon le protocole ZFCFC mesurée sous un champ magnétique de 5 mT (à droite).

La figure 4 montre que les courbes d'aimantation mesurées selon les protocoles ZFC et FC ont un très léger décalage de 1 mT. A noter que l'anisotropie de ce système est très renforcée par rapport à l'échantillon de référence avant nitruration. Cela est observé à la fois sur le champ coercitif, le champ de fermeture du cycle supérieur à 2 T, et l'accroissement de la température de blocage qui passe d'une valeur inférieure à 4 K à une valeur de 7,8 K.

D'un point de vue structural (figure 5), on observe une structure β -Mn altérée : une perte d'amplitude et un décalage du signal vers les petits angles. Dans l'espace réel (figure 6), on observe une distance courte vers 0,170 nm qui peut correspondre à la valeur de la longueur de liaison Fe-N. La liaison Fe-O étant très proche de celle-ci, il est impossible de les différencier par ce type d'analyse. Cependant, en supposant qu'il n'y ait pas eu d'entrée d'air avant, pendant et après le traitement sous ammoniac, on peut considérer qu'il s'agit d'un effet de nitruration. Cette hypothèse est, de plus, confortée par l'accroissement de la liaison Fe-Fe (de 0,255 nm à 0,266 nm) (figure 6) et par l'analyse magnétique. En effet, celle-ci ne montre pas de décalage significatif de cycle, comme ceux habituellement observé lorsqu'il s'agit de nanoparticules d'oxyde de fer. En conclusion, on peut supposer qu'il y a eu insertion d'azote, ce qui aurait fait gonfler la structure Mn- β sans vraiment la détruire. Une mesure d'EXAFS pourrait permettre de conclure définitivement sur la structure des nanoparticules obtenues en donnant des détails sur l'environnement des atomes de fer.

Si l'on écarte l'hypothèse d'une oxydation, ce résultat montre que ce type de nanoparticules est assez réactif pour incorporer de l'azote malgré la quantité importante de ligands. Il serait intéressant de renouveler ce traitement sous pression statique d'ammoniac cette fois, ce qui permettrait de réduire fortement la quantité d'ammoniac utilisée.

Dans le chapitre précédent, les traitements sous flux et sous pression de diazote sur ce même lot de nanoparticules de fer n'ont pas permis d'observer un changement de structure, cependant le traitement a été réalisé à 150 °C afin de pouvoir comparer les résultats avec les essais sous pression (ceux-ci ayant été réalisés à 150 °C). Il apparaît donc intéressant de reproduire ce traitement à 200 °C mais avec du diazote afin de comparer la réactivité des deux gaz sur des traitements identiques.

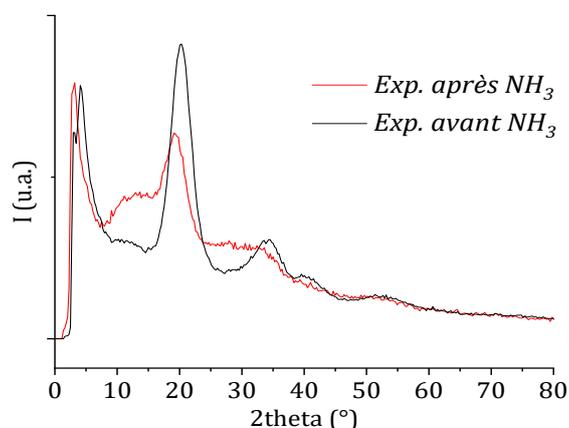


Figure 5 : Diagramme WAXS de nanoparticules de fer synthétisées à partir du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ seul avant (Echantillon II-1 en noir) et après (Echantillon IV-1 en rouge) exposition à 1 h de flux sous H_2 à 200 °C puis 5 h de flux sous NH_3 à 200 °C

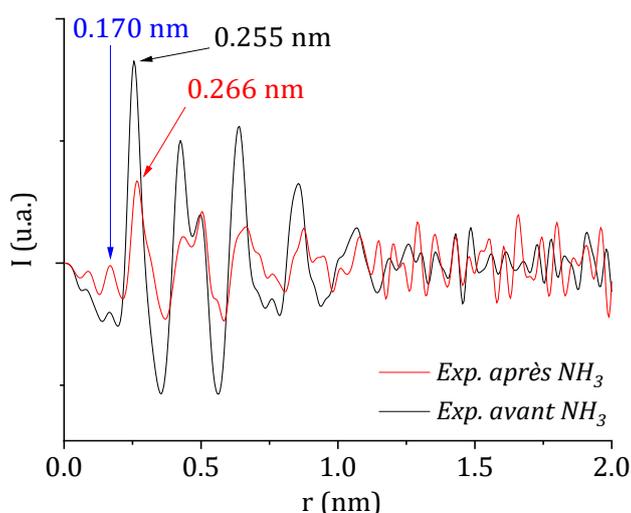


Figure 6 : Fonction de distribution radiale de nanoparticules de fer synthétisées à partir du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ seul avant (Echantillon II-1 en noir) et après (Echantillon IV-1 en rouge) exposition à 1h de flux sous H_2 à 200 °C puis 5 h de flux sous NH_3 à 200 °C

II. Réactivité de NPs de fer synthétisées en présence d'un mélange HDA/AC

Après avoir montré la réactivité de toutes petites nanoparticules élaborées sans ligand ajouté, nous nous sommes penchés sur la réactivité de nanoparticules plus grosses, de structure cc. Les lots de nanoparticules utilisés dans cette partie ont été synthétisés via la décomposition du précurseur $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ en présence d'un mélange d'amine et d'acide carboxylique (synthèses présentées au *chapitre 2, II.d*). L'amine utilisée est l'hexadécylamine. Nous verrons en premier lieu les échantillons synthétisés en présence de l'acide oléique puis ceux synthétisés en présence de l'acide palmitique. Le protocole utilisé dans le paragraphe précédent a été choisi comme protocole de référence et a donc été testé sur chaque lot.

a) Avec un lot de nanoparticules $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{AO}$

Ainsi, un lot de nanoparticule de type *Echantillon II-5* a été exposé pendant 1h sous dihydrogène à 200°C, puis pendant 5h sous NH_3 à 200°C selon un mode opératoire similaire à l'échantillon précédent. (figure 7)

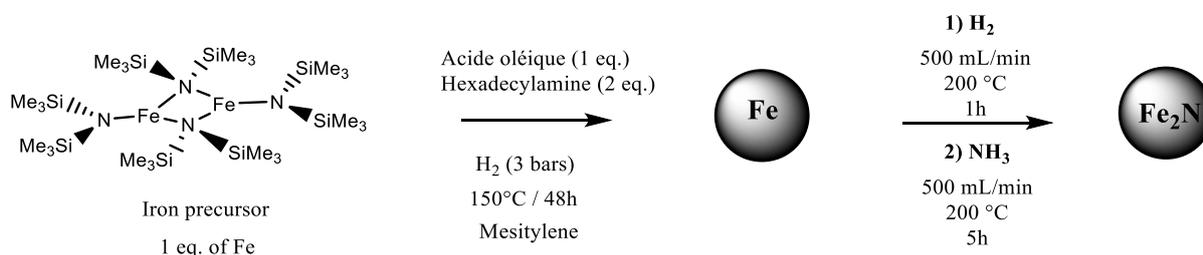


Figure 7: Paramètres de synthèse permettant d'obtenir la phase Fe_2N seule à partir de nanoparticules de fer synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{OA}/\text{HDA}$. *Echantillon IV-2*

La poudre récoltée après le traitement (*Echantillon IV-2*) n'est plus dispersable. La réalisation d'une grille de microscopie pour une étude MET simple est donc impossible. Pour tout de même observer l'échantillon, la poudre sèche a été déposée sur scotch carbone pour une étude par microscopie électronique à balayage (MEB) (figure 8). Cette analyse montre qu'une nano-structuration est préservée à l'intérieur de l'échantillon. En effet, on peut apercevoir des objets de forme identique d'une dizaine de nanomètres qui correspondent à la taille des nanoparticules de l'échantillon de départ. La faible température de traitement permet donc de limiter la coalescence des nanoparticules, ce que l'on retrouve rarement dans la littérature lorsqu'il s'agit de la synthèse de nitrures de fer.

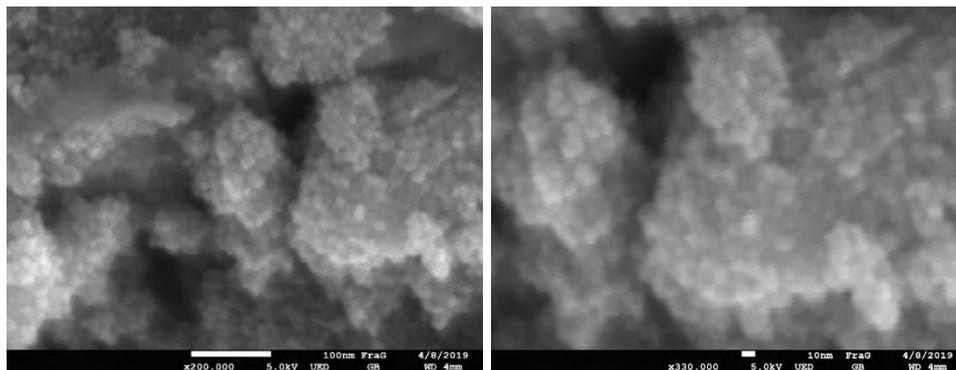


Figure 8 : Photo de microscopie électronique à balayage (MEB) de l'Echantillon IV-2, à gauche barre d'échelle = 100 nm et à droite barre d'échelle = 10 nm

Par analyse WAXS, la présence d'oxyde de fer ou de fer(0) n'est pas mise en évidence, mais il est tout de même possible qu'il y en ait des traces dans l'échantillon, et que ces phases ne soit pas détectées, dû à la présence majoritaire de la phase Fe_2N . Dans la littérature, la phase cristalline Fe_2N existe sous la forme hexagonale $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}^1$ et la forme orthorhombique $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}^2$ (figure 9).

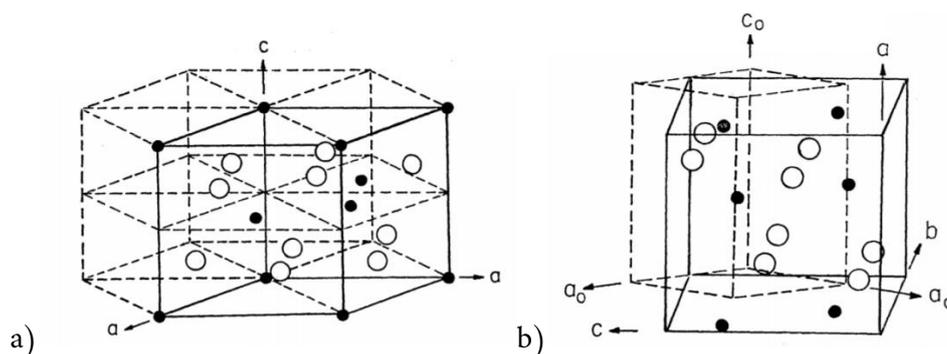


Figure 9 : a) structure cristalline de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ et b) structure cristalline de $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$. Les boules blanches représentent les atomes de fer et les points noirs les atomes d'azote.³

Ces deux structures cristallines se distinguent par la concentration en azote légèrement supérieure de la phase $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ par rapport à la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$. En étudiant ces deux phases, Kano *et al*⁴ ont montré expérimentalement que pour la composition $\text{Fe}_{1,99}\text{N}$ ils obtenaient une structure cristalline $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ et pour la composition $\text{Fe}_{2,04}\text{N}$ la structure $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$. Ils supposent que le passage de la phase $\epsilon\text{-}$ à la phase $\zeta\text{-}$ se produit lorsque le ratio $y_{\text{N}}=\text{N}/\text{Fe}$ atteint 0,5. L'ajout d'azote dans la structure hexagonale conduit à une expansion du réseau et à une perte de symétrie conduisant à la formation d'une structure orthorhombique. Les deux structures sont donc très proches, et seuls les deux pics de diffraction vers 26° et 32° permettent de les différencier (figure 10). Pour l'échantillon IV-2, le pic à $29,80^\circ$ se superpose parfaitement avec un pic de la structure $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$, tandis que l'on observe un décalage vers les petits angles de la

structure ζ -Fe₂N (figure 11). Ces exemples se retrouvent plusieurs fois sur le diagramme, on peut supposer que l'échantillon se trouve sous la forme ϵ , mais on ne peut conclure formellement. Il peut également s'agir d'un mélange des deux phases.

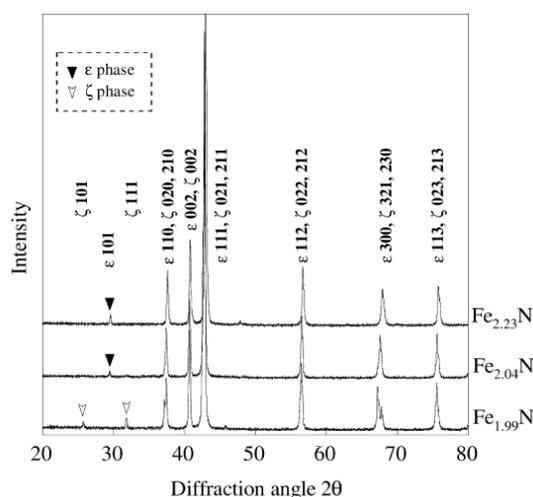


Figure 10 : Diagramme de diffraction des rayons X réalisé par Kano et al⁴ de 3 échantillons de nitrures de fer ayant des ratios fer/azote différents

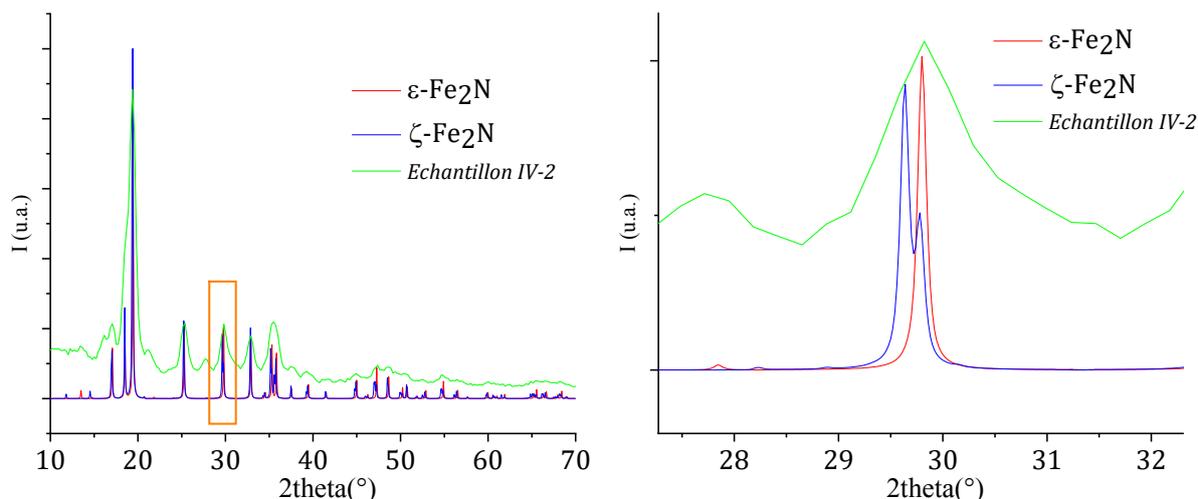


Figure 11 : Diagramme WAXS de l'Echantillon IV-2 en comparaison avec la structure de ζ -Fe₂N (ref. ICSD 152811) et de ϵ -Fe₂N (ref. ICSD 44612), avec à gauche l'ensemble du diagramme et à droite un zoom sur la région des 30°.

Les mesures magnétiques correspondant à l'Echantillon IV-2, à une température de 2,5 K après FC présentent un cycle d'hystérésis possédant une aimantation de 105 A.m².kg⁻¹_{Fe} à 5 T et un champ coercitif de 70 mT (figure 12). A 300 K, l'assemblée de nanoparticules présente encore un cycle d'hystérésis magnétique avec un champ coercitif de 2mT et une aimantation de 68 A.m².kg⁻¹_{Fe} à 5 T. Notre échantillon décrit le comportement d'un matériau ferromagnétique, avec une valeur d'aimantation à 5 T de fois plus faible de que celle de l'échantillon avant le traitement de nitruration.

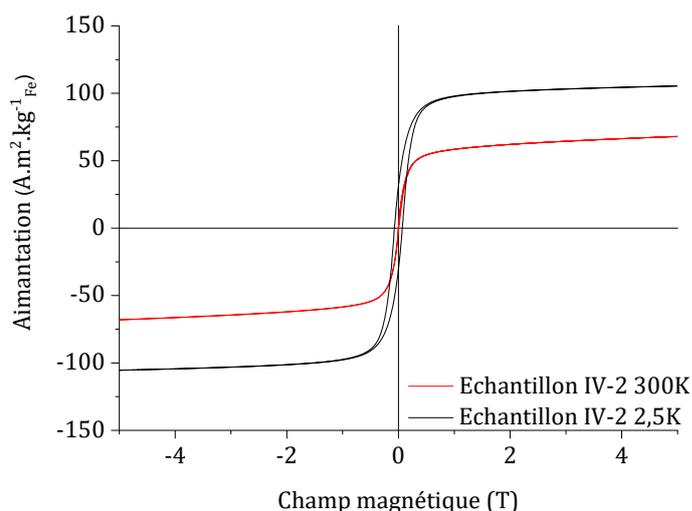


Figure 12 : Cycles d'hystérésis enregistrés à 2,5 K et 300 K de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{OA}/\text{HDA}$ sous flux de H_2/Ar pendant 1 h à 200 °C puis sous flux de NH_3 pendant 5 h à 200 °C Echantillon IV-2

Plusieurs articles rapportent les propriétés magnétiques des phases $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ et $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ sur la base de calculs théoriques ou de mesures expérimentales (tableaux 1 et 2). Très peu de calculs théoriques décrivent la phase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ et les résultats concernant la phase $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ sont assez divergents (état ferromagnétique ou paramagnétique). Expérimentalement, Mekata *et al*⁵ ont montré que les propriétés magnétiques de la phase ε étaient très dépendantes de la quantité d'azote introduite, en mesurant pour les compositions $\varepsilon\text{-FeN}_{0,399}$, $\varepsilon\text{-FeN}_{0,435}$, $\varepsilon\text{-FeN}_{0,471}$, $\varepsilon\text{-FeN}_{0,479}$ et $\varepsilon\text{-FeN}_{0,490}$ un moment magnétique respectivement de 1,3 ; 1,1 ; 0,56 ; 0,39 et 0,08 μ_B . Ainsi, il suffit que la concentration en azote soit légèrement différente d'un échantillon à un autre pour observer une modification plus ou moins conséquente des propriétés magnétiques.

Publication	Phase	Etat magnétique constaté
Rao <i>et al</i> ⁶ (2018)	$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	Ferromagnétique
Chen <i>et al</i> ⁷ (2015)	$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	Paramagnétique
Fang <i>et al</i> ⁸ (2011)	$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	Ferromagnétique
Fang <i>et al</i> ⁸ (2011)	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	Ferromagnétique
Eck <i>et al</i> ⁹ (1999)	$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	Paramagnétique

Tableau 1 : Propriétés magnétiques calculées pour les phases $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$

Publication	Phase	Etat magnétique constaté
Kano <i>et al</i> ⁴ (2011)	ζ -Fe ₂ N	Antiferromagnétique
Hinomura <i>et al</i> ¹⁰ (1998)	ζ -Fe ₂ N	Antiferromagnétique
Bainbridge <i>et al</i> ¹¹ (1973)	ζ -Fe ₂ N	Paramagnétique
Mekata <i>et al</i> ⁵ (1972)	ζ -Fe ₂ N	Ferromagnétique
Mekata <i>et al</i> ⁵ (1972)	ε -Fe ₂ N	Ferromagnétique
Rechenbach ¹² (1996)	ζ -Fe ₂ N	Paramagnétique

Tableau 2 : Propriétés magnétiques mesurées pour les phases ζ -Fe₂N et ε -Fe₂N

Dans notre cas, à 5K, nous observons un comportement ferromagnétique et une aimantation à saturation de $105 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ (soit $1,05 \mu_{\text{B}}$) ce qui est plus faible que ce qui est obtenu par calculs théoriques ($2,9 \mu_{\text{B}}$ d'après Fang *et al*) mais cela reste cohérent avec les mesures expérimentales de Mekata *et al*⁵. Cependant, les valeurs des aimantations à saturation expérimentales étant très rarement fournies dans la littérature, il est difficile de comparer plus avant.

L'Echantillon IV-2 a également été analysé par spectroscopie Mössbauer à une température de 5K. Le spectre rapporté en figure 13 a pu être modélisé en prenant en compte 4 composantes correspondant à une phase Fe₂N paramagnétique (courbe rouge), à une phase Fe₂N ferromagnétique (courbe verte), à des traces de fer(0) ferromagnétique (courbe bleue) et à des traces d'oxydes de comportement superparamagnétique (en cyan). L'échantillon analysé possède des caractéristiques magnétiques mélangeant un comportement paramagnétique et un comportement ferromagnétique.

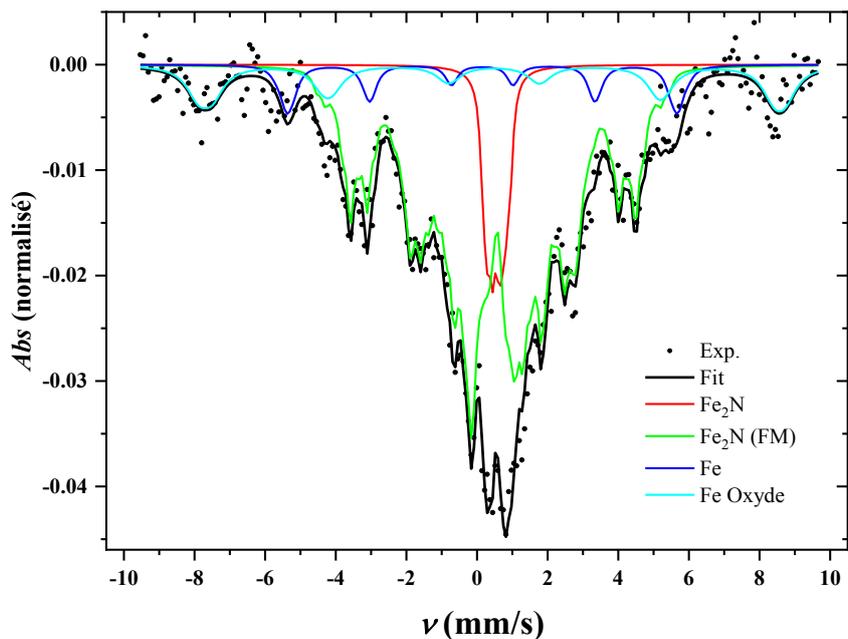


Figure 13 : Analyse Mössbauer à 5 K de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{OA}/\text{HDA}$ sous flux de H_2/Ar pendant une heure à 200 °C puis sous flux de NH_3 pendant 5 h à 200 °C (Echantillon IV-2)

L'analyse Mössbauer de notre échantillon se rapproche fortement des résultats obtenus par Mekata *et al*⁵ pour la phase $\epsilon\text{-FeN}_{0,48}$ (figure 14). Ces auteurs rapportent que, selon la quantité d'azote incorporée, les spectres obtenus évoluent d'un sextuplé bien défini à un spectre en forme de V sans réelle structure, en accord avec une réduction du caractère ferromagnétique et du moment magnétique local. Il est à noter que la phase orthorhombique ne présente qu'un doublet paramagnétique à basse température.

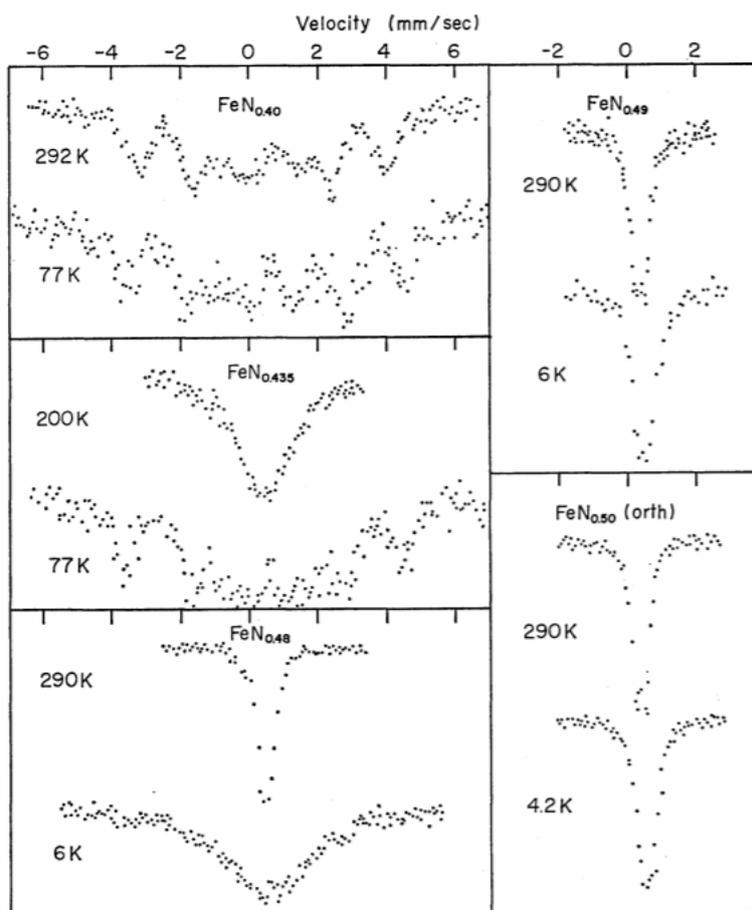


Figure 14 : Analyses Mössbauer effectuées sur les échantillons ϵ -FeN_{0,40} ; ϵ -FeN_{0,435} ; ϵ -FeN_{0,48} ; ϵ -FeN_{0,49} et ζ -FeN_{0,5} à différentes températures⁵

L'analyse détaillée de notre spectre fait apparaître une composante de type ϵ -FeN_x avec $x < 0.5$ (73 % de la contribution). Une contribution due à une phase paramagnétique est également probable (pour moins de 9%). Il est toutefois difficile d'être absolument affirmatif quant à la nature de cette contribution. Elle pourrait correspondre à des nano-domaines superparamagnétiques de ϵ -FeN_x, ou bien la phase paramagnétique de ζ -FeN_{0,5}. Nous pouvons également identifier des contributions dues à du fer métallique résiduel (pour moins de 7%) et à de l'oxyde de fer (maghemite ou magnetite, pour environ 11%).

Notre protocole de nitruration a été répété plus de 5 fois et a montré une parfaite reproductibilité. A notre connaissance, le protocole expérimental publié le plus proche du nôtre pour la formation de poudres de Fe₂N est celui de Tessier *et al*¹³, où une poudre de fer commerciale est exposée à un flux d'ammoniac pendant 24h à des températures comprises entre 420°C et 450°C (figure 15). La structure ζ -Fe₂N a été obtenue dans ce cas. Cependant, les propriétés magnétiques n'y sont pas rapportées.

Sachant que la taille des nanoparticules de fer que nous avons utilisées comme matériau de départ est environ 100 fois plus petite, il n'est pas étonnant d'obtenir une phase Fe₂N à des température et durée de synthèse plus faibles.

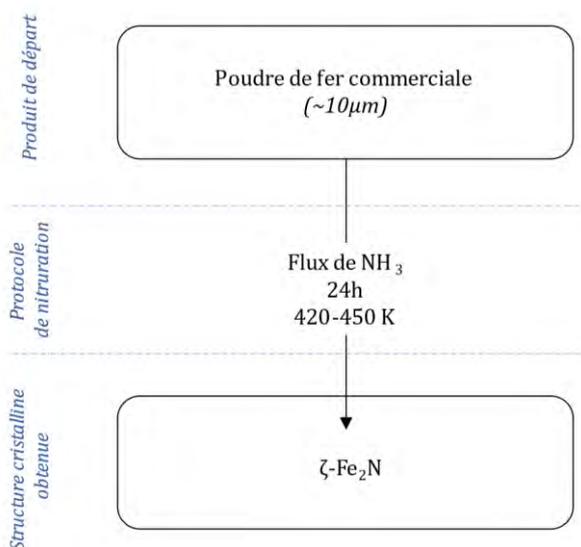


Figure 15 : Protocole expérimental pour la synthèse de ζ -Fe₂N selon Tessier *et al.*¹³

Des tests de résistance de la phase ε -Fe₂N à l'air et à l'eau ont été effectués :

- Après la synthèse de la phase ε -Fe₂N via le protocole de référence, une analyse structurale a été effectuée sur de la poudre laissée à l'air libre pendant 2 semaines (*Echantillon IV-3*)
- Après la synthèse de la phase ε -Fe₂N via le protocole de référence, la poudre obtenue a été plongée dans l'eau pendant environ 1h30 puis séchée (*Echantillon IV-4*).

L'analyse par DRX (figure 16) ne met en évidence aucune altération de la structure dans un cas comme dans l'autre.

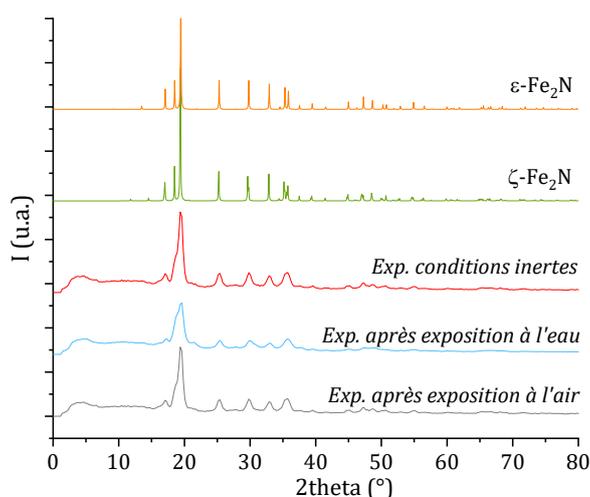


Figure 16 : Analyse structurale de poudre de Fe₂N après exposition à l'air (*Echantillon IV-3* en noir) ou à l'eau (*Echantillon IV-4* en bleu)

Les propriétés magnétiques de la poudre ayant été mise dans l'eau (figure 17), ne semblent pas avoir affectées. On observe une aimantation de $114 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ à 5T et un champ coercitif de 80 mT. Ces résultats sont cohérents par rapport à ceux obtenus pour l'*Echantillon IV-2*. Il en est de même pour la poudre ayant été laissée à l'air libre, son aimantation à 5T est de $114 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$ mais son champ coercitif est un peu plus faible (55 mT).

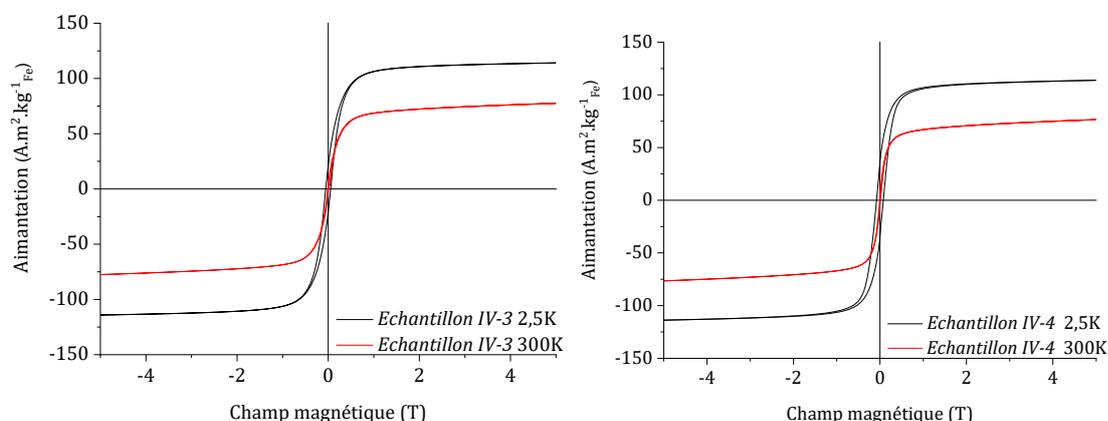


Figure 17 : Cycles d'hystérésis à 2,5 K et 300 K de Fe_2N après exposition à l'air (Echantillon IV-3) ou à l'eau (Echantillon IV-4)

Ainsi, les mesures structurales et magnétiques concordent pour affirmer que la phase formée n'a pas été modifiée par contact avec l'air ou l'eau.

Afin d'obtenir des images plus précises des nanoparticules après nitruration, une goutte d'une solution colloïdale composée de nanoparticules de fer (0) (*Echantillon II-5*) dans du toluène a été déposée sur une grille résistante à la chaleur (grille de nickel recouverte d'un film de SiO_2) et a été traitée avec le même protocole de nitruration. De cette façon il est possible d'observer les nanoparticules après nitruration en microscopie haute résolution. Il faut cependant garder à l'esprit que dans ce cas, la réactivité des nanoparticules peut être différente. En effet, sur la grille, seule une monocouche de nanoparticules est mise en contact avec les gaz réactifs tandis que dans le cas de la poudre, une étape de diffusion au sein de l'échantillon est nécessaire pour nitrurer la totalité de la poudre. Ainsi, les nanoparticules déposées sur grille étant très isolées les unes des autres, elles sont susceptibles de subir une nitruration plus violente.

Les grilles ont été observées au CEMES par le Dr. M-J. Casanove sur un microscope TECNAI. Celles-ci subissent un rapide passage à l'air juste avant leur insertion dans le microscope. Les clichés de microscopie obtenus ont pu confirmer les observations précédentes réalisées au MEB. La nitruration n'induit pas de coalescence des nanoparticules, et préserve la nanostructuration de l'échantillon.

Sur la grille, deux types de nanoparticules sont observés. Chaque type est bien distinct, séparé spatialement dans des zones différentes de la grille.

- Le premier type de nanoparticules observé correspond à des nanoparticules dont la forme parallélépipédique initiale est conservée (figure 18). Elles sont légèrement plus grosses et semblent creuses. L'intérieur des NPs est beaucoup plus clair et il est difficile de conclure sur sa composition. La piste d'un oxyde de fer est privilégiée car certaines des distances interatomiques correspondant à de la magnétite sont observées. Mais la qualité de l'observation ne permet pas de conclure formellement. Si la magnétite était effectivement présente au sein de l'échantillon, celle-ci aurait pu se former lors du passage à l'air de la grille. Cela accrédirait l'hypothèse que les nanoparticules ne soient pas nitrurées jusqu'au cœur et que la couche de nitrure formée laisse diffuser le dioxygène jusqu'au cœur de fer. L'extérieur des NPs correspond à une couronne polycristalline de Fe_2N . Cet effet de nanoparticules creusées après traitement ressemble à un effet Kirkendall. Cet effet a déjà été observé lors de l'oxydation violente de nanoparticules de fer. Il n'a cependant pas été reporté dans la littérature avec l'ammoniac.
- Le deuxième type de nanoparticules correspond à des nanoparticules homogènes de nitrures de fer Fe_2N , plus petites que les NPs de fer initiales (figure 19). Contrairement aux précédentes, elles ne semblent pas creusées et certaines sont monocristallines.

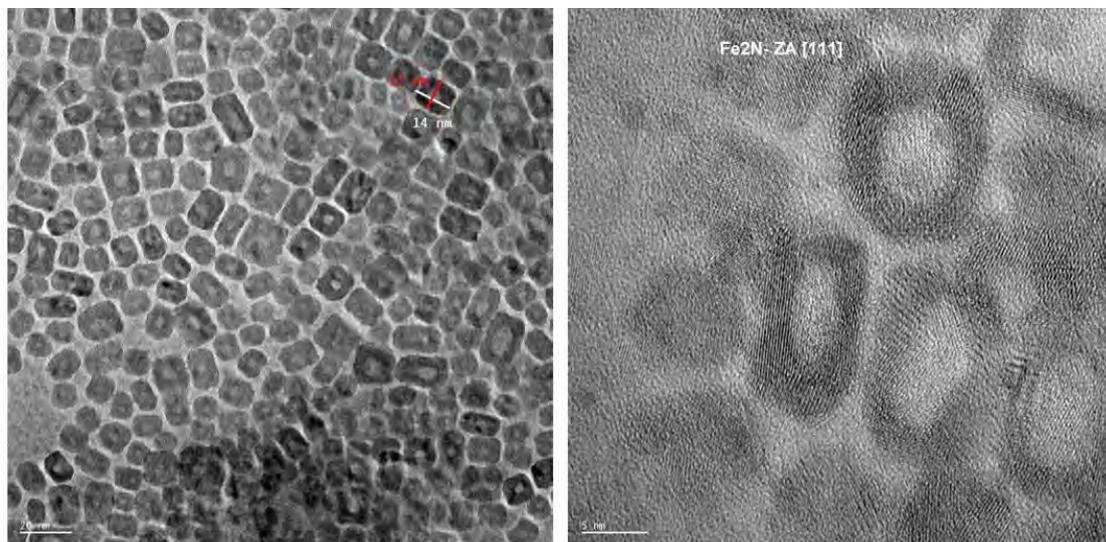


Figure 18 : Image de microscopie haute résolution de l'Echantillon IV-2 (barre d'échelle à gauche : 20 nm, barre d'échelle à droite 5 nm)

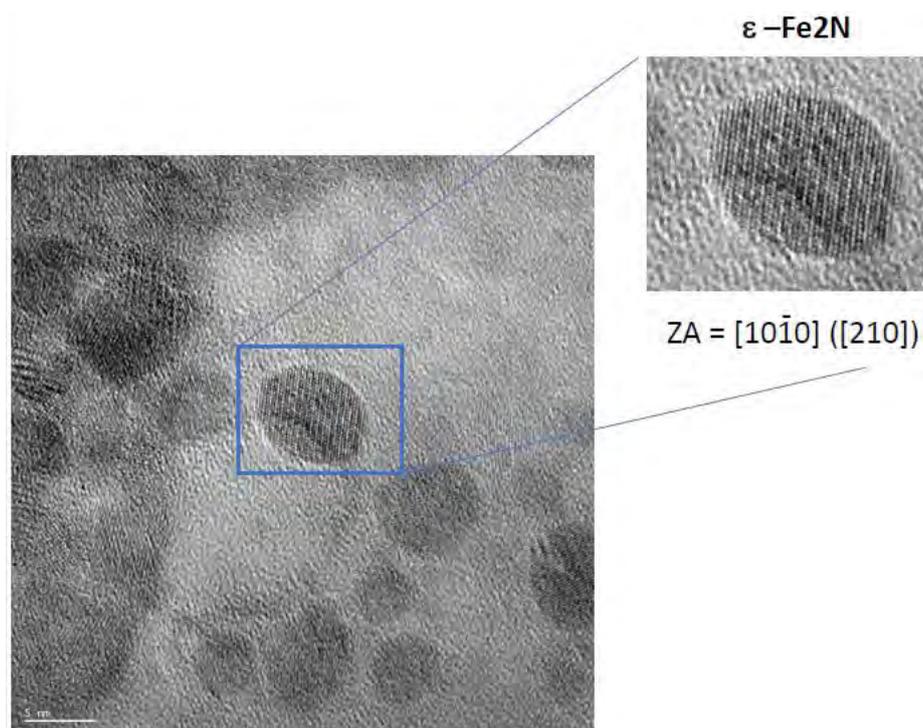


Figure 19 : Image de microscopie de l'Echantillon IV-2 (barre d'échelle 5 nm)

Ces résultats de HREM permettent de voir comment évolue la morphologie des nanoparticules lors de la nitruration. Elle permet aussi de confirmer les résultats obtenus en WAXS sur la structure de l'échantillon, car de nouveau la phase Fe_2N est observée. Les plans ont été indexés sur la base de la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$, mais la précision n'est pas suffisante pour exclure la phase $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$. La surface des nanoparticules est donc assez réactive pour réagir avec l'ammoniac et ainsi former des nitrures. Ce lot de particules II-5, préparé avec un mélange HDA/AO paraît être adapté pour les tests de nitruration sous ammoniac. C'est pourquoi nous avons décidé de poursuivre les tests de nitruration avec ce lot de nanoparticules.

Afin d'accéder à d'autres phases nitrure de fer et surtout de limiter l'introduction d'azote dans la structure cristalline du fer, nous avons apporté différentes modifications sur la procédure expérimentale en prenant garde de ne modifier qu'un paramètre à la fois :

- Diminution de la température lors de l'exposition au flux d'ammoniac
- Diminution du temps d'exposition au flux d'ammoniac
- Elimination de l'étape de « nettoyage », c'est-à-dire la suppression de l'étape sous flux de H_2 .

Les phases cristallines formées lors de ces tests sont répertoriées figure 20 telles qu'elles ont pu être identifiées par diffraction des rayons X. En règle générale, ces nouveaux protocoles conduisent à des phases moins riches en azote.

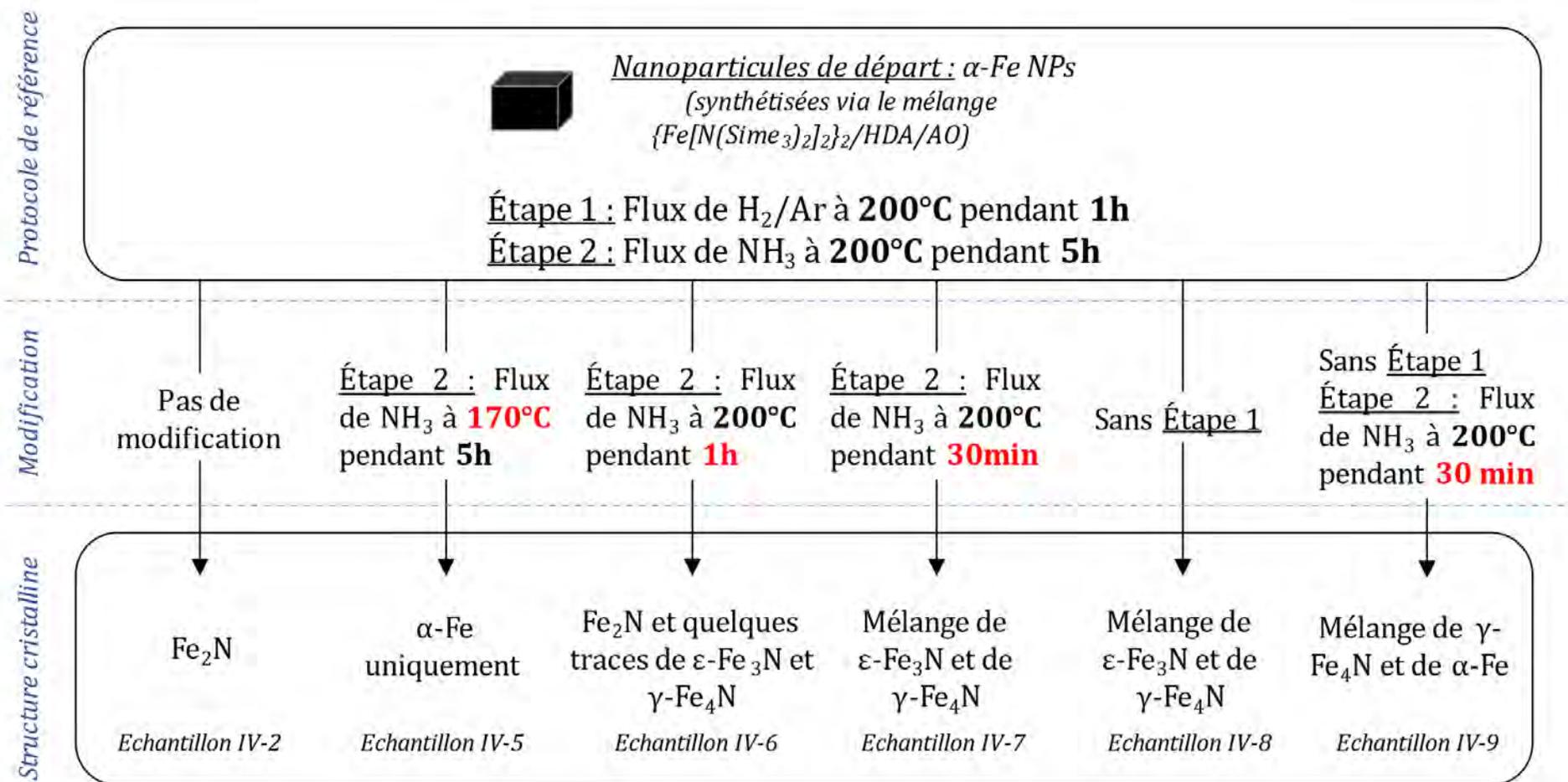


Figure 20: Différentes conditions de nitruration sous flux d'ammoniac appliquées aux nanoparticules synthétisées avec un ajout de HDA/AO. Echantillon IV-2, Echantillon IV-5, Echantillon IV-6, Echantillon IV-7, Echantillon IV-8, Echantillon IV-9

La réduction de la température à 170 °C (*Echantillon IV-5*) ne permet pas la formation de nitrures de fer sur le lot de nanoparticules choisi initialement. Cependant nous avons vu dans le chapitre 1 que cette température (et même de plus faibles, jusqu'à 150 °C) pouvait conduire à la formation de nitrures de fer mais sur des périodes d'exposition beaucoup plus longues (environ 15h). Dans notre cas, une très faible quantité d'azote peut avoir commencé à diffuser ou s'insérer dans la couche de surface sans que ceci ne soit détectable par les techniques de rayons X. Ainsi, réaliser ce protocole avec une durée trois fois plus longue pourrait peut-être permettre d'insérer une quantité détectable d'azote dans la structure cristalline des nanoparticules de fer.

La réduction du temps d'exposition à l'ammoniac (*Echantillons IV-6* et *IV-7*) conduit uniquement à des mélanges de phases nitrure moins riches en azote (ϵ -Fe₃N, γ -Fe₄N) (figure 21) sans qu'il soit possible de déterminer s'il s'agit d'un mélange de NPs ou d'un gradient de phases au sein de chaque particule. Une étude HREM sur un échantillon obtenu par nitruration d'un dépôt sur grille de microscopie n'a apporté aucune information car celui-ci bougeait trop sous le faisceau électronique.

La comparaison entre les *Echantillons IV-2* et *IV-8* d'une part, *IV-7* et *IV-9* d'autre part montre que l'élimination de l'étape de nettoyage rend plus difficile l'insertion de l'azote, mais ne l'empêche pas. Ainsi l'analyse structurale de l'échantillon *IV-8* montre qu'il est composé de γ -Fe₄N et de Fe (0). Cette étape n'est donc pas forcément nécessaire et l'éliminer permet même en limitant l'introduction de l'azote d'accéder à des phases plus pauvres en azote, mais elle suppose une grande reproductibilité dans l'étape de purification des NPs de fer afin de s'assurer d'un taux reproductible de ligands résiduels d'un lot à l'autre.

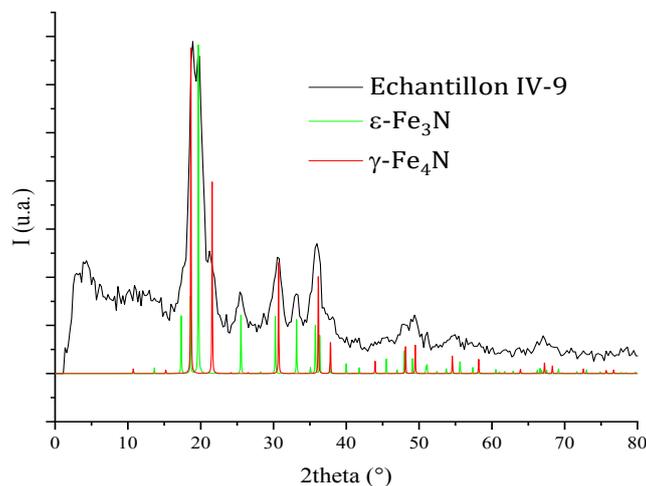


Figure 21 : Diffractogramme WAXS de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{OA}/\text{HDA}$ sous un flux de H₂ pendant 1 h à 200 °C un de flux de NH₃ pendant 30 min à 200 °C, *Echantillon IV-7*

Afin d'homogénéiser les échantillons constitués de plusieurs phases, nous avons réalisé des recuits sur ces échantillons en les chauffant sous argon pendant 3 heures à 200°C. Cependant nous n'avons pas détecté de modification structurale après recuit.

b) Avec un lot de nanoparticules $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{AP}$

En exposant à l'ammoniac un lot de NPs, obtenues par décomposition du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ en présence du mélange des ligands hexadécylamine et acide palmitique (*Echantillon II-4*), dans les mêmes conditions de traitement que le protocole de référence de l'*Echantillon IV-2*, on obtient un mélange de phases Fe_2N et $\alpha\text{-Fe}$ (*Echantillon IV-10*). Comme la teneur massique en fer est plus faible dans ce lot de nanoparticules que pour celles préparées en présence d'acide oléique, nous supposons que cet excès de ligand n'a pas été totalement éliminé par le traitement sous H_2 et que sa décomposition thermique (probablement pour former une couche de carbone voir des carbures de surface) limite l'insertion d'azote dans certaines zones de l'échantillon.

Au niveau des propriétés magnétiques, les cycles d'hystérésis avant /après nitruration sont assez similaires (figure 22), atteignant la même aimantation à saturation à 5 K ($200 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$). On peut quand même noter les différences suivantes :

- A 5 K, après traitement, les nanoparticulesaturent moins rapidement et possèdent un champ coercitif légèrement supérieur.
- A 300 K, après traitement, l'aimantation est légèrement plus basse passant de 196 à $172 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{Fe}}$.

Ces modifications peuvent s'expliquer par la présence de Fe_2N , mais montrent que la proportion $\text{Fe}_2\text{N}/\text{Fe}$ est faible car le comportement du fer domine.

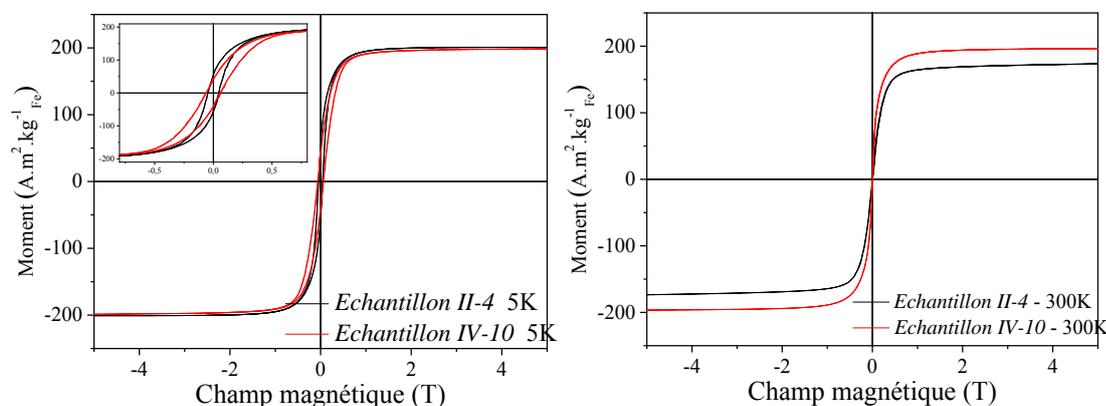


Figure 22 : Cycles d'hystérésis de l'échantillon à 5 K (à gauche) et à 300 K (à droite) avant et après exposition à l'ammoniac. *Echantillon IV-10*

Lorsque le même échantillon est exposé pendant 15 heures à 180 °C sous flux d'ammoniac sans traitement préalable à l'hydrogène, l'analyse structurale ne met en évidence aucune phase nitrure (figure 23). L'étape de prétraitement sous H₂ apparaît donc comme déterminante et il serait intéressant, pour cet échantillon d'en allonger la durée.

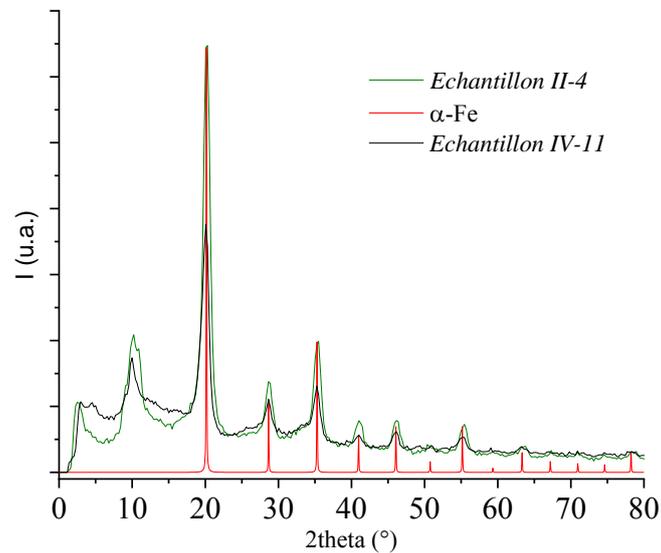


Figure 23 : Analyse structurale de nanoparticules avant et après exposition à un flux d'ammoniac à 180 °C pendant 15 h. (*Echantillon IV-11*)

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les tests d'exposition à un flux d'ammoniac de différents lots nanoparticules de fer (0). Le premier lot correspond à de très petites nanoparticules (environ 1,5 nm) de structure β -Mn, avec beaucoup de ligands en surface mais *a priori* très réactives compte tenu de leur taille. Le second lot correspond à des nanoparticules plus grosses (8 - 10 nm) et de structure cc, mais plus « propres », la surface étant plus accessible car moins encombrée.

L'ammoniac s'est avéré, sans surprise, être une source d'azote beaucoup plus réactive que le diazote.

Dans le premier cas, l'analyse structurale du nanomatériau obtenu montre une distance dans l'espace réel qui correspondrait à une liaison Fe-N, et un profil dans l'espace réciproque légèrement modifié, ce qui pourrait suggérer l'insertion d'azote dans la structure. Les propriétés magnétiques de l'échantillon sont aussi impactées par une réduction de l'aimantation et une augmentation de la coercivité à basse température.

Dans le second cas, nous avons observé différentes phases de nitrures de fer telles que ϵ -Fe₂N ou ζ -Fe₂N, ϵ -Fe₃N et γ -Fe₄N. Nous avons remarqué que le type de ligand utilisé pendant la synthèse jouait sur la réactivité de surface et la diffusion de l'azote. En effet, la nitruration est ralentie lorsque l'on utilise des nanoparticules synthétisées avec l'acide palmitique, en comparaison avec celles élaborées dans l'acide oléique. Pourtant, la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées en présence d'acide palmitique ou d'acide oléique sont assez proches : d'un côté nous avons des nanoparticules cubiques de 8,7 nm de côté et de l'autre des parallélépipèdes de dimensions 8x10nm et elles présentent le même facettage (100). Ainsi, on peut supposer que la différence de réactivité de ces deux lots vis-à-vis de l'ammoniac ne repose que sur la réactivité de surface et des ligands (nature et quantité piégée autour des nanoparticules).

En modifiant les conditions de température, le temps d'exposition à l'ammoniac, le nettoyage ou non de la surface des nanoparticules à l'aide d'un flux d'hydrogène, il est possible de gérer, et notamment diminuer, la quantité d'azote que l'on incorpore dans les nanoparticules.

Plusieurs difficultés ont été rencontrées pour la synthèse des nitrures de fer. L'une d'entre elles a été le temps. En effet, pour tester le plus grand nombre de paramètres et pouvoir ainsi trouver les conditions nécessaires à la synthèse d'une phase de nitrures de fer pure, il faut beaucoup de nanoparticules. Or, la durée d'une synthèse de nanoparticules (ce qui correspond à environ 80mg de poudre) correspond à une semaine complète, sans tenir compte du temps de caractérisation (microscopie, analyse magnétique, analyse structurale...). Cela a donc limité le nombre de tests et il a fallu faire preuve de stratégie afin de choisir au mieux les conditions de traitement sous diazote ou ammoniac pour éviter de gaspiller du temps.

Mais la plus grande difficulté reste que l'ensemble des manipulations se déroulent sous conditions inertes. Elles ont toutes été réalisées sous argon, que ce soit la synthèse des complexes, la synthèse des nanoparticules, les analyses magnétiques, les analyses structurales, les tests sous flux et sous pression. La moindre trace d'air oxyde immédiatement des nanoparticules et compromet la nitruration. Il s'agit d'un travail long et minutieux, reposant sur la manipulation de très petites quantités.

Maintenant que nous avons prouvé que les nanoparticules de fer(0) préparées par voie organométallique étaient capables d'activer la liaison N-H et d'incorporer l'azote, l'objectif est d'affiner les conditions expérimentales pour synthétiser des phases moins nitrurées, pures, dont notamment la phase α'' -Fe₁₆N₂ d'intérêt pour les applications dans le domaine des aimants.

Bibliographie

1. Liu ZQ, Li DX, Hei ZK, Hashimoto H. Identification of ϵ' -Fe₂N and ϵ' -Fe₃N superstructures studied with high-resolution electron microscopy. *Scripta Materialia*. 2001;45(4):455-462. doi:10.1016/S1359-6462(01)01045-4
2. Hasegawa M, Yagi T. Systematic study of formation and crystal structure of 3d-transition metal nitrides synthesized in a supercritical nitrogen fluid under 10 GPa and 1800K using diamond anvil cell and YAG laser heating. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;403(1):131-142. doi:10.1016/j.jallcom.2005.04.197
3. Nagakura S, Tanehashi K. Electronic Structure of Iron Nitrides Studied by Electron Diffraction. II. ϵ -Fe₂N and ζ -Fe₂N. *J Phys Soc Jpn*. 1968;25(3):840-846. doi:10.1143/JPSJ.25.840
4. Kano M, Nakagawa T, Yamamoto TA, Katsura M. Magnetism, crystal structure and nitrogen content near the ϵ - ζ phase boundary of iron nitrides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001;327(1):43-46. doi:10.1016/S0925-8388(01)01560-2
5. Mekata M, Yoshimura H, Takaki H. Magnetic Study on Hexagonal Nitrides of 3d Transition Metals. *J Phys Soc Jpn*. 1972;33(1):62-69. doi:10.1143/JPSJ.33.62
6. Rao KS, Salunke HG. Competing ferromagnetic and anti-ferromagnetic interactions in iron nitride ζ -Fe₂N. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;449(Supplement C):582-589. doi:10.1016/j.jmmm.2017.10.041
7. Chen J-S, Yu C, Lu H. Phase stability, magnetism, elastic properties and hardness of binary iron nitrides from first principles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;625:224-230. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.130
8. Fang, C. M.; van Huis, M. A.; Jansen, J.; Zandbergen, H. W. Role of Carbon and Nitrogen in Fe₂C and Fe₂N from First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B* 2011, 84 (9), 094102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.094102>.
9. Eck B, Dronskowski R, Takahashi M, Kikkawa S. Theoretical calculations on the structures, electronic and magnetic properties of binary 3d transition metal nitrides. *J Mater Chem*. 1999;9(7):1527-1537. doi:10.1039/A809935I
10. Hinomura T, Nasu S. A study of Fe--N alloy systems. *Hyperfine Interactions*. 1998;111(1):221-226. doi:10.1023/A:1012614019538
11. Bainbridge J, Channing DA, Whitlow WH, Pendlebury RE. A Mössbauer and X-ray investigation of ξ -Fe₂N. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1973;34(9):1579-1586. doi:10.1016/S0022-3697(73)80229-X

12. Rechenbach D, Jacobs H. Structure determination of ζ -Fe₂N by neutron and synchrotron powder diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996;235(1):15-22. doi:10.1016/0925-8388(95)02097-7
13. Tessier F, Navrotsky A, Niewa R, *et al.* Energetics of binary iron nitrides. *Solid State Sciences*. 2000;2(4):457-462. doi:10.1016/S1293-2558(00)00151-

CHAPITRE V

**Synthèse de FeNPs en présence de N₂
ou NH₃**

Chapitre 5 : Synthèse de FeNPs en présence de N₂ ou NH₃

Introduction.....	184
I. Synthèse de nanoparticules de fer en présence de N ₂	186
II. Synthèse de FeNPs en présence de NH ₃	188
a) Avec NH ₃ comme atmosphère.....	188
b) Avec NH ₃ synthétisé <i>in situ</i>	192
Conclusion	195
Bibliographie	196

Introduction

Une approche totalement différente des précédentes consiste à décomposer directement le précurseur de fer en présence d'une source d'azote pour réaliser une nitruration « one pot ». Cette approche est inspirée de Cloud *et al.*¹, qui utilisent une méthode de dépôt chimique en phase vapeur impliquant directement un complexe de fer, le Fe[N(t-Bu)₂]₂, en présence d'ammoniac gazeux, permettant la formation d'un film de nitrure de fer Fe₄N à température ambiante (25°C). Cet exemple permet de montrer que NH₃ est capable de se comporter comme source d'azote permettant de conduire à la formation de nitrures de fer.

Concernant le diazote, même s'il est très abondant dans la nature (78% de l'atmosphère terrestre) il est très difficile à utiliser tel quel par sa forte stabilité fournie par la triple liaison N-N et l'absence de moment dipolaire. Cependant, plusieurs études montrent que de nombreux complexes de fer sont capables d'activer les molécules de N₂ afin de les rendre capable d'être des sources potentielles d'azote.² C'est le cas des complexes présentés en figure 1, qui sont performants comme catalyseurs pour la conversion de N₂ en NH₃.³ Un mécanisme hypothétique de transformation de N₂ en NH₃ à l'échelle atomique est décrit par le cycle de Chatt en présence de protons.⁴ Ce modèle utilise le molybdène comme centre métallique et propose différents intermédiaires Mo(N_xH_y).

Les complexes amidures de fer sont présentés comme de bons candidats, ce qui pourrait concorder avec l'utilisation des complexes {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ et {Fe[NPh₂]₂}₂ que nous employons au laboratoire.⁵⁻⁷

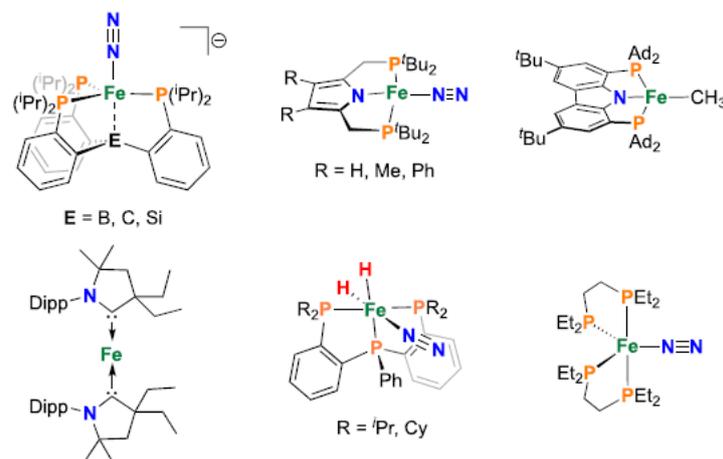


Figure 1 : Exemples de complexes de fer utilisés comme précurseurs catalytiques pour la conversion de N₂ en NH₃³

Le diazote est capable de se lier au centre métallique via plusieurs approches. Les deux les plus communes sont représentées figure 2. Dans le cas du fer, le couplage le plus observé est μ -1,2-N₂.

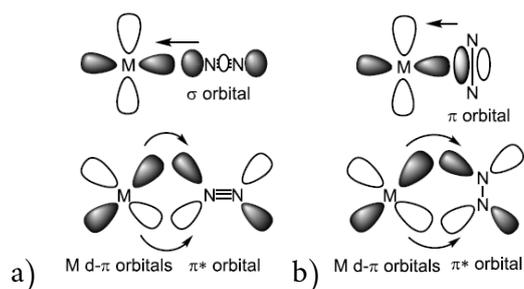


Figure 2 : Les deux principaux modes de coordination entre le diazote et un centre métallique : a) μ -1,2-N₂ ; b) μ - η^2 : η^2 -N₂ ²

Le développement de complexes moléculaires permettant l'activation de N₂ est un domaine de recherche très actuel. Une des motivations principales pour trouver des complexes permettant d'activer N₂ est de répondre à la demande croissante de la production mondiale en ammoniac en trouvant une alternative au procédé Haber-Bosch, qui requiert des conditions extrêmes de synthèse en termes de pression et de températures. Par exemple, une méthode consiste à comprendre comment la nitrogénase, enzyme capable de catalyser la réduction de N₂ en NH₃, procède.⁸

Dans notre cas, l'idéal serait de réussir à activer N₂ grâce au complexe amidure de fer, puis que celui-ci se décompose pour libérer l'atome de fer et permette ainsi la formation de nitrures de fer. Par conséquent, les sources d'azotes que nous avons décidé d'utiliser directement sur un précurseur de fer sont l'ammoniac et le diazote gazeux. N'étant pas équipés au laboratoire pour la gestion de mélanges gazeux, nous avons choisi, pour démarrer cette étude, la seule voie de synthèse de nanoparticules de fer maîtrisée au laboratoire qui n'implique pas la présence d'hydrogène comme agent réducteur, à savoir la synthèse en présence du mélange de ligands HDA.HCl/HDA.⁹ De plus, cette synthèse de nanoparticules met en jeu, dans le mécanisme réactionnel proposé la formation d'un hydrure de fer, permettant potentiellement l'activation de N₂.

I. Synthèse de nanoparticules de fer en présence de N₂

Afin de voir s'il était possible d'intégrer directement de l'azote dans la structure des nanoparticules de fer pendant leur synthèse, l'atmosphère d'argon habituellement utilisée pour la synthèse de nanoparticules via le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et le mélange de ligands HDA.HCl/HDA a été remplacée par une atmosphère de 3 bars de N₂ (*Echantillon V-1*). Comme pour la synthèse conduite sous argon, la solution passe progressivement au marron clair au noir, et un dépôt blanc se forme près du col de la bouteille de FP. Celui-ci est retiré en fin de synthèse, puis les NPs formées sont purifiées par lavage selon la procédure habituelle. Elles sont facilement collectées à l'aide d'un aimant.

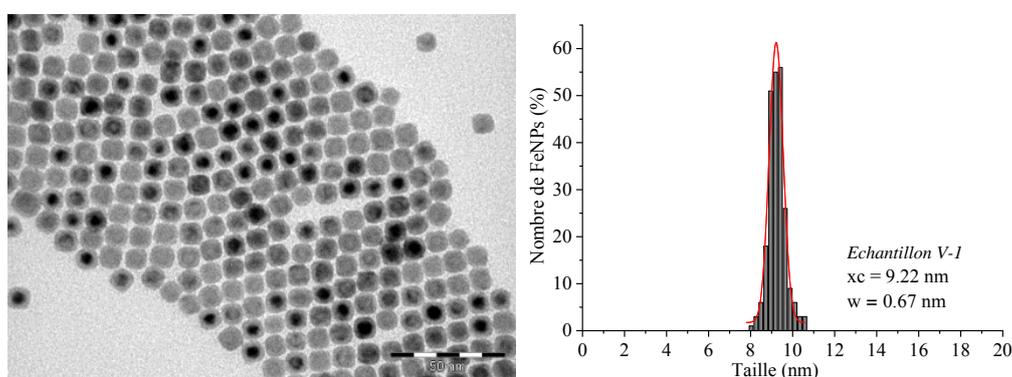


Figure 3: Image MET de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$ sous N₂ et distribution en taille correspondante. *Echantillon V-1*

Les observations par MET montrent que la taille et la forme des nanoparticules restent similaires à celles des nanoparticules de fer synthétisées sous une atmosphère de 1 bar d'argon, mais avec la particularité d'avoir une distribution en taille plus étroite (figure 3). De plus, elles semblent mieux facettées, ce qui est peut-être dû à un effet d'adsorption du diazote sur les facettes du fer. En effet, une étude se basant sur le théorème de Wulff montre que la présence de N₂ favorise la proportion des faces (100) aux faces (110), et donc favorisant la formation de grandes facettes (100) (figure 4).¹⁰

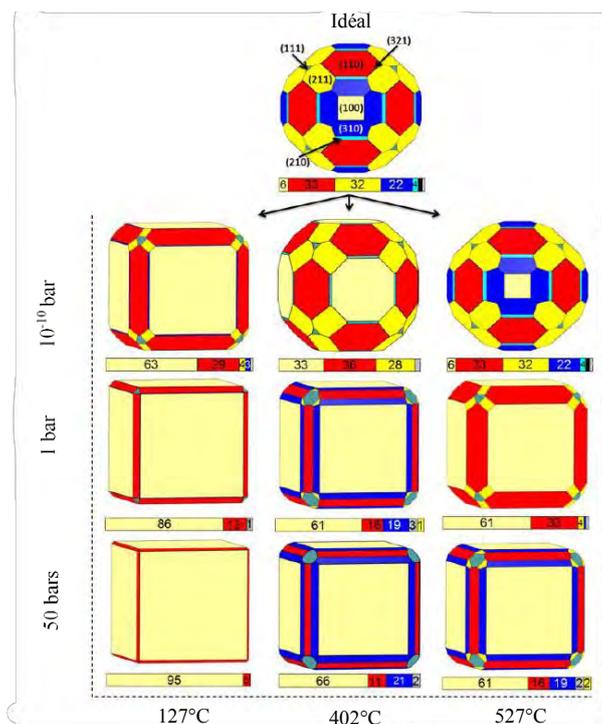


Figure 4: Forme de Wulff obtenue pour des nanoparticules de fer sous différentes températures et pression de N₂¹⁰

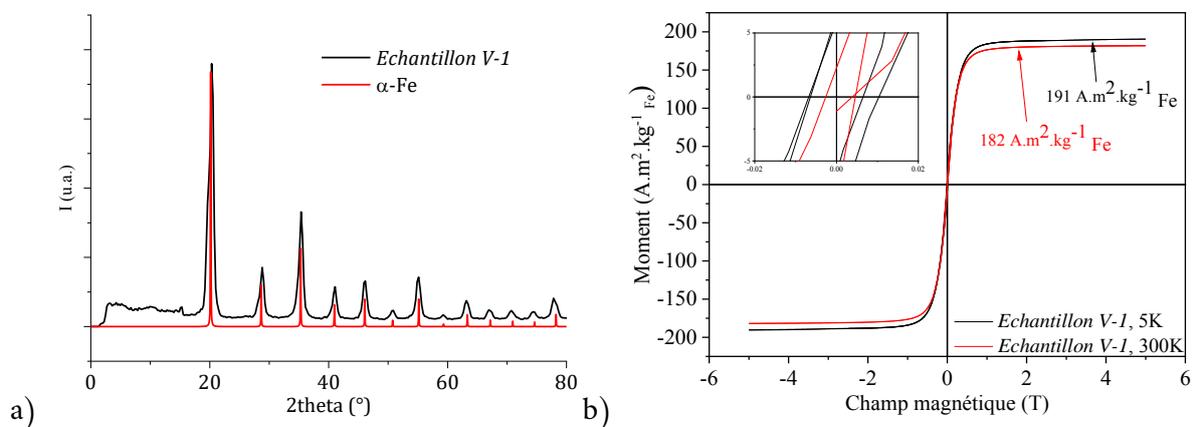


Figure 5: Nanoparticules synthétisées via $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2/HDA/HDA.HCl$ sous N₂ (*Echantillon V-1*) a) Analyse WAXS; b) Analyse magnétique à 5 K après FC et 300 K

L'analyse structurale WAXS montre la présence exclusive de Fer alpha (figure 5.a). L'absence des pics caractéristiques de la structure de NH₄Cl indique que, s'il y en a, il est uniquement sous forme amorphe. L'analyse ICP montre d'ailleurs qu'il reste une importante quantité de ligands dans le matériau car le taux massique de fer n'est que de 60%. Cependant l'analyse infra-rouge (figure 6) ne détecte que quelques pics vers 2900-3000 cm⁻¹ correspondant à la chaîne alkyle de HDA.HCl, celui-ci n'est pas éliminé lors des lavages au toluène car il y est

insoluble. Les mesures magnétiques concordent avec ces résultats car le cycle d'hystérésis correspond à celui de nanoparticules de fer métalliques. Les cycles d'hystérésis sont parfaitement symétriques et ne présentent aucun décalage. Ils sont caractérisés par un très faible champ coercitif de 10 mT (figure 5.b).

Les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre montrent donc que l'échantillon est composé de nanoparticules de fer facettées, de structure cc, et qu'il reste des ligands HDA.HCl en surface. Le facettage et la morphologie, différente de celle observée sous argon, suggèrent une interaction de l'azote avec la surface mais nous ne pouvons conclure quant à la formation éventuelle de nitrure de fer en surface de ces NPs. Il est intéressant de noter que les nanoparticules sont toujours métalliques avec une aimantation proche du massif.

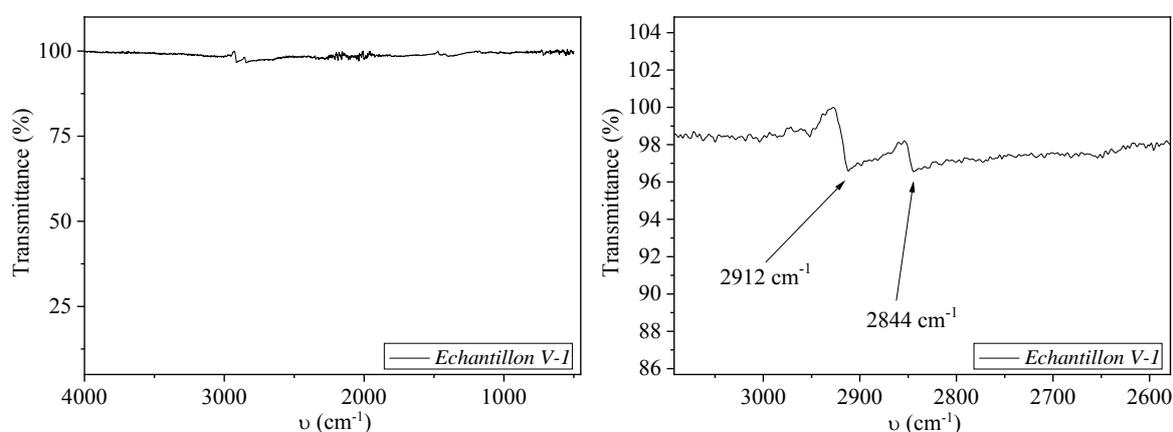


Figure 6 : Analyse infra-rouge des nanoparticules issues de la réaction entre $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et HDA/HDA.HCl sous N₂ (Echantillon V-1)

II. Synthèse de FeNPs en présence de NH₃

a) Avec NH₃ comme atmosphère

Nous avons donc décidé de réaliser cette synthèse de nanoparticules de fer sous atmosphère d'ammoniac au lieu de l'atmosphère d'argon afin de voir si une nitruration en *one pot* était envisageable (figure 7). Sachant que l'ammoniac est une amine, cela revient à augmenter le ratio amine/chlorure de fer. Selon la publication de référence de Meffre *et al*⁹ décrivant la synthèse de nanoparticules via HDA/HDA.HCl, passer d'un ratio de 2/1,5 à un ratio de 6/1,5 ne permet pas d'observer de changement significatif sur la forme des nanoparticules. Si ce comportement est préservé durant cette synthèse, la présence de NH₃ ne devrait pas *a priori* modifier la forme des nanoparticules.

On peut également se demander si la HDA peut être remplacée par une autre amine, comme l'ammoniac, et ainsi réaliser la synthèse directement avec un mélange NH₃/HDA.HCl. Cependant, lorsque l'on regarde le mécanisme réactionnel proposé, un H en alpha de l'azote est nécessaire. Avec l'ammoniac, il n'y en a pas.

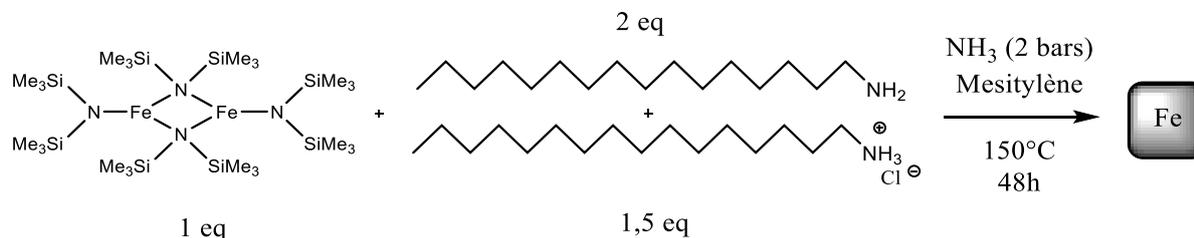


Figure 7 : Schéma de synthèse de nanoparticules de fer en suivant le protocole de synthèse de Meffre *et al.*⁹ sous pression d'ammoniac

A la fin de la réaction, on peut noter que la présence de NH₃ a eu un effet d'une manière ou d'une autre sur la synthèse car il n'y a pas de NH₄Cl (dépôt blanc) formé en haut de la bouteille Fisher Porter. Un aimant est placé sur la bouteille et un amas noir est attiré. Cet aimant est alors laissé sur la bouteille pendant 48h puis l'amas est récupéré et lavé 5 fois au toluène, le surnageant étant limpide et transparent dès le troisième lavage. Des observations par microscopie ont été effectuées sur le surnageant de synthèse (figure 8.a) et sur l'amas magnétique (figure 8.b).

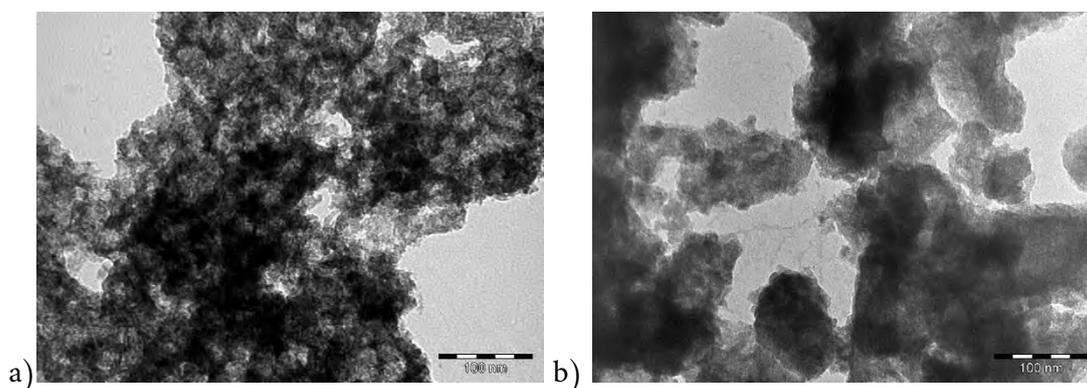


Figure 8 : Image MET de la synthèse de nanoparticules sous pression d'ammoniac : a) surnageant de synthèse ; b) solide récupéré avec l'aimant. (Echantillon V-2)

Les clichés de microscopie montrent l'absence de nanoparticules individuelles et la présence de gros amas. L'analyse structurale du matériau en WAXS montre qu'il ne s'agit pas de fer cristallin, mais de différentes espèces dont NH₄Cl et FeCl₂ (figure 9).

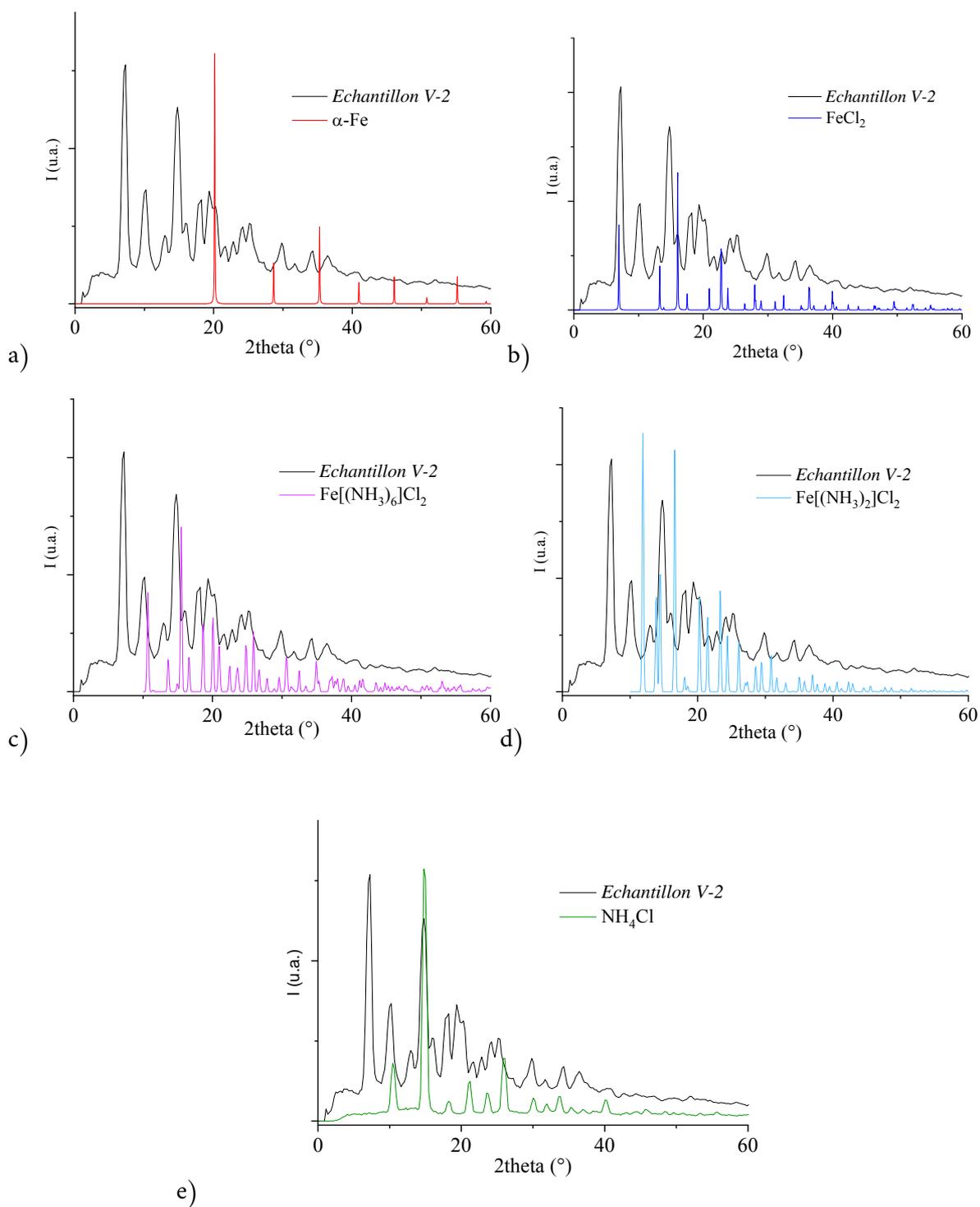


Figure 9: diagramme WAXS de nanoparticules synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$ sous NH₃ (Echantillon V-2) et sa comparaison à différents composés de référence : a) α -Fe, b) FeCl₂, c) [Fe(NH₃)₆]Cl₂, d) [Fe(NH₃)₂]Cl₂ e) NH₄Cl.

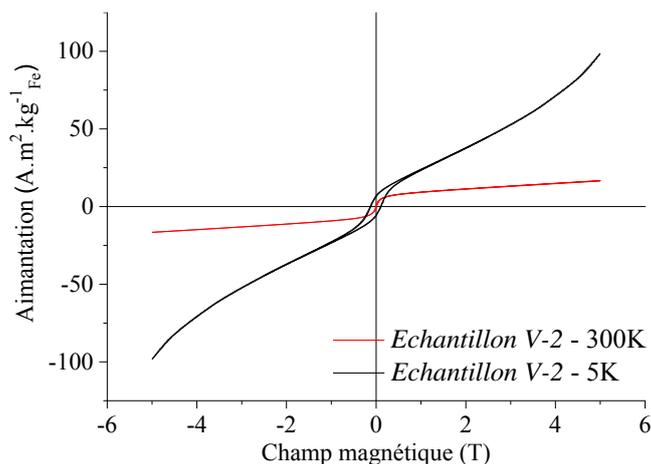


Figure 10: Analyse magnétique de l'amas récupéré après réaction entre $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$ sous NH₃ (Echantillon V-2) selon le protocole FC sous 5 T

L'analyse magnétique confirme qu'il ne s'agit pas de fer métallique (figure 10). Ce comportement est similaire à celui observé dans le chapitre III avec la formation de phases étendues lamellaires FeCl₂(NH₃)₂.

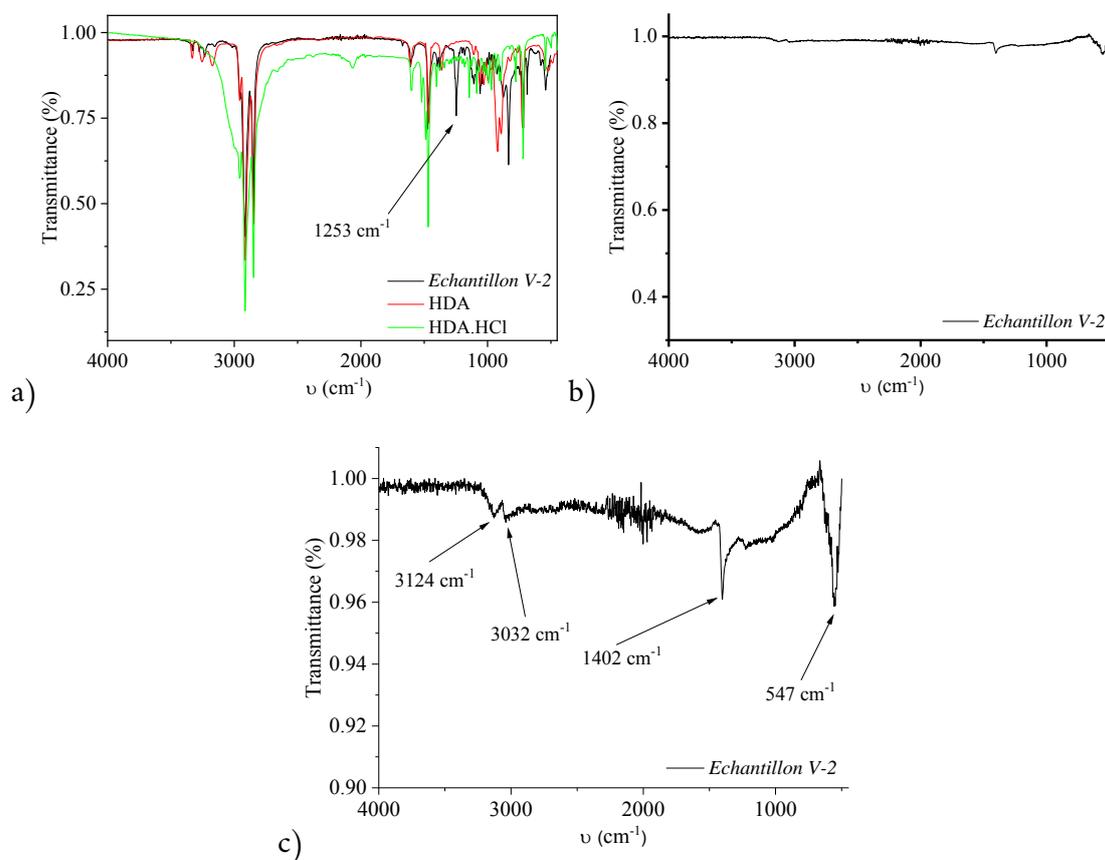


Figure 11: analyse infra-rouge des produits de la réaction entre $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2/\text{HDA}/\text{HDA.HCl}$ sous NH₃ (Echantillon V-2) a) du surnageant ; b) du solide ; c) agrandissement de b).

L'analyse IR du solide récupéré présente de très faibles signaux (figure 11.b). Si l'on zoom sur le spectre, alors quelques signaux, notamment ceux à 3124, 3032 et 1402 cm⁻¹ concordants avec le spectre IR de NH₄Cl peuvent être identifiés (figure 11.c). Ainsi, même si l'on n'observe pas de NH₄Cl en haut de la bouteille Fisher Porter, il se forme pendant la synthèse car il est détecté en WAXS et par spectroscopie IR. Le spectre du surnageant (figure 11.a) présente des signaux, ceux de la HDA et la bande de vibration correspondant à l'élongation d'une liaison Si-C.

b) Avec NH₃ synthétisé *in situ*

Lors de la synthèse de nanoparticules de cobalt par hydrogénation du complexe {Co[N(SiMe₃)₂]₂(THF)}, dans un mélange de HDA et d'acide laurique (AL), Liakakos *et al*¹¹ ont montré que le complexe [Co(AL)₂(NH₃)₂] (figure 12) se forme dans l'étape précédant l'introduction de H₂ dans le cas d'une addition lente du précurseur de cobalt au mélange de ligands (0,05 mmol/min). La présence ou non de ce complexe intermédiaire est déterminante pour le contrôle de la forme des NPs de cobalt issues de cette synthèse et montre la formation *in situ* d'ammoniac. Liakakos *et al*¹¹ ont également testé différentes vitesses d'addition du précurseur pour la synthèse de nanoparticules de fer avec le complexe {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ en présence de HDA et d'AL dans l'anisole. Dans ce cas-là, les complexes de fer intermédiaires n'ont pas été identifiés mais les auteurs ont observé une différence en terme de taille d'objet : avec une addition lente, les cubes obtenus sont de 10 nm et dans le cas d'une addition rapide leur taille avoisine les 130 nm (figure 13). Aucune analyse magnétique ou structurale n'a été rapportée.

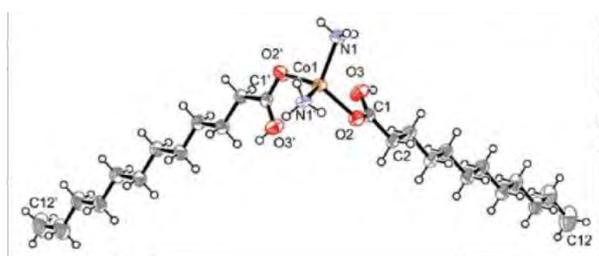


Figure 12 : Complexe formé lors de la synthèse de nanoparticules via le mélange HDA (0,36 eq.) /AL (2,04 eq.) /{Co[N(SiMe₃)₂]₂(THF)} (1 eq.), cas d'une addition lente du précurseur¹¹

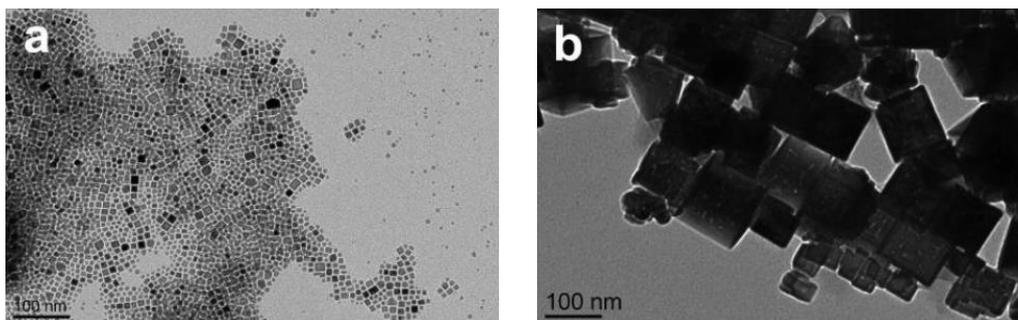


Figure 13 : Images MET de nanoparticules de fer synthétisées via $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ LA/ HDA avec un ratio de 0,5/0,36 : a) vitesse d'addition du précurseur lente ; b) vitesse d'addition du précurseur rapide. Barre d'échelle de 100 nm.¹¹

Ces résultats nous ont poussé à reproduire le protocole habituel de synthèse de nanoparticules de fer via HDA/OA/ $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ mais en effectuant une addition lente du précurseur, afin de voir si l'ammoniac formé *in situ* pouvait permettre la formation de nitrures de fer.

Cette synthèse a donné des nanoparticules cubiques de 6,4 nm (figure 14), alors qu'habituellement elle permet la formation de nanoparticules en forme de pavé de 8 nm sur 10 nm environ. Ce résultat montre que la vitesse d'addition est aussi un paramètre de synthèse qu'il convient de maîtriser, afin de contrôler la forme des nanoparticules de fer. Cependant ce résultat n'est pas similaire aux observations de Liakakos *et al*¹¹ car dans le cas d'une addition lente les nanoparticules formées étaient beaucoup plus grosses (environ 130 nm, figure 13.b) que dans le cas d'une addition rapide (10 nm, figure 13.a). Cette différence de réactivité peut s'expliquer les ratios acide/amine/précurseur utilisés qui sont très différents.

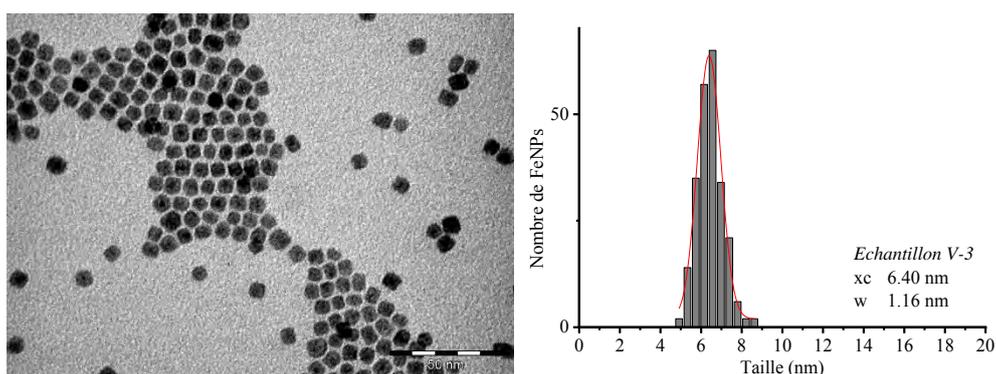


Figure 14 : image MET de nanoparticules de fer synthétisées avec addition lente du précurseur de fer $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ /AO/HDA avec un ratio de 1/1/2 et distribution en taille correspondante

La caractérisation structurale (figure 15.a) met en évidence une seule phase cristalline présente dans le matériau correspondant à du fer alpha, et les mesures magnétiques (figure 15.b) montrent un cycle d'hystérésis typique des nanoparticules de fer métallique. La présence de nitrures de fer sous forme cristalline est donc exclue tandis que la présence de couche mince de surface ou amorphe ne peut être détectée.

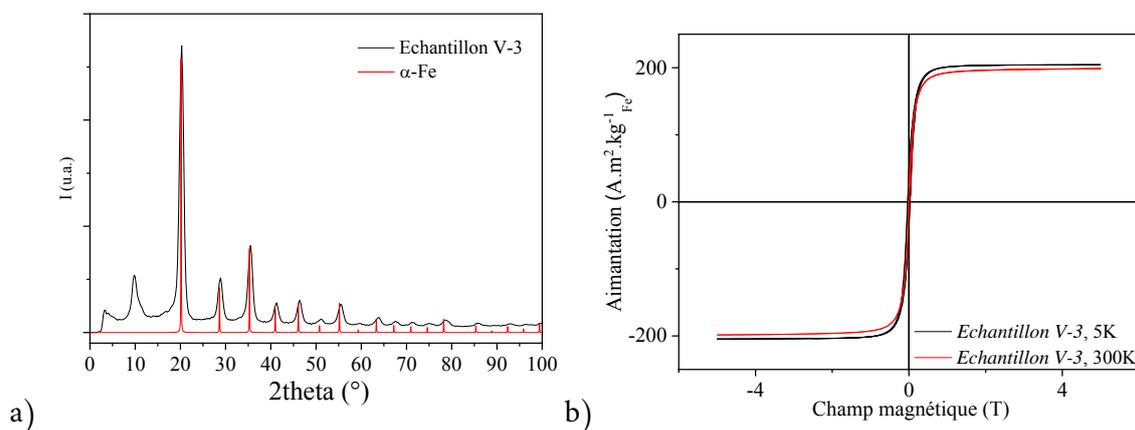


Figure 15 : a) analyse structurale ; b) mesures magnétiques (5 K après FC à 5 T, et 300 K) de nanoparticules synthétisées avec addition lente du précurseur $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$. (Echantillon V-3)

Il pourrait être intéressant de reproduire cette synthèse avec des ratios acide/amine différents pour favoriser la formation *in situ* d'ammoniac.

Conclusion

Ce dernier chapitre décrit une approche alternative à ce que l'on peut retrouver dans la littérature pour la formation de nitrures de fer, sous la forme de « *one pot synthesis* ».

Nos premiers tests ont consisté à utiliser une source d'azote gazeuse pendant la synthèse des nanoparticules. Pour ce faire, nous avons utilisé une synthèse de nanoparticules de fer dont l'atmosphère présente durant la synthèse ne joue pas de rôle critique dans la formation des nanoparticules afin de pouvoir modifier ce paramètre. Nous avons commencé par remplacer l'atmosphère d'argon par une pression de diazote, mais cela n'a pas permis de mettre en évidence la formation de nitrures de fer. Nous avons cependant obtenu des nanoparticules métalliques et magnétiques parfaitement calibrées, et observé que la présence d'azote joue sur le facettage des nanoparticules, favorisant la formation de facettes étendues. Dans une seconde approche, nous avons reproduit la synthèse précédente en remplaçant l'argon/l'azote par une pression d'ammoniac. Dans ce cas-là, nous n'avons même pas observé la formation de nanoparticules. Le complexe de fer $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ se décompose en différentes espèces dont NH₄Cl et FeCl₂ pour former de gros amas.

Le deuxième test consiste à synthétiser directement la source d'azote dans le milieu de synthèse des nanoparticules. La décomposition lente du précurseur $\{\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})\}$ en présence d'un mélange acide carboxylique/amine permettant la formation *in situ* d'ammoniac¹¹, nous avons reproduit cette synthèse en utilisant le complexe de fer $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$. L'analyse structurale et les mesures magnétiques des nanoparticules obtenues ont montré qu'il s'agissait de nanoparticules cristallines de fer. La formation éventuelle de nitrures cristallins n'a pas pu être mise en évidence.

Les trois expérimentations présentées ci-dessus n'ont pas permis de former des nanoparticules de nitrures de fer. Elles restent cependant intéressantes car elles montrent d'une part les répercussions du changement de l'atmosphère présente durant de la synthèse de NPs par de l'azote ou de l'ammoniac sur leur formation, et d'une autre part, les conséquences que peut avoir la vitesse d'addition du précurseur de fer sur la forme/ taille des NPs.

Bibliographie

1. Cloud AN, Davis LM, Girolami GS, Abelson JR. Low-temperature CVD of iron, cobalt, and nickel nitride thin films from bis[di(tert-butyl)amido]metal(II) precursors and ammonia. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2014;32(2):020606. doi:10.1116/1.4865903
2. Singh, D.; Buratto, W. R.; Torres, J. F.; Murray, L. J. Activation of Dinitrogen by Polynuclear Metal Complexes. *Chem. Rev.* 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00042>.
3. Chalkley MJ, Drover MW, Peters JC. Catalytic N₂-to-NH₃ (or -N₂H₄) Conversion by Well-Defined Molecular Coordination Complexes. *Chem Rev.* Published online April 30, 2020. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00638
4. Pickett CJ. The Chatt cycle and the mechanism of enzymic reduction of molecular nitrogen. *JBIC*. 1996;1(6):601-606. doi:10.1007/s007750050099
5. Kuriyama S, Arashiba K, Nakajima K, *et al.* Catalytic transformation of dinitrogen into ammonia and hydrazine by iron-dinitrogen complexes bearing pincer ligand. *Nat Com.* 2016;7(1):12181. doi:10.1038/ncomms12181
6. Higuchi J, Kuriyama S, Eizawa A, Arashiba K, Nakajima K, Nishibayashi Y. Preparation and reactivity of iron complexes bearing anionic carbazole-based PNP-type pincer ligands toward catalytic nitrogen fixation. *Dalton Trans.* 2018;47(4):1117-1121. doi:10.1039/C7DT04327A
7. Lindley BM, Jacobs BP, MacMillan SN, Wolczanski PT. Neutral Fe(IV) alkylidenes, including some that bind dinitrogen. *Chem Commun (Camb)*. 2016;52(20):3891-3894. doi:10.1039/c5cc08825a
8. Seefeldt, L. C.; Yang, Z.-Y.; Lukoyanov, D. A.; Harris, D. F.; Dean, D. R.; Raugei, S.; Hoffman, B. M. Reduction of Substrates by Nitrogenases. *Chem. Rev.* 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00556>.
9. Meffre A, Lachaize S, Gatel C, Respaud M, Chaudret B. Use of long chain amine as a reducing agent for the synthesis of high quality monodisperse iron(0) nanoparticles. *J Mater Chem.* 2011;21(35):13464-13469. doi:10.1039/C1JM12127H
10. Wang T, Tian X, Yang Y, *et al.* Coverage-Dependent N₂ Adsorption and Its Modification of Iron Surfaces Structures. *J Phys Chem C*. 2016;120(5):2846-2854. doi:10.1021/acs.jpcc.5b11953
11. Liakakos N, Cormary B, Li X, *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.* 2012;134(43):17922-17931. doi:10.1021/ja304487b

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail de thèse porte sur l'étude de la nitruration de nanoparticules de fer(0) dans des conditions de température et de pression douces. L'objectif étant de développer des aimants permanents performants « verts », c'est la phase de nitrure de fer α'' -Fe₁₆N₂ qui est la plus intéressante. Celle-ci possède des propriétés magnétiques proches de celles des aimants permanents utilisés de nos jours, et les éléments qui la composent sont à la fois non toxiques et très abondants dans la nature.

Dans la littérature, les nanoparticules de nitrures de fer sont majoritairement synthétisées en partant de nanoparticules d'oxydes de fer qui sont ensuite réduites sous dihydrogène puis exposées à un flux d'ammoniac. L'étape de réduction nécessite l'utilisation de hautes températures (>500°C) et amène à la coalescence des particules. Eviter ce phénomène de coalescence et garder l'échantillon sous forme de nanoparticules pourrait permettre de faciliter l'introduction d'azote car la surface de contact entre la source d'azote et le fer est ainsi maximisée. De plus, cela permet aussi d'associer les propriétés magnétiques singulières des nanoparticules induites par leur petite taille à celles des nitrures de fer. Pour lever ce verrou nous avons proposé de partir directement de nanoparticules de fer(0) pour procéder à leur nitruration.

Le cœur du travail de thèse a donc été d'identifier des nouvelles approches de synthèse et un procédé parfaitement reproductible. Dans cette démarche, le premier objectif correspond à la synthèse d'objets bien définis avec un contrôle de la chimie de surface, paramètre clé de la future réactivité. Le deuxième objectif concerne la mise en place de différents protocoles de nitruration, avec plusieurs approches, qui permettent de former des phases de nitrure de fer tout en gardant la morphologie. Pour ce faire nous avons été amenés à mettre au point divers outils techniques, des protocoles nouveaux pour la nitruration, les études de la chimie de surface, et des propriétés physiques, avec un large panel de techniques expérimentales, tout cela en essayant de limiter les risques d'oxydation.

Concernant le premier objectif, nous avons présenté l'ensemble des synthèses de nanoparticules de fer(0) effectuées en travaillant avec deux complexes de fer et différents systèmes de ligands stabilisants. A noter que dans ce travail assez systématique, nous nous sommes attachés à essayer de comprendre la chimie de surface, et d'identifier et d'éliminer les produits résiduels entre les nanoparticules susceptibles de réagir pendant la phase de nitruration.

Le complexe bis(bistrimethylsilylamido) fer (II) $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, était déjà utilisé dans notre équipe, pour synthétiser de manière reproductible des nanoparticules de fer (0). Celui-

ci a été réduit dans différentes conditions : tel quel sans ligands ajoutés ou avec un mélange de ligands. Deux d'entre eux ont été testés : un mélange d'hexadécylamine et hexadécylammonium et un mélange d'acide carboxylique et d'amine. Avec ce premier précurseur, le fait marquant, totalement original et inattendu est l'obtention de nanoparticules anisotropes en forme de pavés (parallélépipédiques rectangles de base carrée). Le rapport longueur / largeur reste limité autour de 1.3. Il n'est obtenu que dans le cas particulier du mélange acide oléique/hexadécylamine, les nanoparticules de fer synthétisées présentent une anisotropie de forme, très rarement observée pour des nanoparticules de fer (0). Une étude sur le contrôle de forme de ces nanoparticules parallélépipédiques a donc été développée, montrant que dans ces conditions de synthèse, le paramètre déterminant pour l'obtention d'une nanoparticule de forme allongée est la présence d'une insaturation sur l'un des ligands lors de la synthèse. Les mesures magnétiques mettent en évidence un effet d'augmentation d'anisotropie magnétique (en relation avec la forme), avec une augmentation du champ coercitif. Cependant, des mesures sur des systèmes dilués ou sur un objet unique sont requises afin d'atteindre une bonne précision.

Un deuxième complexe, le bis(bisdiphenylamido) fer (II), a été synthétisé au laboratoire. Celui-ci a été choisi pour la nature des produits issus de sa décomposition, moins réactifs que ceux issus de $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$. L'étude menée en parallèle sur les deux précurseurs a permis d'identifier le rôle de l'hexamethyldisilazane dans la stabilisation des nanoparticules dans les synthèses sans ligands. Nous avons pu également mettre en évidence la corrélation entre la chimie de surface et les propriétés magnétiques, notamment la quantité d'hydrures de surface qui conduisent à une réduction du moment magnétique de surface.

Pour le deuxième objectif, l'insertion d'azote dans les nanoparticules de fer a été réalisée selon plusieurs protocoles, avec différentes sources d'azote.

Enfin, les trois derniers chapitres décrivent l'ensemble des tests de nitruration effectués. La première source d'azote envisagée a été le diazote soit sous pression ou bien sous flux (chapitre 3). Les nanoparticules synthétisées en présence des ligands hexadécylamine et hexadécylammonium se sont révélées inadaptées. En effet, le chlorure d'ammonium, sous-produit de réaction, est encore présent et réagit à température modérée (150 °C) avec celles-ci pour former des complexes moléculaires du type $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ et $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Les nanoparticules synthétisées sans ligands et celles produites en présence d'un mélange acide carboxylique/amine, se sont avérées non réactives vis-à-vis du diazote aux températures testées, que ce soit sous pression ou sous flux. Elles ont cependant montré une certaine résistance à la chaleur, en ne montrant aucun signe de coalescence, cela de manière très surprenante pour des nanoparticules de très petite taille.

Afin de forcer la nitruration, nous avons changé de source d'azote en utilisant l'ammoniac au lieu du diazote (chapitre 4). Des résultats probants ont été obtenus en travaillant dans un four sous flux. Plusieurs protocoles ont été testés, avec ou sans étape préliminaire de traitement sous dihydrogène (phase de nettoyage de la surface) puis de réaction en température, dans des

conditions de température aussi douces que possible. Ainsi, nous avons montré que l'insertion de l'azote dépendait de la nature des ligands. Celle-ci est accélérée après un pré-traitement, et une température plus élevée. En jouant sur ces paramètres nous avons montré la formation des phases (ϵ, ζ) -Fe₂N, ϵ -Fe₃N et γ -Fe₄N. En particulier nous avons réussi à synthétiser la phase Fe₂N quasiment pure. Les tests de nitruration sur grille de microscopie et l'observation en MEB de la poudre après traitement ont montré que la nano-structuration des échantillons est préservée et que le phénomène de coalescence peut être maîtrisé. Pour ces phases, nous avons montré que l'insertion d'azote conduisait à une diminution du moment magnétique, et une augmentation du champ coercitif. Des mesures plus fines seront nécessaires pour quantifier et comprendre l'influence sur l'anisotropie magnétique.

Enfin, dans une dernière approche exploratoire (chapitre 5), nous avons envisagé la technique one pot, en introduisant une source d'azote directement pendant la synthèse des nanoparticules. Ainsi nous avons montré la possibilité de former des nanoparticules de fer très bien définies et métalliques sous pression de N₂ sans observer d'insertion d'azote. La dernière voie, qui consiste à se placer sous atmosphère de NH₃ ou bien essayant d'engendrer du NH₃ *in situ*, n'a pas permis de former des nitrures. Néanmoins cette approche mérite d'être poussée plus avant.

Ces travaux de thèse nous ont donc permis d'ouvrir la voie à la synthèse de nanoparticules de nitrures de fer de taille et forme contrôlées. Le traitement sous flux de NH₃ paraît le plus efficace, et de plus, permet de traiter des quantités suffisantes pour envisager l'étape de mise en forme. Un travail d'optimisation reste à accomplir. Dans notre travail exploratoire, nous avons privilégié les conditions de forte nitruration afin de facilement identifier les protocoles efficaces à la formation de nitrures de fer. Dans le futur, il s'agira, sur le système de nanoparticules en forme de pavé, de travailler sur la cinétique d'insertion / de diffusion de l'azote, en réduisant la température afin d'atteindre la phase recherchée. Une étape de recuit sous atmosphère inerte sera éventuellement nécessaire pour conduire à des particules homogènes. Idéalement, nous souhaiterions réaliser des études avec un suivi des propriétés structurales *in situ* (durant la nitruration). Les autres procédés que nous avons testés ont malheureusement montré leurs limites. De nouvelles pistes peuvent être envisagées. L'une d'elles consiste à commencer des tests sous pression d'ammoniac en utilisant un autoclave compatible à l'ammoniac. Une autre consiste à réaliser la nitruration non pas sous voie sèche comme nous avons travaillé, mais sous pression, dans un système de type autoclave, avec les nanoparticules en solution.

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie Expérimentale

I. Procédure générale	207
a) Origine des réactifs de synthèse :.....	207
b) Matériel utilisé pour la synthèse :	207
c) Techniques et équipement utilisés pour la caractérisation des particules : 209	
II. Données expérimentales du Chapitre 2	213
a) Synthèses de complexes.....	213
b) Synthèses de nanoparticules de fer (0) via le complexe [Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₂] ₂	214
c) Synthèses de nanoparticules de fer (0) via le complexe [Fe(NPh ₂) ₂] ₂ 218	
III. Données expérimentales du Chapitre 3	221
a) Procédure générale décrivant l'exposition sous pression de diazote à des FeNPs 221	
b) Procédures décrivant l'exposition de nanoparticules FeNPs à un flux d'azote 222	
IV. Données expérimentales du Chapitre 4	223
a) Exposition sous flux d'ammoniac de FeNPs (<i>l'Echantillon II-1</i>) synthétisées sans ligands.....	223

b)	Exposition sous flux d'ammoniac de FeNPs synthétisées avec ligands.	223
	V. Données expérimentales du Chapitre 5	225
	Référence des échantillons	227
	Bibliographie	229

I. Procédure générale

a) Origine des réactifs de synthèse :

- **Gaz de synthèse** : Tous les gaz utilisés, H₂ (99.999%, < 3 ppm H₂O, < 2 ppm O₂, < 1 ppm CO, < 1 ppm CO₂), N₂ (99.999%, < 3 ppm H₂O, < 2 ppm O₂), NH₃ (99.999%, < 3 ppm H₂O, < 2 ppm O₂), Ar (99.999%, < 3 ppm H₂O, < 2 ppm O₂) sont achetés chez Air Liquide. L'argon utilisé pour la boîte à gants est purifié par passage sur un catalyseur au cuivre, et celui utilisé sur les rampes à vide est purifié par passage sur un tamis moléculaire activité et catalyseur au cuivre.
- **Solvants de synthèse** : Le mésitylène (>99%, Fisher) est distillé à reflux sur sodium sous atmosphère d'argon. L'anisole (>99%, Sigma Aldrich) est séché sur tamis (3Å). Le toluène, le tétrahydrofurane (THF) et le pentane sont purifiés sur colonne à la machine de purification Braun (SPS-800). Avant leur utilisation, tous les solvants sont dégazés par la méthode de congélation-décongélation répétée trois fois.
- **Complexes métalliques** : Le bis triméthylsilylamidure de fer {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ a été acheté chez Nanomeps, et le bromure de fer(II) (FeBr₂) chez Sigma Aldrich (98%).
- **Les produits organiques** : Le chlorure d'ammonium de l'hexadécylamine, HDA.HCl, a été synthétisé selon la procédure de Meffre *et al* avec de l'hexadécylamine (HDA) (98%, Sigma Aldrich) et une solution d'acide chlorhydrique 2M (HCl) dans le diéthyéther (Acros).¹ Les acides oléique (Alpha Aesar, 99%), palmitique (Sigma Aldrich, 99%), stéarique (Fluka, >99,5%), undécylénique (Sigma Aldrich, 98%), élaidique (Sigma Aldrich, >99%), linoléique (Alfa Aesar, 95%) et adamantane carboxylique (Sigma Aldrich, 99%), la diphenylamine (Sigma Aldrich, >99%), le n-Buli (Sigma Aldrich, 1,6M dans l'hexane) et le norbornène (Alfa Aesar, 99%) sont séchés soit sous vide en présence d'un piège à P₂O₅ pendant au moins une nuit à température ambiante dans le cas des solides, soit utilisés tels quels.

b) Matériel utilisé pour la synthèse :

- **Bouteille Fisher Porter (BFP)** : il s'agit d'un dispositif composé d'une tête permettant la mise sous pression et d'une bouteille (différents volumes disponibles). La pression maximale supportée est de 6 bars. Un joint Teflon entre la tête et la bouteille permet l'étanchéité du système (*cf* figure 1).



Figure 1 : Photo d'un système Fisher Porter, composé d'une tête, d'un joint et d'une bouteille

- **Boîte à gants** (BàG) Braun : <1 ppm H_2O , <1 mmol O_2
- **Coulomètre Karl Fisher** (KF coulometer de Metrohm) : il s'agit d'un dispositif permettant de tester la teneur en eau d'un produit (à l'exception des cétones et des aldéhydes). Les solvants sont testés avant synthèse et sont utilisés seulement si le taux d'eau est <5 ppm.
- **Four** (figure 2) : interface de contrôle LabView. Le flux s'écoule de part et d'autre du four, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique pour piéger l'ammoniac est placée en sortie.

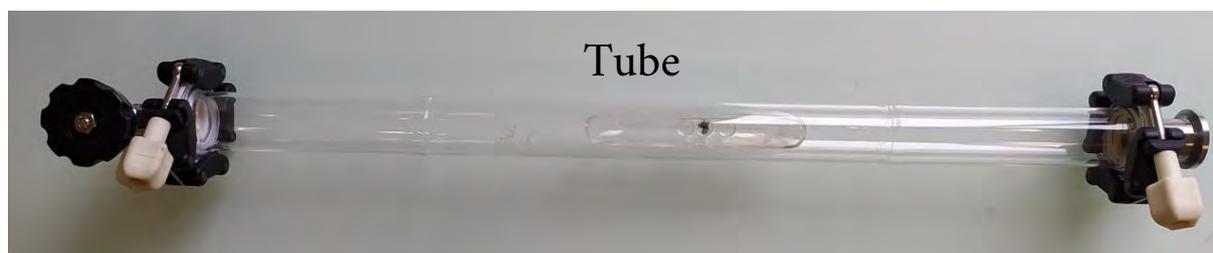
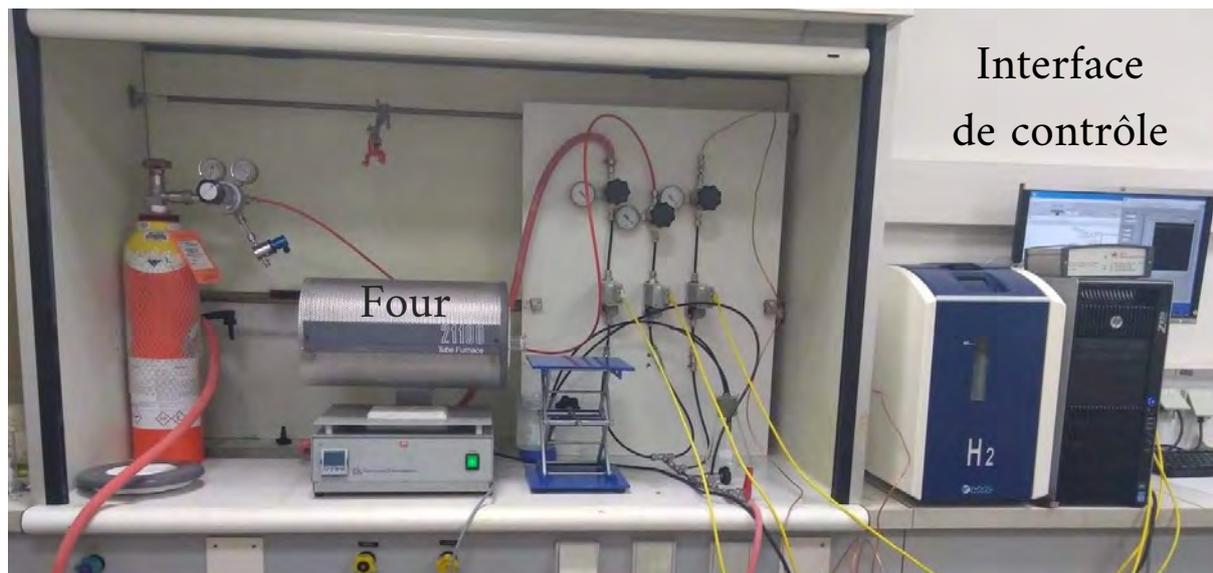


Figure 2 : Image du montage sous flux, composé un four et d'un dispositif permettant de contrôler l'arrivée des gaz (en haut) et d'un long tube se glissant à l'intérieur du four (en bas)

- **Aimant** : la décantation magnétique permettant de séparer les nanoparticules du surnageant a été effectuée avec un aimant NdFeB (N42, 1.3T).
- **Cuve à ultrasons** : utilisée pour la dispersion des nanoparticules en solution, il s'agit d'une Fisher scientific Trans sonic T460.

c) Techniques et équipements utilisés pour la caractérisation des particules :

Les analyses effectuées sur le DRX (LPCNO), MEB (AIME), MET (JEOL 1011), VSM (CEMES et LPCNO), IR, RMN, GC-MS (LCC) ont été réalisées par moi-même. Les autres analyses ont été réalisées soit par le personnel des plateformes techniques respectives, soit par les Dr. P. Lecante (WAXS), M-J. Casanove (HRTEM) ou P. Fazzini (holographie).

- **Microscope électronique en transmission (MET)** : microscopes JEOL 1011, JEOL 1400 et METJEOLJEM2100f à l'UMS Raimond Castaing. Procédure pour la préparation des échantillons : dépôt d'une ou plusieurs gouttes de solution colloïdale sur une grille de cuivre de 3,05 mm (400 Mesh) de chez Pelanne Instruments recouverte d'un film de carbone. Cette grille est alors séchée sous vide à l'aide d'une pompe à vide secondaire pour un minimum de 12h à 10^{-4} mTorr. Les distributions en taille effectuées à partir des clichés de microscopie ont été acquises via le logiciel open source ImageJ. Un minimum de 150 NPs ont été mesurées pour obtenir une statistique suffisante. Elles sont ensuite analysées et modélisées sous la forme de distributions Gaussiennes via le logiciel Origin. Les tailles sont données sous la forme : moyenne +/- déviation standard. Les études de haute résolution ont été effectuées avec Digital Micrograph.
- **HRTEM** : sur un microscope FEI TECHNAI F20 à 200kV au CEMES. Les analyses sont effectuées sur des grilles de nickel recouvertes de SiO_2 où une ou plusieurs gouttes de solution colloïdale ont été déposées.
- **Spectromètre Infra-Rouge (IR)** : utilisation d'un spectromètre Bruker Alpha FT-IR placé en boîte à gants au LCC. Les échantillons sont directement analysés entre 4000 et 400 cm^{-1} sous la forme de poudre en mode réflectance totale atténuée (Attenuated Total Reflectance - ATR). Les spectres IR ont tous été tracés sous Origin.
- **Vibrating Sample Magnetometer (VSM)** au LPCNO et au CEMES. Procédure pour la préparation des échantillons : une gélule pour VSM est remplie de 2 à 5 mg de poudre en boîte à gants, puis scellée avec de la graisse. L'échantillon est ensuite transféré jusqu'au VSM via un porte échantillon et est rapidement installé dans l'appareil pour la mesure. Les cycles d'aimantation sont effectués à différentes température (un à 5K et un à 300K au minimum) entre -5 et 5T, effectués systématiquement après FC sous 5T. Toutes les données issues des mesures magnétiques ont également été traitées via le logiciel Origin. Procédure pour les mesures magnétiques sur échantillon dilué : Afin de déterminer le comportement magnétique d'une nanoparticule isolée, une gélule pour VSM complétée de $1\mu\text{g}$ de fer dilué dans de l'acide stéarique a été réalisée selon la procédure suivante : 1 mg de fer a été inséré dans une bouteille Fisher Porter avec 2g d'acide. La Bouteille est ensuite placée dans un bain d'huile à 80°C afin de faire fondre complètement l'acide puis elle est placée dans un bain à ultrasons afin de disperser les nanoparticules de fer dans l'acide. Une fois l'acide refroidit, il cristallise avec les nanoparticules dispersées. Une gélule pour VSM est complétée de 2mg de cette poudre.

- **SQUID** : les analyses magnétiques effectuées au LCC ont été réalisées sur un magnétomètre du type super quantum interferometer device (SQUID, MPMS Quantum Design). Les échantillons sont dans ce cas là préparés dans des gélules en gélatine, toujours en boîte à gants. Toutes les données issues des mesures magnétiques ont également été traitées via le logiciel Origin.
- **Analyse WAXS** (Wide Angle X-ray Scattering) : En boîte à gants, les échantillons sous forme de poudre sont insérés dans des capillaires de Lindemann (allant de 0.5 à 2 mm de diamètre), scellés sous atmosphère d'argon et apportés au CEMES. Les échantillons sont irradiés avec un rayonnement de molybdène ($K\alpha=0.071069$ nm). Les diagrammes WAXS ont été tracés sous Origin. L'intensité diffusée a été enregistrée par un diffractomètre à deux axes dédié, équipé d'un détecteur à semi-conducteurs à haute résolution en énergie permettant l'élimination de la fluorescence du fer à l'étape de mesure par filtrage électronique. Le temps de collecte des données était généralement de 20 heures pour un ensemble de 457 mesures collectées à température ambiante dans la plage $0^\circ < \theta < 65^\circ$ pour des valeurs s équidistantes $\left[s = \frac{4}{\pi} \left(\sin \theta / \lambda \right) \right]$.
- **Microscopie électronique à balayage (MEB)** : a été réalisée à l'AIME (Atelier Interuniversitaire de Micro-Electronique de Toulouse) sur un microscope JEOL 7800F et au Centre Raimond Castaing sur un microscope JEOL 6700F équipé d'un canon à émission de champ ou Field Emission Gun (FEG). Les échantillons ont été déposés sur scotch carbone puis collés sur un plot métallique d'aluminium puis séchés sous vide secondaire (10-5 mbar) pendant une nuit avant l'observation.
- **Analyse DRX sur poudre** : elles ont été réalisées au LPCNO sur les échantillons non sensibles à l'air (après nitruration dans le four) avec un diffractomètre Panalytical Empyrean (Co $K\alpha = 1,789010$).
- **Analyse DRX sur cristaux** : elles ont été réalisées au LCC par L. Vendier soit sur un diffractomètre Bruker Kappa APEX II : diffractomètre quatre cercles (géométrie Kappa) à détecteur bidimensionnel de type CCD (APEX II). Equipement basse température azote liquide : Cryostream (Oxford Cryosystems) permettant d'atteindre les 90 K soit sur un diffractomètre Gemini d'Agilent : diffractomètre quatre cercles (géométrie Kappa) à détecteur bidimensionnel de type CCD (EOS), double anode Cu et Mo. Equipement basse température azote liquide : Cryojet (Oxford Instruments) permettant d'atteindre les 90 K. Equipement basse température hélium : Helijet (Oxford Instruments) permettant de descendre jusqu'à 15 K.

- **GC-MS** : Les échantillons sont filtrés sur silice puis dilués au moins 10 fois dans du dichlorométhane avant d'être injectés dans l'appareil GCMS-QP2010 Ultra équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne Zebron ZB-5MSplus (30 mL x 0.25 mm ID x 0.25 μm df) 5% polysilarylene – 95% polydiméthylsiloxane. L'hélium est utilisé comme gaz porteur. L'analyse a été réalisée en utilisant une température réglée de 30 to 250 °C (15 °C·min⁻¹).
- **Analyse élémentaire ICP-AES** : les analyses élémentaires concernant le fer ont été effectuées par ionisation de l'échantillon dans un plasma induit par haute fréquence suivie d'une analyse chimique par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES, Perkin Elmer OPTIMA 2100 DV ICP) une fois les poudres digérées dans de l'eau régale (mélange volumique HCl/HNO₃ de 1/3), puis diluées dans de l'eau milliQ (18,2 M Ω , pH = 6,5-7).
- **Analyse élémentaire CHN** : les analyses élémentaires des éléments carbone, hydrogène et azote sont effectuées au service microanalyse du LCC sur un analyseur ICAP7600ICP-OES de chez thermoScientific et sur un PerkinElmer 2400 série II de chez thermoscientific également. Les échantillons sont préparés en boîte à gants et scellés dans des ampoules en verre.
- **Analyse RMN** : les analyses RMN ont été effectuées sur les spectromètres Bruker Avance 400 MHz et Avance 300 MHz. Les déplacements chimiques des noyaux ont été référencés au tétraméthylsilane (TMS) à 0 ppm. Les spectres RMN ont été traités avec le logiciel MESTRENOVA

II. Données expérimentales du Chapitre 2

a) Synthèses de complexes

Echantillon II-A : LLH114

Synthèse du complexe $[Fe(NPh_2)_2]_2$ selon la procédure modifiée de Olmstead et al.² : Une solution de diphenylamine (338 mg, 2 mmol) dans 15 mL de THF est placée dans un bain de glace sous agitation. n-BuLi (1,25 mL, 2 mmol) y est ajouté goutte à goutte sous flux d'argon. La solution est laissée dans le bain de glace sous agitation pendant 1 heure. Puis, la solution est rentrée en boîte à gants et FeBr₂ (216 mg, 1 mmol) est ajouté avec 5 mL de THF. La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant la nuit. Les composés volatils sont ensuite retirés sous pression réduite et un résidu noir est obtenu. Il est lavé 3x10 mL avec du toluène chaud, filtré et laissé cristalliser avec un peu de pentane à température ambiante. Des cristaux rouge foncé sont obtenus (voir analyse structurale dans le chapitre 2, partie 1). Ils sont ensuite rincés avec 3x10 mL de pentane et séchés. 61,1 mg sont récupérés, soit un rendement de 15,6%.

Echantillon II-B : LLH66

Synthèse du complexe $[Fe(NPh_2)_2]_2$ selon la procédure modifiée de Merrill et al.³ : Le complexe vert $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ (376,6 mg, 0,5 mmol) est ajouté à une solution incolore de HNPh₂ (846,1 mg, 5 mmol) dans le toluène (10 mL). Immédiatement la solution devient rouge foncé. Puis, la solution est mise à reflux pendant 6h à 110°C. La solution résultante est séchée sous vide afin de retirer le solvant et un résidu noir est obtenu. Pour retirer les traces restantes du sous-produit de réaction, l'hexamethyldisilazane (HMDS), le résidu obtenu est chauffé à 180°C sous vide pendant 3 minutes, puis il est dilué dans 20 mL de toluène et laissé cristalliser 2 jours à température ambiante. Le surnageant est retiré et les cristaux obtenus sont lavés 3 fois avec 10 mL de pentane et séchés. Finalement, des cristaux rouge foncé sont obtenus (masse récupérée : 333 mg, soit un rendement de 85%) et analysés par IR, Mössbauer (un doublet, RMN (triplet à 7,23 ppm, doublet à 7,05 ppm et un triplet à 6,91 ppm), VSM, ICP-AES, CHN (carbone : 71,25%, hydrogène : 4,98%, azote : 6,97%), voir analyse structurale dans le chapitre 2, partie 1.

Echantillon II-C : LLH38

Synthèse du complexe $[Fe_2(NPh_2)_3(SiMe_3)]$: Le complexe vert $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ (376,6 mg, 0,5 mmol) est ajouté à une solution incolore de HNPh₂ (338,4 mg, 2 mmol) dans le toluène (20 mL). Immédiatement la solution devient rouge foncé et est laissée à cristalliser pendant 48h à température ambiante. Les cristaux formés sont lavés au toluène (5x10mL) et analysés

par ICP (% en fer), CHN (carbone : 64,99%, hydrogène : 6,21%, azote : 7,10%), IR, DRX (voir chapitre 2)

b) Synthèses de nanoparticules de fer (0) via le complexe $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$

Synthèse de nanoparticules sans ligands via le complexe $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$ selon la procédure modifiée de Lacroix et al⁴

Echantillon II-1 : LLH15

Dans une BFP, le complexe vert $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ (376,6 mg, 0,5 mmol) est ajouté à 20 mL de **mésitylène** en boîte à gants, pour donner une solution verte. La BFP est mise sous 3 bars de dihydrogène (5 minutes sous pression dynamique) puis placée dans un bain d'huile à 150 °C pendant 48 h sous agitation. La solution noire obtenue est alors séchée sous vide pour retirer le solvant. 71 mg d'une poudre noire brillante sont obtenus (54,4%_{Fe}). La poudre est analysée par MET, IR, WAXS et VSM.

Echantillon II-2 : LLH145

Même procédure que ci-dessus en remplaçant le mésitylène par l'**anisole**.

Echantillon II-3 : LLH4

Synthèse de nanoparticules de fer avec le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et le mélange de ligand HDA/HDA.HCl selon la procédure modifiée de A. Meffre¹: le complexe vert $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ (376,6 mg, 0,5 mmol), HDA.HCl (416,9 mg, 1,5 mmol) et HDA (482,9 mg, 2 mmol) sont placés dans une BFP avec 20 ml de mésitylène. La solution obtenue est marron. La BFP est ensuite placée dans un bain d'huile préchauffé à 150 °C pendant 48 h sous agitation. La solution obtenue est noire et un dépôt blanc est observé en haut de la bouteille. La BFP est dépressurisée et rentrée en boîte à gants, le dépôt blanc est retiré, et un aimant est posé sur la BFP pour effectuer une décantation magnétique. Un amas de poudre noir est récupéré, et lavé au toluène (10x10mL) et analysé (LLH4P, 71 mg, 24%_{Fe}) ; le surnageant est séché et analysé (LLH4S) et le dépôt blanc (LLH4blanc) est analysé par MET, IR, WAXS et VSM.

Procédure Générale "de référence" pour la synthèse de nanoparticules de fer avec le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et un mélange d'acide carboxylique et d'hexadécylamine :

Exemple avec l'acide palmitique : dans une BFP l'acide palmitique (512,84 mg, 2 mmol) est ajouté à une solution incolore de HDA (865,8 mg, 4 mmol) dans le mésitylène (20 mL). Puis $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ (376,6 mg, 0,5 mmol) est ajouté à l'état solide. Une solution marron est

obtenue. La BFP est ensuite pressurisée à 3 bars de dihydrogène (5 minutes dynamiques puis 20 minutes statiques) puis placée dans un bain préchauffé à 150 °C pendant 48 h sous agitation. La couleur de la solution passe progressivement de marron à noire. Après refroidissement à température ambiante, la BFP est dépressurisée et rentrée en BâG. Un amas de poudre est récupéré à l'aide d'une décantation magnétique, puis il est lavé au toluène (10x10mL). Le produit est enfin séché et analysé par MET, IR, WAXS et VSM (94 mg de poudre récupérée, 24%_{Fe}). Le surnageant est quant à lui récupéré puis filtré sur silice, dilué et analysé par GC-MS.

Référence	Acide carboxylique	Ratio HDA/Acide	Paramètre modifié dans la synthèse de référence	Quantité de poudre récupérée mg, (%Fe)
Echantillon II-4 : LLH27	Acide palmitique	2/1	—	94
Echantillon II-5 : LLH5, LLH59	Acide oléique	2/1	—	26, (85%Fe)
Echantillon II-6 : LLH58	Acide oléique	2/0,5	Ratio amine/acide	—
Echantillon II-7 : LLH73	Acide oléique	2/1,5	Ratio amine/acide	—
Echantillon II-8 : LLH61	Acide oléique	1/2	Ratio amine/acide	—
Echantillon II-9 : LLH122	Acide oléique	1,5/1,5	Ratio amine/acide	84
Echantillon II-10 : LLH127	Acide oléique	4/2	Ratio amine/acide	—
Echantillon II-11 : LLH115	Acide oléique	2/1	Acide oléique séché sur tamis (25 ppm H ₂ O)	19
Echantillon II-12 : LLH125	Acide palmitique	2/1	Acide palmitique humidifié	—
Echantillon II-13 : LLH62	Acide oléique	2/1	Temps de réaction de 72h avec acide oléique	—
Echantillon II-14: LLH138	Acide oléique	2/1	Temps de réaction de 96h avec acide oléique	—
Echantillon II-15 : LLH43	Acide oléique	2/1	AO/HDA sans temps d'attente	60 (59%Fe)
Echantillon II-16 : LLH50	Acide palmitique	2/1	PA/HDA avec temps d'attente	108 (23%Fe)
Echantillon II-17 : LLH45	Acide oléique	2/1	AO/HDA temps d'attente	25 (77%Fe)

			de 40 min	
Echantillon II-18 : LLH56	Acide linoléique	2/1	—	31 (60%Fe)
Echantillon II-19 : LLH55	Acide élaïdique	2/1	—	36 (75,4%Fe)
Echantillon II-20 : LLH64	Acide undécylénique	2/1	—	—
Echantillon II-21 : LLH44	Acide stéarique	2/1	—	—
Echantillon II-22 : LLH72	Acide carboxylique adamantane	2/1	—	—
Echantillon II-23 : LLH116	Acide palmitique	2/1	Ajout d'1 eq. de norbornène	29
Echantillon II-24 : LLH126	Acide palmitique	2/1	Ajout de 5 eq. de norbornène	—
Echantillon II-25 : LLH133	Acide palmitique	2/1	Ajout de 0.5 eq. de norbornène	30

Tableau 1 : Ensemble des différents paramètres testés pour la synthèse dite de référence

c) Synthèses de nanoparticules de fer (0) via le complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$

Echantillon II-26 : LLH104

Synthèse de nanoparticules de fer via complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ sans ligand ajouté : Dans une BFP, le complexe rouge $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ (397,27 mg, 0,5 mmol) est dilué dans 20 mL de mésitylène ; la solution obtenue est rouge. La BFP est alors pressurisée à 3 bars de dihydrogène (5 minutes dynamiques puis 20 minutes statique) puis est placée dans un bain d'huile à 150 °C pendant 48 h sous agitation. En fin de réaction, le mélange réactionnel est composé d'un amas noir fixé sur le barreau aimanté (LLH104P) et d'un surnageant limpide incolore (LLH104S). La BFP est dépressurisée et rentrée en BâG. Le surnageant est mis de côté et l'amas noir est récupéré, lavé avec 2x10 mL de pentane puis séché, 52 mg de poudre ont été récupérés et analysés (71%Fe). Le surnageant est séché et analysé en RMN et GC-MS.

Echantillon II-27 : LLH142

Synthèse de nanoparticules de fer via le complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ sans ligand ajouté : Dans une BFP, le complexe rouge $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ (397,27 mg, 0,5 mmol) est dilué dans 20 mL d'anisole. La solution rouge obtenue est pressurisée à 3 bars de dihydrogène (5 minutes dynamiques puis 20 minutes statique) puis est placée dans un bain d'huile à 150 °C pendant 48 h sous agitation. La solution obtenue est composée d'un amas noir fixé sur le barreau aimanté (LLH142P) et d'un surnageant limpide incolore (LLH142S). Le surnageant est mis de côté et l'amas noir est récupéré, lavé avec 2x10 mL de pentane puis séché (masse=56 mg) et analysé. Le surnageant est séché et analysé en RMN et GC-MS.

Echantillon II-28 : LLH118

Synthèse de nanoparticules de fer avec le complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ et de l'hexamethydisilazane (HMDS): Dans une BFP, le complexe rouge $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ (196,1 mg, 0,25 mmol) est ajouté à une solution incolore de HMDS (161,39 mg, 1 mmol) dans 10 mL de mésitylène. La solution obtenue est rouge. La BFP est alors pressurisée à 3 bars de dihydrogène (5 minutes dynamiques, 20 minutes statiques) puis est placée dans un bain d'huile à 150 °C pendant 48 h sous agitation. La BFP est dépressurisée et rentrée en boîte à gants avec un aimant pour effectuer une décantation magnétique. Un amas de poudre noire est récupéré, lavé au toluène (3x20mL et 5 minutes d'ultrasons) et analysé par MET, IR, WAXS et VSM. (masse= 29 mg)

Echantillon II-29 : LLH101

Synthèse de nanoparticules de fer avec le complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ et le mélange de ligand HDA/HDA.HCl selon une procédure modifiée de A. Meffre¹: le complexe rouge $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$

(196,1 mg, 0,25 mmol), HDA.HCl (208,4 mg, 0,75 mmol) et HDA (241,5 mg, 1 mmol) sont placés dans une BFP avec 10 mL de mésitylène. La solution obtenue est marron. La BFP est placée dans un bain d'huile préchauffé à 150 °C pendant 48 h sous agitation. En fin de réaction, la solution obtenue est noire. La BFP est dépressurisée et rentrée en boîte à gants avec un aimant pour effectuer une décantation magnétique mais très peu de produit est récupéré.

Echantillon II-30 : LLH108

La procédure "de référence" est suivie ici pour la synthèse de nanoparticules de fer avec un mélange d'acide oléique et d'HDA avec le complexe $[Fe(NPh_2)_2]_2$ 8 mg d'une poudre noire sont récupérés.

Procédure générale du titrage des hydrures par atomes de surface de fer.

Une fois la synthèse de nanoparticules terminée, celle-ci est dégazée par la méthode de congélation-décongélation 3 fois de suite afin de retirer le dihydrogène dissout. Puis 5 équivalents de norbornène (pour un équivalent en fer) sont ajoutés directement dans le brut de réaction. La solution est laissée en boîte à gants sous agitation pendant 24h. Elle est ensuite filtrée sur silice et analysée par GC-MS. 3 injections sont réalisées.

La concentration en norbornène est déduite de l'intégration du pic du norbornane du chromatogramme (valeur moyenne sur les 3 essais). La quantité d'hydrures de surface dans la solution correspond à :

$$n_{hydrure} = 2 \times n_{norbornane}$$

Pour calculer le nombre d'hydrures par atome de surface de fer, il faut tout d'abord déterminer le pourcentage d'atomes de surface d'une nanoparticule pour une taille donnée. Voici, tableau 2 les résultats de calculs théoriques réalisés par le Pr. Romuald Poteau pour des nanoparticules de structure polytétraédrique.

Taille FeNPs	Nombre d'atomes	Nombre d'atome de surface	$A_{surface}$ (% d'atomes de surface)
1	91	71	78.02
1.45	144	97	67.36
1.60	180	113	62.78
1.75	236	141	59.75
2.00	352	184	52.27
2.60	763	329	43.12

Tableau 2 : Nombre d'atomes, nombre d'atomes de surface et pourcentage d'atomes de surface pour différentes tailles de nanoparticules polytétraédriques.

La quantité d'hydrures par atomes de surface de fer H_{Fe} est calculée grâce à la relation suivante :

$$H_{Fe} = \frac{n_{hydrure}}{n_{Fe} \times A_{surface}} \quad (1)$$

Avec $n_{hydrures}$ le nombre de moles d'hydrures de surface, n_{Fe} le nombre de moles de fer total et $A_{surface}$ le pourcentage d'atomes de fer de surface.

III. Données expérimentales du Chapitre 3

a) Procédure générale décrivant l'exposition à une pression de diazote des FeNPs

20 mg de nanoparticules de fer (0) ont été introduits dans une BFP de 20 cm³ en boîte à gants. La BFP est pressurisée à une pression de 3 bars de diazote, puis placée à 150 °C. Au bout de 7 jours, la BFP est ramenée à température ambiante, N₂ est évacué et les nanoparticules sont ensuite récupérées en boîte à gants et analysées par IR, WAXS, VSM et ICP-AES. Les différents essais sont rapportés tableau 3. Le même procédé est reproduit, à titre de contrôle, sous pression d'argon (*Echantillon III-4*) à partir de nanoparticules synthétisées via le protocole de l'*Echantillon II-3*.

Echantillon	Nanoparticules de départ	Température (°)	Gaz
Echantillon III-1 : LLH21	FeNPs synthétisées sans ligands ajoutés avec le complexe $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$	150 °C	N ₂
Echantillon III-2 : LLH22	FeNPs synthétisées sans ligands ajoutés avec le complexe $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$	260 °C	N ₂
Echantillon III-3 : LLH6	FeNPs synthétisées via le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et le mélange de ligand HDA/HDA.HCl	150 °C	N ₂
Echantillon III-5 : LLH149	FeNPs synthétisées via le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et le mélange de ligand HDA/AO	150 °C	N ₂

Tableau 3 : Ensemble des conditions réalisées sous pression de diazote pour différents lots de nanoparticules de fer (0)

b) Procédures décrivant l'exposition de nanoparticules FeNPs à un flux d'azote

Exposition sous flux de diazote de FeNPs synthétisées sans ligands

Echantillon III-6 : CeLH3

Exposition de l'Echantillon II-1 à un flux de N₂ : 20 mg de l'Echantillon II-1 ont été placés dans un tube en quartz hermétique résistant à de hautes températures en boîte à gants. Ce tube est ensuite placé dans un four et connecté à un dispositif permettant d'introduire un flux ou un mélange de flux gazeux. Le protocole appliqué est le suivant : une montée en température qui dure environ 20 minutes de 20 °C à 150 °C sous flux d'argon (500ml/min), puis un palier de 5 h à 150 °C sous flux d'azote (500 ml/min) et une descente en température sous flux d'argon (500 ml/min). Les nanoparticules sont ensuite récupérées en boîte à gants et analysées par IR, WAXS, VSM et ICP-AES.

Exposition sous flux de diazote de FeNPs synthétisées avec ligands

Echantillon III-7 : même procédure que ci-dessus, pour 20 mg de l'Echantillon II-5.

IV. Données expérimentales du Chapitre 4

a) Exposition de FeNPs (*l'Echantillon II-1*) synthétisées sans ligands à un flux d'ammoniac

Echantillon IV-1 : LPCNO27

20 mg de *l'Echantillon II-1* ont été placés dans un tube hermétique en quartz résistant à de hautes températures en boîte à gants. Ce tube est ensuite placé dans un four et connecté à un dispositif permettant d'introduire un flux ou un mélange de flux gazeux. Le protocole appliqué est le suivant : une montée en température qui dure environ 20/30 minutes de 20°C à 200°C sous flux d'argon (500ml/min), puis un palier d'1h à 200 °C sous flux de dihydrogène/argon (respectivement 250ml/min et 250ml/min), ensuite un palier de 5h à 200°C sous ammoniac (500 ml/min) et une descente en température sous flux d'argon (500ml/min) d'environ 20/30 minutes (figure 3). Les nanoparticules sont ensuite récupérées en boîte à gants et analysées par IR, WAXS, VSM et ICP-AES.

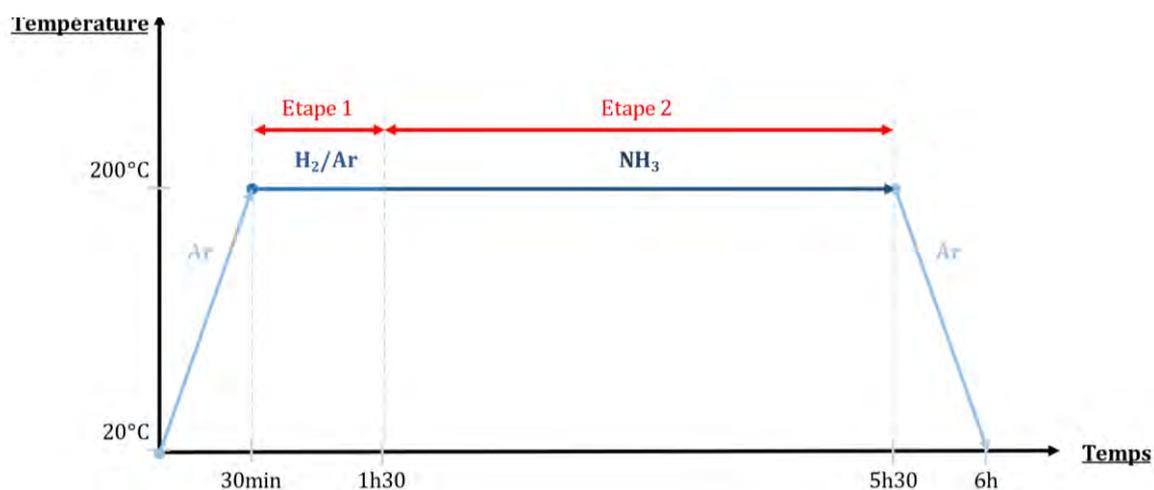


Figure 3 : Protocole de traitement suivi pour la synthèse de Fe₂N (*Echantillon IV-1*), l'étape 1 correspond au pré-traitement de la poudre sous H₂/Ar et l'étape 2 au traitement de la poudre sous NH₃.

b) Exposition à un flux d'ammoniac de FeNPs synthétisées avec ligands

Echantillon IV-2 : le protocole ci-dessus a été reproduit en partant de *l'Echantillon II-5*.

Echantillon IV-5 à IV-9 :

Echantillons réalisés à partir de 20 mg de *l'Echantillon II-5* selon le protocole ci-dessus avec variations indiquées dans le tableau 4.

Référence	Modification effectuée sur <u>l'étape 1</u>	Modification effectuée sur <u>l'étape 2</u>
Echantillon IV-5 : LPCNO18	—	Flux de NH ₃ à <u>170 °C</u>
Echantillon IV-6 : LPCNO22	—	Flux de NH ₃ pendant <u>1 h</u>
Echantillon IV-7 : LPCNO28	—	Flux de NH ₃ pendant <u>30 min</u>
Echantillon IV-8 : LPCNO9	Pas d'étape 1	—
Echantillon IV-9 : LPCNO29	Pas d'étape 1	Flux de NH ₃ pendant <u>30 min</u>

Tableau 4 : Ensemble des différentes modifications effectuées sur l'étape 1 et l'étape 2 du protocole de *l'Echantillon IV-2*

Echantillon IV-10 :

Même protocole que ci-dessus (figure 3) mais à partir de 20 mg de *l'Echantillon II-4*.

Echantillon IV-11 :

Correspond à *l'Echantillon II-4* exposé à un flux d'ammoniac pendant 15 h à 180 °C.

V. Données expérimentales du Chapitre 5

Tests de nitruration « one pot »

Echantillon V-1 : LLH17

Synthèse de nanoparticules de fer avec le complexe $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ et le mélange de ligand HDA/HDA.HCl sous pression de N_2 selon une procédure modifiée de A. Meffre¹ : le complexe vert $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ (376,6 mg, 0,5 mmol), HDA.HCl (416,9 mg, 1,5 mmol) et HDA (482,9 mg, 2 mmol) sont placés dans une BFP avec 20 mL de mésitylène. La BFP est ensuite pressurisée à 3 bars de N_2 avant d'être placée dans un bain d'huile préchauffé à 150 °C pendant 48 h sous agitation. En fin de réaction, la solution obtenue est noire et un dépôt blanc est observé en haut de la bouteille. La BFP est dépressurisée, puis rentrée en boîte à gants avec un aimant pour effectuer une décantation magnétique. Un amas de poudre noire est récupéré, et lavé au toluène (10x10mL) et analysé par MET, IR, WAXS et VSM. (masse= 50 mg, 60%Fe)

Echantillon V-2 : LLH32

Synthèse de nanoparticules de fer avec le complexe $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ et le mélange de ligand HDA/HDA.HCl sous pression de NH_3 selon une procédure modifiée de A. Meffre¹ : le complexe vert $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ (376,6 mg, 0,5 mmol), HDA.HCl (416,9 mg, 1,5 mmol) et HDA (482,9 mg, 2 mmol) sont placés dans une BFP avec 20 mL de mésitylène. La BFP est ensuite pressurisée à 3 bars de NH_3 avant d'être placée dans un bain d'huile préchauffé à 150 °C pendant 48 h sous agitation. La solution obtenue en fin de réaction est noire. La bouteille est purgée pour éliminer l'ammoniac, puis rentrée en boîte à gants avec un aimant pour effectuer une décantation magnétique. Un amas noir est récupéré (47,5 mg, 41%Fe), et lavé au toluène (4x10 mL) et analysé par MET, IR, WAXS et VSM.

Echantillon V-3 : LLH13

Synthèse de nanoparticules de fer avec le complexe $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ et un mélange d'acide carboxylique et d'amine, avec une addition lente du précurseur métallique : de l'acide oléique (564,9 mg, 2 mmol) est ajouté à une solution incolore de HDA (865,8 mg, 4 mmol) dans le mésitylène (20 mL). Puis $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ (376,6 mg, 0,5 mmol) à l'état liquide est ajouté dans la solution précédente goutte à goutte pour avoir une vitesse d'introduction de 0,05 mmol de complexe par minute. La BFP est ensuite pressurisée à 3 bars de dihydrogène (5 minutes dynamiques puis 20 minutes statiques) puis placée dans un bain préchauffé à 150 °C pendant 48 h sous agitation. La couleur de la solution passe progressivement de marron à noire. Après refroidissement à température ambiante, la BFP est purgée pour éliminer le

dihydrogène, entrée en boîte à gants et un amas de poudre est récupéré à l'aide d'une décantation magnétique, puis il est lavé au toluène (10x10 mL). Le produit est enfin séché et analysé par MET, IR, WAXS et VSM. (masse récupérée = 51 mg, 50%Fe)

Référence des échantillons

<i>Echantillon II-A</i> : LLH114	<i>Echantillon II-15</i> : LLH43
<i>Echantillon II-B</i> : LLH66	<i>Echantillon II-16</i> : LLH50
<i>Echantillon II-C</i> : LLH38	<i>Echantillon II-17</i> : LLH45
	<i>Echantillon II-18</i> : LLH56
<i>Echantillon II-1</i> : LLH15	<i>Echantillon II-19</i> : LLH55
<i>Echantillon II-2</i> : LLH145	<i>Echantillon II-20</i> : LLH64
<i>Echantillon II-3</i> : LLH4	<i>Echantillon II-21</i> : LLH44
<i>Echantillon II-3S</i> : LLH4S	<i>Echantillon II-22</i> : LLH72
<i>Echantillon II-3blanc</i> : LLH4blanc	<i>Echantillon II-23</i> : LLH116
<i>Echantillon II-4</i> : LLH27	<i>Echantillon II-24</i> : LLH126
<i>Echantillon II-5A</i> : LLH5	<i>Echantillon II-25</i> : LLH133
<i>Echantillon II-5B</i> : LLH26	<i>Echantillon II-26</i> : LLH104
<i>Echantillon II-5C</i> : LLH45	<i>Echantillon II-26S</i> : LLH104S
<i>Echantillon II-5D</i> : LLH59	<i>Echantillon II-27</i> : LLH142
<i>Echantillon II-5E</i> : LLH74	<i>Echantillon II-28</i> : LLH118
<i>Echantillon II-5F</i> : LLH87	<i>Echantillon II-29</i> : LLH101
<i>Echantillon II-5G</i> : LLH91	<i>Echantillon II-30</i> : LLH108
<i>Echantillon II-5H</i> : LLH97	<i>Echantillon II-31</i> : LLH90
<i>Echantillon II-5I</i> : LLH140	<i>Echantillon II-32</i> : LLH40
<i>Echantillon II-5J</i> : LLH146	<i>Echantillon II-33</i> : LLH107
<i>Echantillon II-5S</i> : LLH117, LLH59	
<i>Echantillon II-6</i> : LLH58	<i>Echantillon III-1</i> : LLH21
<i>Echantillon II-7</i> : LLH73	<i>Echantillon III-2</i> : LLH22
<i>Echantillon II-8</i> : LLH61	<i>Echantillon III-3</i> : LLH6
<i>Echantillon II-9</i> : LLH122	<i>Echantillon III-4</i> : LLH11
<i>Echantillon II-10</i> : LLH138	<i>Echantillon III-5</i> : LLH149
<i>Echantillon II-11</i> : LLH115	<i>Echantillon III-6</i> : CeLH3
<i>Echantillon II-12</i> : LLH125	<i>Echantillon III-7</i> : LPCNO12
<i>Echantillon II-13</i> : LLH62	
<i>Echantillon II-14</i> : LLH138	<i>Echantillon IV-1</i> : LPCNO27

Echantillon IV-2 : LPCNO24

Echantillon IV-3 : LPCNO13

Echantillon IV-4 : LPCNO20

Echantillon IV-5 : LPCNO10

Echantillon IV-6 : LPCNO22

Echantillon IV-7 : LPCNO28

Echantillon IV-8 : LPCNO9

Echantillon IV-9 : LPCNO29

Echantillon IV-10 : LPCNO5

Echantillon IV-11 : LPCNO11

Echantillon V-1 : LLH17

Echantillon V-2 : LLH32

Echantillon V-2S: LLH32S

Echantillon V-3: LLH13

Bibliographie

1. Meffre A, Lachaize S, Gatel C, Respaud M, Chaudret B. Use of long chain amine as a reducing agent for the synthesis of high quality monodisperse iron(0) nanoparticles. *J Mater Chem.* 2011;21(35):13464-13469. doi:10.1039/C1JM12127H
2. Olmstead MM, Power PP, Shoner SC. Three-coordinate iron complexes: x-ray structural characterization of the iron amide-bridged dimers $[\text{Fe}(\text{NR}_2)_2]_2$ (R = SiMe₃, C₆H₅) and the adduct $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$ and determination of the association energy of the monomer $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ in solution. *Inorg Chem.* 1991;30(11):2547-2551. doi:10.1021/ic00011a017
3. Merrill WA, Stich TA, Brynda M, *et al.* Direct Spectroscopic Observation of Large Quenching of First-Order Orbital Angular Momentum with Bending in Monomeric, Two-Coordinate Fe(II) Primary Amido Complexes and the Profound Magnetic Effects of the Absence of Jahn– and Renner–Teller Distortions in Rigorously Linear Coordination. *J Am Chem Soc.* 2009;131(35):12693-12702. doi:10.1021/ja903439t
4. Lacroix L-M, Lachaize S, Falqui A, *et al.* Ultrasmall iron nanoparticles: Effect of size reduction on anisotropy and magnetization. *J Appl Phys.* 2008;103(7):07D521. doi:10.1063/1.2837625

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE 1 : PUBLICATION	235
ANNEXE 2 : TOMOGRAPHIE	273

ANNEXE 1 : PUBLICATION soumise à Nanoscale

Advances

Correlation between surface chemistry and magnetism in iron nanoparticles

Lorraine HAIM ^{a,b,c} François ROBERT ^{a,b}, Laurent PERES ^{a,b}, Pierre LECANTE ^c, Karine PHILIPPOT ^{a,b}, Romuald POTEAU ^{*d}, Marc RESPAUD ^{c,d} and Catherine AMIENS ^{*a,b}

To shed light on the factors governing the stability and surface properties of iron nanoparticles, a series of iron nanoparticles has been produced by hydrogenation of two different iron amido complexes: the bis(trimethylsilyl)amido Fe(II), [Fe(N(SiMe₃)₂)₂]₂, and the bis-diphenylamido Fe(II), [Fe(NPh₂)₂]. Nanostructured materials of bcc structure, or nanoparticles displaying average sizes below 3 nm and a polytetrahedral structure, have been obtained. Depending on the synthesis conditions, the magnetization of the nanoparticles was either significantly lower than that of bulk iron, or much higher as for clusters elaborated under high vacuum conditions. Unexpectedly, hydrogenation of aromatic groups of the ligands of the [Fe(NPh₂)₂] precursor has been observed in some cases. Confrontation of the experimental results with DFT calculations made on polytetrahedral Fe₉₁ model clusters bearing hydrides, amido and/or amine ligands at their surface, has shown that amido ligands can play a key role in the stabilisation of the nanoparticles in solution while the hydride surface coverage governs their surface magnetic properties. This study indicates that magnetic measurements give valuable indicators of the surface properties of iron nanoparticles in this size range, and beyond, of their potential reactivity.

Introduction

With the growing demand for sustainable and greener technologies, the abundant and environment friendly iron element has become one of the most attractive of the transition metals and is the focus of a large research effort. During the past few years new applications have been discovered for iron-containing materials at the nanoscale especially in nanomagnetism¹ and nanocatalysis.^{2,3} This suggests that controlling the size, shape and surface state of iron nanoparticles (NPs) is a pressing issue to allow the development of *e.g.* new powerful magnets or selective catalytic processes. As for any synthesis, the synthesis of NPs starts from the choice of a proper starting material and, concerning iron(0) NPs, finding an appropriate iron source is still an active field of research. As well, identification of the key parameters that govern the iron(0) NPs stabilization during their growth, their final surface state and magnetic properties remains a challenge. Given the extreme air and water sensitivity of iron, especially at the nanoscale, working in air tight conditions and in dry organic solvents is mandatory which points to the use of metal organic complexes as iron sources. Three main classes of metal-organic complexes have been investigated with their specific advantages and drawbacks: olefinic and aromatic derivatives (relatively inert),^{4,5} carbonyl derivatives (easily accessible but risk of carbon and oxygen contamination),⁶⁻⁹ and the bis(trimethylsilyl)amido Fe(II) complex $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (commercially available but expensive and difficult to handle). When exposed to an hydrogen atmosphere, amido complexes are expected to release the corresponding amine in the course of the reaction, a type of ligand often used to control the stability and morphology of NPs in colloidal solutions.¹⁰⁻¹³ $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ has been reported by our group and others to afford iron NPs of controlled size and shape, and deprived of any surface oxidation, affording systems particularly adapted to investigate surface magnetism at the nano-scale.¹⁴⁻¹⁹ Surface effects are best observed on NPs which display a high enough proportion of surface atoms, namely those having a size below 3 nm.^{20,21} In this size range, analysis of the data published so far on iron NPs prepared by hydrogenation of $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$, shows that NPs of identical size and structure can display different magnetic features.^{14,17} This clearly points to the influence of adsorbed surface species, which vary depending on the synthesis conditions, and also suggests that magnetic measurements could be good indicators of surface properties. In catalysis this would be helpful to predict the potential reactivity of new iron(0) NPs and beyond, help understand their catalytic performances. The NPs prepared by hydrogenation of $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ were demonstrated to display surface hydrides and to be efficient hydrogenation catalysts.²² As a consequence, the effect of surface hydrides on

magnetization can be questioned. From a theoretical point of view, if surface magnetism depletion was found upon adsorption of H on Fe(*hkl*) slabs, it still remained above the value of bulk bcc iron, and no clear influence on magnetism is expected from the majority of ligands (like amines or carboxylic acids, or adsorbed Cl atoms).^{23,24}

This motivated us to set up a dual experimental and theoretical investigation to try and answer these questions. Especially we looked for an alternative amido complex to avoid any side reaction that may originate from the bis-trimethylsilylamido ligand of $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$.^{25,26} Among the few non silylated amido complexes of Fe(II) reported so far in the literature, we chose the bis-diphenylamido iron (II) complex $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]$ for its stability and crystallinity which facilitated its purification, characterization and handling.²⁷ We here report on the synthesis of a set of iron(0) NPs with varying chemical environments, the interaction of which with the surface has been theoretically studied. Given the size and the chemical complexity of the experimental systems, our theoretical contribution does not aim at reproducing experimental data, but at providing trends. Confrontation between magnetic measurements and the trends deduced from the theoretical calculations shed light on the key parameters that govern stability and magnetization values in these systems.

Results

Synthesis and characterisation of the iron NPs

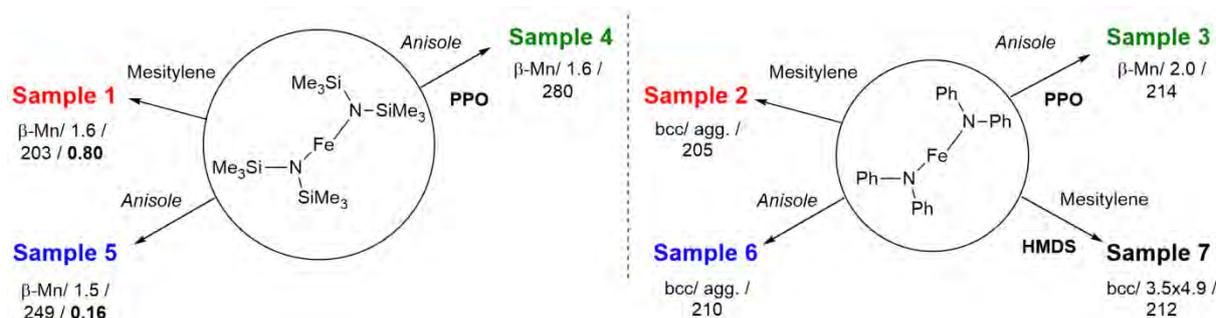
First, hydrogenation of $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ in mesitylene (Scheme 1, Table S1) was carried out to confirm the results described by Lacroix *et al.*¹⁷ Iron NPs, easy to disperse in organic solvents, were obtained as a black powder (Sample 1). Wide-angle X-Ray scattering (WAXS) data (Figures S1 and S2) and Transmission electronic microscopy (TEM) images (Figure S3) confirmed their polytetrahedral β -Mn structure and average size (1.6 ± 0.4 nm). Titration of surface hydrides led to a value of 0.80 ± 0.03 H/surface iron atom.

To try and evidence the possible effect of silylated by-products on the magnetic properties of the iron NPs, a new, silicon free amido complex was used for comparison purposes: $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]$. This bis-diphenylamido iron (II) complex was prepared by reacting FeBr_2 and LiNPh_2 as described by Olmstead *et al.*²⁷ or by metathesis between $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ and diphenylamine (DPA) following a procedure adapted from the work of Merrill *et al.*²⁸ Both methods led to dark red crystals in respectively moderate to good yields from which the complex $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]$ was unambiguously identified by elemental analysis, nuclear magnetic resonance and infra-red spectroscopy.

Hydrogenation of $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]$ was first attempted in the same conditions as for sample 1 to allow for a direct comparison of the results (sample 2, Scheme 1). This precursor readily decomposed at 150°C in mesitylene affording an insoluble black powder that was easily collected on the magnetic stirring

bar and a colourless transparent solution. This solution was analysed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) to identify the by-products issued from the diphenylamido ligand (Figure S4). Three compounds could be evidenced: diphenylamine, cyclohexylphenylamine and dicyclohexylamine. Analysis of the powder by inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (ICP-OES) indicated a very high iron content (96.7 w%). The morphology of the powder was investigated by scanning electron microscopy (SEM) (Figure 1, top left and S5). Images collected at different magnifications showed a multiscale structuring of

the powder from micron large flakes down to grains no larger than 10 nm and relatively homogeneous in size. This analysis was confirmed by the TEM investigation of a few flakes that could be dispersed in toluene, drop casted on a TEM grid and were thin enough to be observed (Figure S6). The structural WAXS analysis of sample 2 (Figures S1 and 2) indicated a bcc structure with cell parameters identical to those of the reference bcc-Fe bulk structure.



Scheme 1 Synthetic pathways for the samples synthesized in this work. Duration (48h), temperature (150°C) and hydrogen pressure (3 bar) were identical for all samples. PPO = polydimethylphenylene oxide, HMDS = hexamethyldisilazane. Structure / size (nm) / magnetization ($A.m^2.kg_{Fe}^{-1}$) / hydride coverage (number of hydrides per Fe surface atom) are reported below the name of each sample

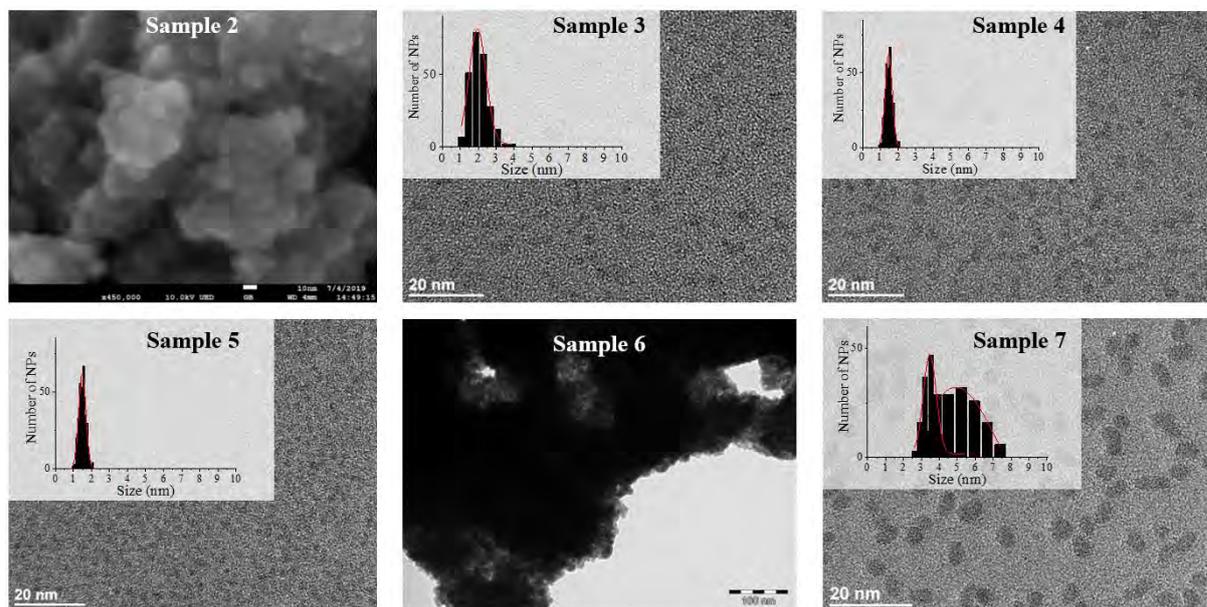


Figure 1 Clockwise from top left: SEM analysis of sample 2 (scale bar = 10 nm), TEM analysis of sample 3 (scale bar = 50 nm), sample 4 (scale bar = 50 nm), sample 5 (scale bar = 50 nm), sample 6 (scale bar = 100 nm) and sample 7 (scale bar = 20 nm)

To limit the growth and coalescence of the NPs, we used a polymeric matrix, choosing one that had already been reported for the stabilization of ultrasmall iron and cobalt

NPs:^{15,29,30} poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) (PPO) keeping all reaction parameters identical but the solvent.

Indeed, as PPO is not soluble in mesitylene, a more polar anisole, was used instead (sample 3, Scheme 1). The metal over polymer ratio was fixed to 5 w%. At the end of the reaction, drop casting of the black colloidal solution obtained on a TEM grid allowed the observation of well dispersed NPs with an average size of $2.0 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$ (Figure 1). WAXS data were collected and studied in direct and reciprocal spaces (Figures S1 and S2, respectively). They indicated a β -Mn structure, as frequently observed for iron NPs with sizes below 5 nm.^{14,17} For comparison purposes, the same procedure was reproduced, this time using $[\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]_2$ as a precursor. Indeed experiments previously reported in the literature were carried out at lower temperature (110°C) and for a shorter reaction time (12h) precluding any direct comparison.¹⁵ The black shiny material recovered (sample 4, Scheme 1) was analyzed according to the same procedures and methods than sample 3. TEM images (Figure 1) showed well dispersed NPs with an average diameter of $1.6 \pm 0.6 \text{ nm}$. As for sample 1, WAXS investigations indicated a β -Mn structure (Figures S1 and S2).

To investigate any possible solvent effect, iron NPs were also synthesized by hydrogenation of $[\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]_2$ in anisole instead of mesitylene (sample 5, Scheme 1). The NPs obtained displayed an average diameter of $1.5 \pm 0.4 \text{ nm}$ (Figure 1), and a β -Mn structure (Figures S1 and S2). Comparatively to sample 1, a much lower quantity of surface hydrides was found for this sample, namely $0.16 \pm 0.03 \text{ H/surface iron atom}$.

In comparison, in the absence of PPO, hydrogenation of the bisdiphenylamido iron (II) complex in anisole (sample 6, Scheme 1) only led to a black magnetic powder consisting in strongly aggregated NPs of bcc structure as evidenced by

aromatic solvent, WAXS (see Figures S1 and S2). This is similar to what was observed following its hydrogenation in mesitylene in the absence of polymer (sample 2). These NPs could not be dispersed preventing any size determination by TEM Figure 1 shows a typical TEM image of a large ensemble.

Lastly, to investigate the potential role of hexamethyl-disilazane (HMDS) during the synthesis (sample 7, Scheme 1), hydrogenation of the bisdiphenylamido iron (II) complex was also performed in the same conditions as for sample 2 but in the presence of 2 molar equivalents of HMDS per iron atom. This led to a black colloidal solution from which GC-MS analysis indicated that DPA had been fully hydrogenated (Figure S7). Traces of 1,3,5-trimethylcyclohexane were also detected indicating that the solvent was also subject to hydrogenation. TEM analysis showed well dispersed prolate NPs with 4.9 nm in length and 3.5 nm in width (Figure 1). WAXS analysis revealed a bcc structure in this case.

It is noteworthy that when the coherence length of the crystallites could be obtained by analysis of the RDF extracted from the WAXS data (Figure S2), it was in perfect agreement with the mean diameter determined from TEM images indicating structurally well-defined objects (see Table 1). Also, no trace of oxidation could be detected by WAXS for any of the seven samples.

The magnetic properties of these samples were thoroughly studied (see section 6 in SI) and the main data extracted from the hysteresis cycles and fit of the zero field cooled / field cooled (ZFC/FC) curves are reported in Table 1

Table 1 Main magnetic data extracted from the VSM analysis of samples 1-7, mean diameters (d) determined either from magnetic data analysis or from TEM images and coherence length (λ_c) extracted from their WAXS RDF (see Figure S2). (agg.) indicates the presence of large aggregates of nanoparticles.

Sample	$M_s \text{ (A.m}^2\text{.kg}_{\text{Fe}}^{-1}\text{)}^a$ $\pm 5\%$	$T_B \text{ (K)}^b$ ± 0.1	$d \text{ (nm)}^c$	$K_{\text{eff}} \text{ (J.m}^{-3}\text{)}^c$ $\pm 10\%$	$d \text{ (nm) from TEM}$ $(\pm 0.1\text{nm})$	$\lambda_c \text{ (nm)}$ WAXS $(\pm 0.1\text{nm})$
1	203**	/	1.5 ^{##}	$6.3 \cdot 10^5$ ^{##}	1.6	1.5
2	205**	>300	/	/	$\leq 10 \text{ nm (agg.)}$	> 6
3	214*	12.2 ^{&}	2.2 [#]	$3.8 \cdot 10^5$ [#]	2.0	1.6
4	280*	11.3 ^{&}	1.7 [#]	$7.9 \cdot 10^5$ [#]	1.6	1.5
5	249**	9.1 ^{&&}	1.7 ^{##}	$8 \cdot 10^5$ ^{##}	1.5	1.5
6	210**	>300	/	/	(agg.)	> 6

7	212**	/	/	/	4.9 (length) 3.5 (width)	3.0
---	-------	---	---	---	-----------------------------	-----

a: measured at 2.5(*) or 5K(**); b: from FZC/FC curves recorded at 10mT(&) or 2.5mT(&&); c from the fit of ZFCFC(#) or from M(H) curves in superparamagnetic

All samples displayed the ferromagnetic behaviour characteristic of metallic iron; especially no trace of iron oxide could be detected. Samples 2 and 6 displayed a hysteretic behaviour at r.t. as expected for nanostructured iron powders of bcc structure, with saturation magnetization values reaching respectively 205 ± 10 and $210 \pm 11 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ while samples 1, 3-5 and 7 displayed the characteristic superparamagnetic transition of iron NPs with mean sizes below 5nm. The mean sizes determined from the fit of the experimental magnetic data were all in good to excellent agreement with those determined from TEM images (see Table 1), and with the coherence length of the crystallites (Table 1 and Figure S2). Interestingly samples 3 and 4 exhibited saturation magnetization values largely above that of bulk iron (respectively 280 ± 14 and $249 \pm 13 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$), while those

iron ($2.22 \mu_{\text{B}} = 222 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ at 5K). Slight variations in the effective magnetic anisotropy values were also observed in the range $3.8 - 7.9 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ ($\pm 10\%$).

The results obtained from this comparative study evidenced the crucial effect of the precursor on the final properties of the nanomaterials, and the key role of HMDS on the stabilization of ultrasmall NPs. Interestingly, most of these systems displayed NPs with average sizes of *ca.* 1.6 nm, a size at which surface magnetism is the main contributor to the magnetic properties. However, only two synthesis protocols led to samples with the enhanced magnetization expected in this size range³¹ while the others led to samples with bulk-like magnetization. It is noteworthy that given the air sensitivity of the nanomaterials, each synthesis was repeated at least 2 times, and reproduced by different operators, to rule out any artefact that might have arisen due to adventitious oxidation. The variations in saturation magnetization between samples, as reported herein, were repeatedly observed. This, as well as the fact that no oxide traces could be detected either by structural and magnetic measurements, points to the implication of surface chemical species.

To go further, theoretical calculations were thus performed in order to determine how HMDS, DPA, or H may interact with the iron(0) NPs surface, and their influence on the magnetic properties.

Theoretical calculations

DFT investigations were performed to assess the possible effect of the geometry of the iron NPs or of their surface composition on their magnetic properties. The structural, energy and magnetic moments of bulk bcc iron at the chosen DFT level of calculation (see experimental section for details) are given in Table S2. As well known,³² whereas in the case of iron cohesive energies were overestimated, the lattice constant and magnetization were both very accurate. The NPs synthesized display mean sizes in the range 1.5 to 2.0 nm, which corresponds to approximately 200 to 300 metal atoms, a somewhat too large size for DFT calculations. Given also the necessity to stabilize the surface with numerous hydrides and ligands, more affordable 91 iron atoms models were built as presented in Figure S15.

Yet, ferromagnetism in iron clusters and nanoclusters is size-dependent,^{33,34} and the magnetization of these models was expected to be higher than the experimental values reported in this study. But relevant trends could be extrapolated from these models to larger NPs.

A comparison of relative energies and magnetic properties for seven 91-atoms isomers is reported in Figure S15. All isomers have magnetic moments per atom close to 2.8

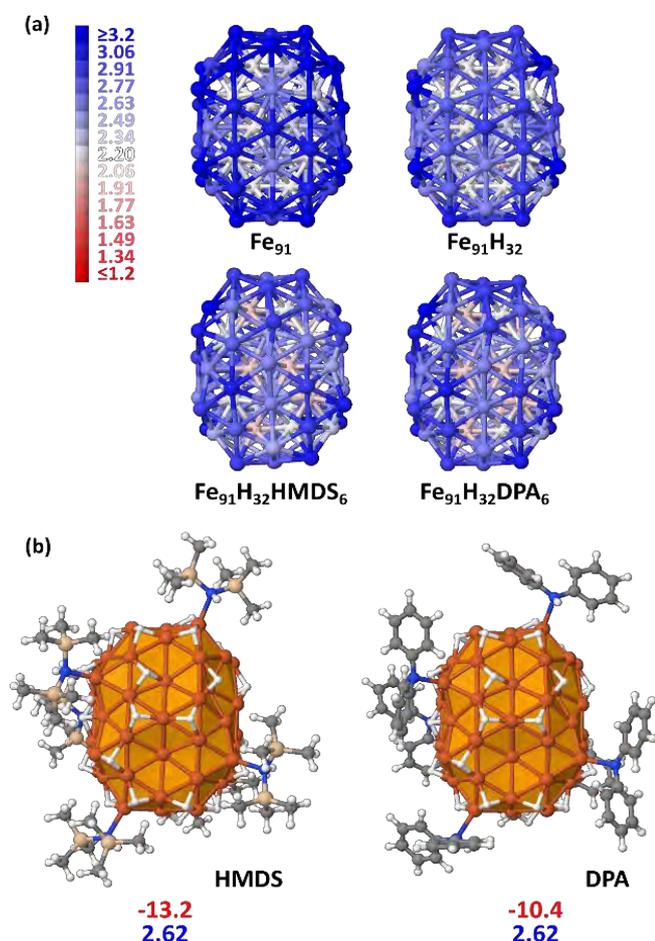


Figure 2 (a) magnetization colour maps of B2- Fe_{91} models with various surface compositions (the colour scale, between $1.2 \mu_{\text{B}}$ and $3.2 \mu_{\text{B}}$, is given on the left). Magnetic moments of light red core atoms in HMDS- and DPA-protected $\text{Fe}_{91}\text{H}_{32}$ NPs are *ca.* $2.10 \mu_{\text{B}}$, instead of *ca.* $2.20 \mu_{\text{B}}$ in Fe_{91} and $2.15 \mu_{\text{B}}$ in $\text{Fe}_{91}\text{H}_{32}$. (b) B2- Fe_{91} model with $\tau_{\text{surf}} = 0.5$ and 6 surface stabilizers. First line: adsorption energy per HMDS or DPA ligand (in kcal.mol^{-1}); second determined for samples 1, 3 and 7 were all below that of bulk

regime(##).

μ_B . The lowest energy isomer (B1) was made from a parent 175-atoms bcc rhombic dodecahedron (RDD), sliced down to 91 atoms. Its cohesive energy is 3.97 eV (bulk: 4.85 eV) and as expected its magnetization is higher than the bulk one ($2.73 \mu_B$ vs. $2.21 \mu_B$). However, as shown in Figure 2, its RDF profile could not fit the WAXS data collected from samples 1 and 3-5. Among the other isomers, the Finnis-Sinclair Fe_{91} cluster of Wales and co-workers³⁵ (B2) is ca. 24 kcal.mol⁻¹ less stable than the RDD-derived one. Its cohesive energy is 3.95 eV and its magnetic moment per atom is $2.82 \mu_B$ far above that of bulk iron ($2.22 \mu_B$). It is a polytetrahedral compound which RDF profile fits the WAXS data collected from samples 1 and 3-5 (see Figure 2, the discrepancy between intensities is related to their difference in size). The RDF profile of a β -Mn spheroidal cluster also optimized at the DFT level of calculation is reported in Figure 2 (isomer B6). It is very similar to the experimental and B2 profiles. Given that it lays 66 kcal.mol⁻¹ above B2, all studies were then performed on this slightly prolate B2 model, which presents 65 surface atoms and diameters of ca. 1.0 nm and 1.2 nm for its minor and major axis, respectively.

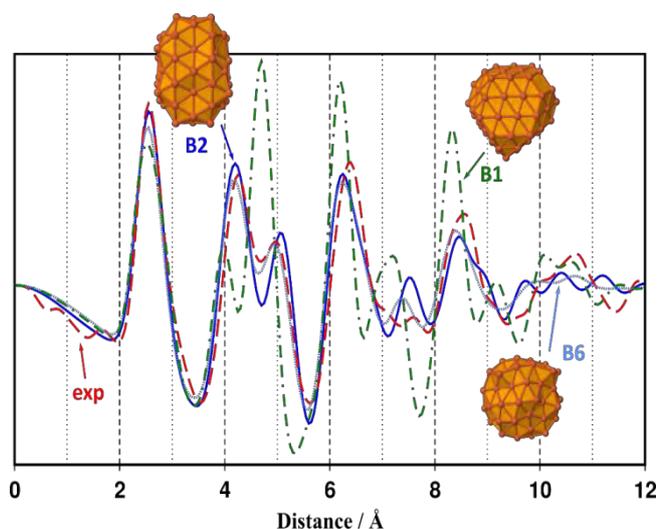


Figure 3 Simulated RDF profile for the rhombic dodecahedron B1- Fe_{91} (green dashed dotted line) and polytetrahedral B2- Fe_{91} and B6- Fe_{91} clusters (blue plain line and light blue dotted line), compared with the experimental RDF profile of Sample 1 (red dashed line). Geometries, magnetic moments and cohesive energies of all Fe_{91} isomers considered in this study (B1-B7), are reported in Figure S15.

Most iron atoms in the core of B2 have a magnetic moment ($2.20 \mu_B$) close to that of bulk iron, whereas it is slightly higher for a couple of them (ca. $[2.5-2.7] \mu_B$) as well observed in the magnetization colour

map given Figure 3a. Interestingly, this difference is related to their coordination number (CN) and local environment. It is shown in Figure S16 in terms of coordination polyhedra: all atoms with a magnetic moment of $2.20 \mu_B$ have a local icosahedral environment (CN: 12). Such environment-related behaviour was also observed for a hypothetical β -Mn-type phase of bulk iron (see Table S2 and Figure S17). The high magnetization of this Fe_{91} cluster stems from surface atoms with local magnetic moments close to $3.2 \mu_B$.

The first question addressed by this DFT study was the possible effect of the amines on magnetic properties. Do they quench or increase magnetization? Given previous experimental quantitative analysis²² and the results reported herein from samples 1 and 5 at first an intermediate hydride surface coverage (τ_{surf}) value of 0.5 (*i.e.* 0.5 H per surface Fe atom) was randomly grafted on three-fold coordination (μ_3) surface sites. This led to 32 hydrides as B2 has 65 surface atoms. The average dissociative adsorption energy per hydride is -14.6 kcal.mol⁻¹. The 32 hydrides significantly decrease the average magnetic moment per atom by $0.18 \mu_B$ (2.64 vs. $2.82 \mu_B$). Whereas they do not impact the magnetic properties of core atoms, they lower the magnetization of atoms on which they are coordinated by ca. $[0.2-0.4] \mu_B/Fe_{surf}$. This can be seen on the magnetization colour maps of B2- Fe_{91} and B2- $Fe_{91}H_{32}$ plotted in Figure 3a. Then, 6 HMDS or DPA ligands were coordinated on the B2- $Fe_{91}H_{32}$ model, on the same surface sites for better comparison. A study of the equilibrium composition of H and ligands was beyond the scope of this theoretical study. But six is large enough to reveal the effect of the ligands on the magnetization of the metal core (see Figure 3b), although it is likely that the surface of this nanocluster can afford more ligands. The adsorption energy per ligand is moderate, of the order of magnitude of the dissociative adsorption energy of hydrides (HMDS: -13.2 kcal.mol⁻¹ and DPA: -10.4 kcal.mol⁻¹). Both sets of 6 ligands involve the same slight decrease of the magnetic moment per atom, by $0.02 \mu_B$. Contrarily to hydrides the effect of which is mainly observed on the coordination site, coordination of 6 HMDS or DPA ligands induces a small decrease of the magnetic moment of some core atoms below the bulk value (light red atoms in Figure 2a). It is noteworthy that adsorption energies and magnetic moments should not differ much between DPA, cyclohexylphenylamine and dicyclohexylamine, the main by-products of the hydrogenation reaction.

In summary, with such surface composition it is the hydrides that have the greatest influence on magnetization, whilst HDMS or DPA have a similar and moderate impact ($-0.02 \mu_B$). *e.g.* the average magnetic moment is lowered by $0.2 \mu_B$ between the naked Fe_{91} cluster and the HMDS-protected B2- $Fe_{91}H_{32}$ cluster reported in Figure 3 (2.82 vs. $2.62 \mu_B$).

Considering that the amine ligands are in their amido form in the iron complexes used to generate the NPs, the magnetization of the $Fe_{91}H_{32}$ clusters stabilized by amido forms of DPA and HMDS were also determined. The results are reported in Figure S19. There is almost no effect on the magnetic properties. It is however noteworthy that whereas adsorption energies of HMDS and its amido counterpart are similar (the latter being only slightly more stable at the surface), from a thermodynamics point of view the amido form of DPA is significantly more stable on the surface, by $\sim 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ /ligand, than the amine itself. This energy difference is large enough to support the idea that DPA lays on the surface as σ -donor diphenylamido ligands. Yet, π -interaction of phenyl groups with the surface are likely to occur, but it was not observed on the chosen coordination sites.

We further investigated the possible adsorption of solvent molecules and their eventual effect on the global magnetization of the $Fe_{91}H_{32}$ cluster. It was found that with an adsorption energy per molecule of $-16.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, anisole which is π -coordinated on the surface could compete on iron sites with the stabilizing ligands. Furthermore, they tend to reduce the magnetic moment by $0.07 \mu_B$ per iron atom (see also Figure S19). The same trend is expected for mesitylene.

We shall now examine the relationship between the number of surface hydrides and the magnetic moment. Several surface hydride coverages were considered on B2, yielding a series of $Fe_{91}H_n$ species ($n=1-98$, *i.e.* $\tau_{surf} = 0.02-1.51$ given the model has 65 surface atoms). The magnetic moment per atom is reported in Figure 4 as a function of τ_{surf} . It decreases regularly from the bare NP (on the left) to its hydride-saturated counterpart (on the right). Two cases were considered for $\tau_{surf} = 0.49$, namely 32 surface hydrides, or 29 surface hydrides and 3 hydrides in tetrahedral sites of the core. Both exhibit the same magnetic moment, $2.64 \mu_B$. The $0.3 \mu_B$ decrease observed between the bare NP and the ($\tau_{surf} = 1.0$)-NP (*i.e.* $Fe_{91}H_{65}$) is an interesting point of reference.

Discussion

Stabilization of iron NPs

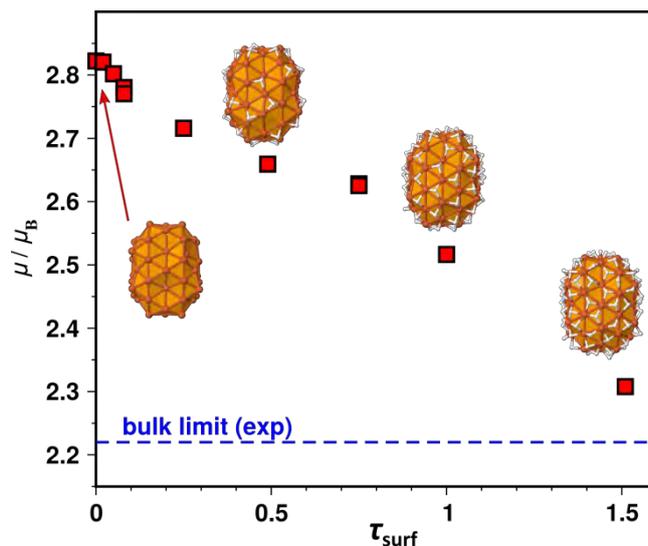


Figure 4 Evolution of the magnetic moment per Fe atom of B2- $Fe_{91}H_n$ as a function of τ_{surf} .

The two precursors used to prepare the iron NPs reported herein led to very different nanomaterials. Especially, the silylated derivative $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ afforded well dispersed iron NPs of very small sizes even in the absence of external stabilizer (samples 1 and 5) while in such conditions only large, ill-stabilized NPs were obtained from the diphenylamido iron complex (samples 2 and 6). When exposed to a hydrogen atmosphere, amido complexes are expected to release the corresponding amine in the course of the reaction, a class of ligands often used in NPs synthesis and stabilization.¹⁰⁻¹³ Contrarily coordination of amido ligands at the surface of NPs was only seldom discussed.³⁶ Here, DFT calculations showed that: 1) adsorption of the diphenylamido ligand is significantly more favourable on the iron surface than that of DPA, 2) adsorption of the bis(trimethylsilyl) amido ligand is only slightly more favoured than that of HMDS and 3) adsorption energies of all amines are comparable. Based on thermodynamics considerations, the $[Fe(NPh_2)_2]$ complex should easily afford ultrasmall iron NPs stabilized by diphenylamido ligands. This is in striking contrast with the experimental results (see samples 2 and 6) as only large, ill-stabilized NPs were formed when using this precursor in the absence of PPO. If persistence of amido ligands at the surface of the NPs cannot be fully discarded, confrontation between experimental data and theoretical calculations suggest that kinetics effect could be the reason for the larger size of the NPs formed. It suggests that decomposing the bis-diphenylamido complex in milder conditions could afford NPs of smaller size.

Well dispersed and well defined NPs of much smaller size ($1.6 \pm 0.2 \text{ nm}$) were obtained upon

hydrogenation of $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$ in the same conditions of temperature, pressure and reaction time, in good agreement with previous literature data.¹⁸ Interestingly, when hexadecylamine was introduced in the medium at the beginning of the reaction, only ill defined NPs were obtained.³⁷ In comparison, adding HMDS to the reacting medium with $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ (sample 7) limited the coalescence of the NPs whilst in the sole presence of DPA and its hydrogenated by-products only large polycrystalline objects were obtained. This suggests that DPA and derived amines interact less efficiently with the iron surface than HMDS and its amido counterpart. However, as DFT calculations showed that the adsorption energies of all these amines are not significantly different, stabilization by the bis(trimethylsilyl) amido ligand should not be discarded and is supported by the more acidic character of HMDS in comparison to that of the alkylamines or even phenylcyclohexylamine.³⁸

Ultrafine iron NPs were reported to efficiently catalyse the hydrogenation of alkenes and alkynes^{22,39} but to our knowledge, no hydrogenation of aromatic rings was reported so far. Detection of cyclohexylphenylamine and dicyclohexylamine by GC-MS analysis in samples 2 and 7 was at first rather unexpected. Note that an excess of H_2 was still present in the reactor at the end of the synthesis but that full conversion into dicyclohexylamine was seldom reached. This indicates that the species responsible for the hydrogenation of DPA was no more active at the end of the synthesis. We can thus conclude that the *ca.* 10 nm large NPs observed in the nanostructured powder recovered at the end of the synthesis are not the active species. It suggests that decomposing the bis-diphenylamido complex in milder conditions could afford NPs of interest for catalytic applications.

Relation between surface species and magnetic properties

To discuss the effect of the surface species on the magnetic properties of iron at the nanoscale, we shall here focus on samples with sizes below 5nm (samples 1, 3-5 and 7) which are the best adapted to point a correlation between surface state and magnetization values. Moreover, the atomic packing was that of β -Mn in all of these samples as very often observed for NPs in this size range,^{14,30,40} with similar inter-atomic distances, affording an opportunity to directly correlate surface state and magnetic properties. DFT calculations showed that adsorption of aromatic molecules on the surface may induce a drop in surface magnetization. As all samples were prepared in aromatic solvents, we will first assume that the differences observed are from a different origin. The results reported in Table 1 and

on Scheme 1 show that the two precursors give very different results, especially concerning their saturation magnetizations, and effective anisotropy. Samples 3 and 7, prepared from $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$, both display magnetization values below that of bulk iron. Based on the results from DFT calculations, we assume that these low magnetization values are due to the presence of hydrides and diphenylamido ligands at the surface of the NPs. Concerning the NPs prepared from $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$ (samples 1, 4 and 5) important variations are observed despite identical size and structure, once again pointing to surface chemistry effect. From theoretical calculations and measurements made on bare iron clusters prepared in the gas phase, a magnetic moment per atom of *circa* $2.8 \mu_B$ is expected for 1.6 nm large iron clusters.^{31,33,41} Here sample 4 presents a saturation magnetization value in perfect agreement with these previous reports. However, sample 1 presents a much lower magnetization value. Supposing that the polymeric matrix provides only steric stabilisation *i.e.* that it does not chemically interact with the surface, we explored the possible effect of the amido ligand or corresponding amine resulting from the precursor, as well as that of hydrides. DFT calculations carried out on model clusters revealed that local magnetic moments are very sensitive to hydrides adsorption in comparison to amine/amido adsorbates. Moreover, due to their steric hindrance, it is believed that the amine/amido ligands represent only a limited fraction of the adsorbed species, contrarily to hydrides. We thus inferred that the variation in hydride coverage from one sample to the other was the principal factor governing the magnetization of the NPs. Hydride titration was thus carried out for two typical samples, samples 1 and 5, which differ only by the solvent used for the synthesis. In perfect agreement with the above hypothesis, sample 1 which presented the lowest saturation magnetization of the two (2.03 ± 0.1 vs $2.49 \pm 0.12 \mu_B$) also displayed the highest hydride per surface iron atom ratio (0.80 vs 0.16). Moreover, the iron NPs prepared from $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$ in the presence of PPO (sample 4), a stabilizer that can be considered as inert towards the metal surface, showed different magnetic properties that can be attributed to a different surface chemistry induced by the nature of the iron precursor. Indeed, the high magnetization values recorded for sample 4 indicates that the quantity of ligands, and especially hydrides, is negligible at the surface of the NPs. This suggests that PPO either limited the presence of hydrides or was able to scavenge hydrides from the surface, possibly being partially hydrogenated in the process.

Concerning sample 3, also prepared in the PPO matrix but using $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]$, its comparatively low magnetization indicates that ligands are still present at the surface, such as the diphenylamido ligand which was shown by DFT calculation to present the highest adsorption energy. This suggests that hydrogenation of DPA into the more weakly interacting cyclohexyl derivatives did not take place. Unfortunately, analysis of the solution by GC-MS could not be performed due to the presence of the polymer and it is not possible to conclude on these hypotheses. However, these results support well the idea that the nature of the iron precursor plays a key role in the control of the surface chemistry and its influence on the magnetic properties of the iron NPs here described.

Note that the effective magnetic anisotropy was also influenced. As a general tendency, it increased with size reduction and enhanced magnetism. A more refined analysis would require theoretical calculations including spin orbit coupling effects.

Experimental

Computational details

DFT calculations of metal nanoclusters. Software: Vienna ab initio simulation package, VASP;^{43,44} spin polarized DFT; exchange-correlation potential approximated by the generalized gradient approach proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE);⁴⁵ projector augmented waves (PAW) full-potential reconstruction;^{46,47} PAW data sets for Fe treating the $(n-1)d$ and ns states (*i.e.* 8 valence electrons); kinetic energy cutoff: 500 eV; Γ -centered calculations;⁴⁸ Gaussian smearing (σ) of 0.02 eV width, energies being therefore extrapolated for $\sigma = 0.00$ eV; supercell size: $30.5 \times 30.75 \times 31 \text{ \AA}^3$ (ensures a vacuum space of *ca.* 18 to 20 \AA between periodic images of Fe_{91}H_n metal clusters, and of 10 to 12 \AA in the case of $\text{Fe}_{91}\text{H}_n\text{L}_6$ compounds, with L= HMDS or DPA); atoms positions were optimized until the criterion of the residual forces on any direction being less than 0.02 eV/\AA was met. Magnetic moments are as usually calculated as the expectation value of the total spin angular momentum, *i.e.*

$$\mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow)$$

DFT calculations of bulk properties. Also calculated with VASP, at the same level of theory (*i.e.* PBE functional). bcc: $(20 \times 20 \times 20)$ Γ -centered k-point grids for optimization and energy calculations; β -Mn type (polytetrahedral): $(6 \times 6 \times 6)$. Optimization: Gaussian smearing of 0.02 eV width for the partial occupancies; forces less than 0.02 eV/\AA . Single-point calculation of magnetization and energy properties at optimized geometries, using the tetrahedron method proposed by Blöchl for the k-space

integration.⁴⁹ The hypothetical “ β -Mn” phase of iron has been adapted from β -Mn cif coordinates. Both bcc and β -Mn lattice constants were determined by fitting the volume dependence of the static lattice energy to a Murnaghan equation of state.⁵⁰

Analysis of magnetic moments per atom. Calculated after projection of the PAW wavefunction in a minimal Slater-type Orbital basis set. It was achieved with the Lobster software, using the pbeVASP-fit basis set.^{51–53} Charge spilling (a criterion that assesses the quality of the projection) systematically lower than 1.0%; it involves that the sum of atomic magnetic moments is very close to the VASP global magnetization. Magnetization colour maps made with Jmol⁵⁴ (dark blue: $3.2 \mu_B$; white: $2.2 \mu_B$, *i.e.* bulk bcc value; dark red $1.2 \mu_B$).

Miscellaneous. 3D coordinates of some bare and hydrogen-covered clusters as well as theoretical RDF profiles generated with the in-house polyhedra and NPManip softwares.⁵⁵

Adsorption energies (* stands for adsorbed)

$$E_{ads}(\text{H}) = 1/n [E(n\text{H}^*) - E(\text{NP}) - n/2 E(\text{H}_2)]$$

$$E_{ads}(\text{H}) = 1/n [E(n\text{LH}^*) - E(\text{NP}) - nE(\text{LH})]$$

for amido fragments

$$E_{ads}(\text{L}) = 1/n [E(n\text{L}^*, n\text{H}^*) - E(\text{NP}) - nE(\text{LH})]$$

Cohesive energies

$$E_{coh}(\text{L}) = 1/N [E_{\text{unit cell}} - NE_{\text{at}}]$$

Characterization techniques

Iron content in the samples was determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES, PerkinElmer Optima 2100 DV ICP), after digesting the samples into a mixture of HNO_3 : HCl (1:3 ratio v/v) and diluting them with ultrapure water.

C, H and N contents were determined on a ICAP 7600ICP-OES analyser (Thermoscientific) on a PERKIN ELMER 2400 série II analyser (Thermoscientific). Results reported herein are the average of two independent measurements.

FTIR spectra were recorded in ATR mode on a Bruker Alpha FT-IR spectrophotometer placed in a glove box. Data are reported in wave numbers (cm^{-1}) with (s) (m) and (w) indicating respectively strong, medium and weak absorptions.

¹H NMR spectra were obtained on a Bruker Avance 400 spectrometer, ATMA observation BB (19F-15N) measuring head, decoupling. ¹H, diam. 5 mm at T = 293 K, SampleXpress sample changer with 60 positions. Chemical shifts are reported in parts per million (ppm) downfield from tetramethylsilane and are referenced to the residual solvent resonance as the internal standard.

GC-MS analysis were carried out on a GC-MS-QP2010 Ultra instrument equipped with a flame ionization detector and a Zebtron ZB-5MSplus column (30 mL x 0,25 mm ID x 0,25 μm df) 5% polysilarylene – 95% polydimethylsiloxane. Helium

was used as carrier gas. Analysis was performed using a temperature set from 30 to 250°C (15 °C/min⁻¹). Samples were diluted in dichloromethane.

Structural powder characterizations were performed by Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS). The fine powder was introduced into a thin walled Lindemann capillary of 1-mm diameter subsequently sealed under argon. The samples were irradiated with graphite-monochromated molybdenum K α radiation (0.071069 nm). The scattered intensity was recorded by a dedicated two-axis diffractometer equipped with a high energy resolution solid-state detector allowing for removal of the fluorescence from iron at the measurement step by electronic filtering. Time for data collection was typically 20 hours for a set of 457 measurements collected at room temperature in the range 0° < θ < 65° for equidistant s values [$s = 4\pi(\sin\theta/\lambda)$]. Treatment of the data was carried out according to a previously published procedure⁵⁶ to allow the analysis of the radial distribution function (RDF) of the particles.

Magnetic measurements were performed on a Vibrating Sample Magnetometer (VSM, Quantum Device PPMS Evercool II). VSM studies were carried out on compact powder samples that were prepared and sealed under argon atmosphere.

For analysis by **Transmission electron microscopy** (TEM), samples were prepared by the drop casting method on 3.05 mm copper grids of 400 meshes from Pelanne instruments coated with a collodion film thickness of around 20 to 50 nm. TEM images were recorded on a MET Jeol JEM 1011 and 1400 instrument, size distributions were acquired by measuring a minimum of 250 objects using the open source ImageJ software. Sizes are given as mean \pm standard deviation according to a Gaussian fit of the corresponding size distribution.

For analysis by **Scanning electron microscopy** (SEM), the NPs (in powder form) were deposited on carbon adhesive tapes. SEM images were recorded on a SEM JEOL 7800F.

Synthesis Reactants, solvents and products were stored and manipulated in a glove-box under argon (<1ppm H₂O, <1ppm O₂). All syntheses were performed in Fisher-Porter or Schlenk tubes using classical argon-vacuum line techniques. Mesitylene (Fisher, > 99%) was dried over sodium (Riedel-de Haën, 99%), distilled and degassed by 3 freeze-pump-thaw cycles. Anisole (Alfa Aesar, 99%) was degassed by 3 freeze-pump-thaw cycles then dried over molecular sieve (4Å). Toluene and pentane (99%, VWR prolabo) were purified through a MBraun SPS-800 purification machine and degassed by 3 freeze-pump-thaw cycles. [Fe[N(SiMe₃)₂]₂]₂ (Nanomeps), diphenylamine (DPA) (Sigma Aldrich, > 99%), norbornene (Alfa Aesar, 99%) and HMDS (Sigma Aldrich, > 99%) were used without any

additional purification. H₂ (< 3.000 ppm H₂O, < 2.000 ppm O₂, < 1.000 ppm CO, < 1.000 ppm CO₂, < 10.000 ppm N₂) and Ar (< 3 ppm H₂O, < 2 ppm O₂) were purchased from Air Liquide. Poly(-2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) (PPO, average MW: 30000) (Aldrich) was dried under vacuum over P₂O₅ (Sigma Aldrich, > 98%) at 80°C for one night before use.

The [Fe(NPh₂)₂]₂ complex was prepared by metathesis between [Fe[N(SiMe₃)₂]₂]₂ and DPA (method 1, adapted from reference¹⁷) or directly from FeBr₂ and LiNPh₂ (method 2, adapted from reference¹⁸).

Method 1: The green iron complex [Fe[N(SiMe₃)₂]₂]₂ (376.6 mg, 0.5 mmol) was added to a colourless solution of DPA (846.1 mg, 5 mmol) in 20 ml of toluene. Immediately the colour of the solution changed to dark-red. This solution was stirred magnetically for 4h at 110°C, then dried under vacuum leading to a black red residue. In order to fully remove the by-product hexamethyldisilazane (HMDS), the residue was heated at 180°C under vacuum for 3 minutes. It was then diluted in 20 mL of toluene, and after 2 days settling at room temperature, the supernatant was removed and the dark-red crystals obtained were washed with pentane (3x10mL), dried and stored in the glove-box. Yield: 85%

Method 2: A solution of DPA (338 mg, 2 mmol) in THF (15mL) was put in an ice bath under stirring. *n*-BuLi (1.25 mL, 2 mmol) was added dropwise. The solution was left in the ice bath with stirring for 1 h. Then, FeBr₂ (216 mg, 1 mmol) was added in 5mL of THF. The solution was left under stirring overnight. The volatile compounds were removed under reduced pressure and a black residue was obtained. This residue was extracted with hot toluene (3 x 10 mL), the extracts were filtrated over a syringe filter (\varnothing 25 mm, 0.45 μ m pores size) and crystallization was induced by adding a small quantity of pentane. Dark-red crystals were obtained which were treated as mentioned above. Yield: 16%

ICP-OES and CHN analysis (experimental/calculated values in at%): Fe(13.5/14.2), C(71.3/73.5), H(5.0/5.15), N (7.0/7.15). ¹H NMR (in C₆D₁₂): 7.23 (t, 16H), 7.05 (d, 16H), 6.91 (t, 8H); FTIR (ATR mode): 3100-2980cm⁻¹ (w), 1581 cm⁻¹ and 1477 cm⁻¹ (s), 1058 cm⁻¹, (m), 750 cm⁻¹ (s).

Sample 1. A green solution of [Fe[N(SiMe₃)₂]₂]₂ (376.62 mg, 0.5 mmol) in mesitylene (20 mL) was pressurized under 3 bars of H₂ and heated for 48h at 150°C. The solution progressively turned black. After cooling to r.t., and evacuation of excess H₂, the solution was evaporated to dryness and the black shiny product obtained was analysed by TEM, WAXS, VSM and ICP-OES.

Sample 2. A red solution of [Fe(NPh₂)₂]₂ (392.3 mg, 0.6 mmol) in mesitylene (20 mL) was pressurized

under 3 bars of H₂ for 48h at 150°C upon which time a black material precipitated and deposited on the magnetic stirring bar. After cooling to r.t., and evacuation of excess H₂, the colourless transparent supernatant was removed. The insoluble black material was washed with toluene (2x10mL) and dried. The black powder obtained was analysed by ICP-OES, TEM, SEM, VSM and WAXS. The transparent supernatant of the reaction was analysed by GC-MS.

Sample 3. [Fe(NPh₂)₂]₂ (78.5 mg, 0.11 mmol) was added to a solution of PPO (223 mg) in anisole (10 mL). The red solution obtained was pressurized under 3 bars of H₂ and heated during 48h at 150°C. The solution progressively turned black. The reacting medium was then treated as for sample 1. The black shiny product obtained was analysed by TEM, WAXS, VSM and ICP-OES.

Sample 4. [Fe[N(SiMe₃)₂]₂]₂ (75.32 mg, 0.11 mmol) was added to a solution of PPO (223 mg) in anisole (10 mL). The brown solution obtained was pressurized under 3 bars of H₂ during 48h at 150°C. The solution progressively turned black. The reacting medium was then treated as for sample 1. The black shiny product obtained was analysed by TEM, WAXS, VSM and ICP-OES.

Sample 5. A green solution of [Fe[N(SiMe₃)₂]₂]₂ (376.62 mg, 0.5 mmol) in anisole (20 mL) was pressurized under 3 bars of H₂ for 48h at 150°C. The solution progressively turned black. The reacting medium was then treated as for sample 1. The black shiny product obtained was analysed by TEM, WAXS, VSM and ICP-OES.

Sample 6. A red solution of [Fe(NPh₂)₂]₂ (196.1 mg, 0.25 mmol) in anisole (10 mL) was pressurized under 3 bars of H₂ for 48h at 150°C upon which time a black material precipitated and deposited on the magnetic stirring bar. The reacting medium was then treated as for sample 2. The black powder obtained was analysed by ICP-OES, WAXS, VSM and TEM.

Sample 7. [Fe(NPh₂)₂]₂ (196.1 mg, 0.25 mmol) was added to a solution of HMDS (162.4 mg, 1 mmol) in mesitylene (10 mL). The red solution obtained was pressurized under 3 bars of H₂ for 48h at 150°C upon which time a black material precipitated and deposited on the magnetic stirring bar. The reacting medium was then treated as for sample 2. The black powder obtained was analysed by ICP-OES, TEM, VSM and WAXS analysis. The transparent supernatant of the reaction was analysed by GC-MS.

Hydride titration was performed following the protocol reported by Kelsen and al.²² On the crude colloidal solution of NPs in mesitylene, three freeze-pump cycles were performed in order to remove the dihydrogen possibly dissolved into the solvent. Then, 5 equivalents (with respect to the total number of iron atoms) of 2-norbornene were added. After

stirring during 24h at room temperature, the sample was filtered over silica and analyzed by GC-MS in order to determine the conversion of 2-norbornene into norbornane. The quantity of reactive surface hydrides was calculated from the conversion value. Knowing the proportion of surface atoms in each sample (60% for sample 1 and 63% for sample 5), the number of hydride per iron surface atom could be calculated: 0.80 H/surface iron atom for sample 1 and 0.16 H/surface iron atom for sample 5. Each titration was reproduced 3 times.

Conclusions

In this work, a series of iron NPs was prepared from two different amido iron complexes ([Fe(N(SiMe₃)₂)₂]₂ and [Fe(NPh₂)₂]₂) and fully characterized by TEM, SEM, VSM and WAXS to evidence their morphology, structure and magnetic properties. They divided into two categories: NPs of β-Mn structure and average sizes in the range 1.5-2 nm, and larger, ill-defined and aggregated NPs of bcc structure. The use of the new amido iron precursor, [Fe(NPh₂)₂]₂, allowed shedding light on the stabilization of iron NPs, suggesting amido surface ligands could play a yet underestimated role. Thus, amido ligands might be interesting to investigate as a new class of ligands for iron based NPs in line with the work reported by Egerberg et al. on lithium pyridine stabilized iron NPs.⁴²

Magnetic measurements, supported by DFT calculations, indicated that size reduction effects were easily counter balanced by surface coordination of amines and hydrides on the surface of the NPs. Hydride titration confirmed the theoretical prediction stating that these are the species responsible for the variations in magnetization observed. More precisely, the decrease in saturation magnetization value was clearly correlated to the increase in hydride surface coverage both theoretically and experimentally. These results suggest that the magnetization can be a good probe to investigate hydride surface coverage and might be a valuable indicator of the reactivity of iron NPs in hydrogenation reaction. In this work, hydrogenation of the phenyl rings of the diphenylamido ligand and of mesitylene was observed in some cases. Investigating whereas this was the result of molecular intermediate species, clusters or nanoparticles was out of the scope of this work but this observation opens new possible applications of the [Fe(NPh₂)₂]₂ complex for the design of hydrogenation catalysts.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank CNRS, UPS, Région Occitanie (ALDOCT-000355) and ANR (projects ANR-17-CE07-0022-02 and ANR-17-CE06-0017-01) for financial support. We thank UMS Castaing for the access to the electron microscopes and ICT for the access to its characterization platforms. We also thank Vincent Collière for his help in recording microscopy images, and Sébastien Pinaud for his help in magnetic measurements. LH expresses her appreciation for the financial support provided by DGA and UPS during her PhD. RP thank the HPC CALcul en Mldi-Pyrénées (CALMIP, OLYMPE machine, grant P0611) for its allocation of computer time on this project.

References

- 1 L. Wu, A. Mendoza-Garcia, Q. Li and S. Sun, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 10473–10512.
- 2 S. Rana, J. P. Biswas, S. Paul, A. Paik and D. Maiti, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 243–472.
- 3 Z. H. Farooqi, R. Begum, K. Naseem, W. Wu and A. Irfan, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2020, **0**, 1–70.
- 4 C. H. W. Kelly and M. Lein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 32448–32457.
- 5 B. Cormary, F. Dumestre, N. Liakakos, K. Soulantica and B. Chaudret, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 12546–12553.
- 6 D. Farrell, S. A. Majetich and J. P. Wilcoxon, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 11022–11030.
- 7 L.-M. Lacroix, N. Frey Huls, D. Ho, X. Sun, K. Cheng and S. Sun, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 1641–1645.
- 8 J. Watt, G. C. Bleier, M. J. Austin, S. A. Ivanov and D. L. Huber, *Nanoscale*, 2017, **9**, 6632–6637.
- 9 K. Soussi, S. Mishra, E. Jeanneau, J.-M. M. Millet and S. Daniele, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 13055–13064.
- 10 S. Mourdikoudis and L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1465–1476.
- 11 C. Amiens, D. Ciuculescu-Pradines and K. Philippot, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **308**, 409–432.
- 12 N. Dilshad, M. S. Ansari, G. Beamson and D. J. Schiffrin, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10514–10524.
- 13 Z. Li, J. Gao, X. Xing, S. Wu, S. Shuang, C. Dong, M. C. Paau and M. M. F. Choi, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 723–733.
- 14 O. Margeat, M. Respaud, C. Amiens, P. Lecante and B. Chaudret, *Beilstein J. Nanotech.*, 2010, **1**, 108–118.
- 15 O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante and M. Respaud, *Prog. Solid. State Chem.*, 2005, **33**, 71–79.
- 16 F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud and P. Fejes, *Science*, 2004, **303**, 821–823.
- 17 L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, T. Blon, J. Carrey, M. Respaud, F. Dumestre, C. Amiens, O. Margeat, B. Chaudret, P. Lecante and E. Snoeck, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 07D521.
- 18 L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud and B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 549–557.
- 19 A. Meffre, S. Lachaize, C. Gatel, M. Respaud and B. Chaudret, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 13464–13469.
- 20 D. Fiorani, Ed., *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, Springer US, 2005.
- 21 S. Abbet and U. Heiz, in *The Chemistry of Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004, pp. 551–588.
- 22 V. Kelsen, B. Wendt, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller and B. Chaudret, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 3416–3418.
- 23 G. Fischer and I. C. Gerber, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2014, **27**, 015004.
- 24 G. Fischer, R. Poteau, S. Lachaize and I. C. Gerber, *Langmuir*, 2014, **30**, 11670–11680.
- 25 N. Liakakos, B. Cormary, X. Li, P. Lecante, M. Respaud, L. Maron, A. Falqui, A. Genovese, L. Vendier, S. Koïnis, B. Chaudret and K. Soulantica, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 17922–17931.
- 26 P. Mathieu, Y. Coppel, M. Respaud, Q. T. Nguyen, S. Boutry, S. Laurent, D. Stanicki, C. Henoumont, F. Novio, J. Lorenzo, D. Montpeyó and C. Amiens, *Molecules*, 2019, **24**, 4629.
- 27 M. M. Olmstead, P. P. Power and S. C. Shoner, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2547–2551.
- 28 W. A. Merrill, T. A. Stich, M. Brynda, G. J. Yeagle, J. C. Fettinger, R. De Hont, W. M. Reiff, C. E. Schulz, R. D. Britt and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12693–12702.
- 29 M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. O. Ely, C. Amiens and B. Chaudret, *Phys. Rev. B*, 1998, **57**, 2925–2935.
- 30 F. Dassenoy, M.-J. Casanove, P. Lecante, M. Verelst, E. Snoeck, A. Mosset, T. O. Ely, C. Amiens and B. Chaudret, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 8137–8145.
- 31 I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 4067–4070.
- 32 G.-X. Zhang, A. M. Reilly, A. Tkatchenko and M. Scheffler, *New J. Phys.*, 2018, **20**, 063020.
- 33 I. M. L. Billas, A. Châtelain, and W. A. de Heer, *Science*, 1994, **265**, 1682–1684.
- 34 M. L. Tiago, Y. Zhou, M. M. G. Alemany, Y. Saad and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 147201.
- 35 J. A. Elliott, Y. Shibuta and D. J. Wales, *Philos. Mag.*, 2009, **89**, 3311–3332.
- 36 S. Zhou, G. S. Jackson and B. Eichhorn, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 3099–3104.
- 37 O. Margeat, PhD dissertation, Université Paul Sabatier -Toulouse III, 2005.
- 38 S. Tabassum, O. Sereda, P. V. G. Reddy and R. Wilhelm, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 4009–4016.
- 39 T. N. Gieshoff, U. Chakraborty, M. Villa and A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 3585–3589.
- 40 R. Choukroun, D. de Caro, B. Chaudret, P. Lecante and E. Snoeck, *New J. Chem.* 2001, **25**, 525–527.

- 41 I. M. L. Billas, A. Châtelain and W. A. de Heer, *J. Magn. Mater.*, 1997, **168**, 64–84.
- 42 A. Egeberg, T. Block, O. Janka, O. Wenzel, D. Gerthsen, R. Pöttgen and C. Feldmann, *Small*, 2019, **15**, 1902321.
- 43 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169–11186.
- 44 G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50.
- 45 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 46 P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 17953–17979.
- 47 G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 1758–1775.
- 48 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 1976, **13**, 5188–5192.
- 49 P. E. Blöchl, O. Jepsen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 16223–16233.
- 50 F. D. Murnaghan, *PNAS*, 1944, **30**, 244–247.
- 51 V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff and R. Dronskowski, *J Phys Chem A*, 2011, **115**, 5461–5466.
- 52 S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff and R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 2557–2567.
- 53 S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff and R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.*, 2016, **37**, 1030–1035.
- 54 *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D (<http://www.jmol.org/>)*, .
- 55 L. Cusinato, I. del Rosal and R. Poteau, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 378–395.
- 56 F. Dassenoy, K. Philippot, T. O. Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M.-J. Casanove and B. Chaudret, *New J. Chem.*, 1998, **22**, 703–712.

Supporting Information for

Correlation between surface chemistry and magnetism in iron nanoparticles

Lorraine HAIM^{1,2,3}, François ROBERT^{1,2}, Laurent PERES^{1,2}, Pierre LECANTE³, Karine PHILIPPOT^{1,2}, Romuald POTEAU*⁴, Marc RESPAUD^{3,4}, Catherine AMIENS*^{1,2}

¹ CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205, route de Narbonne, BP44099, F-31077 Toulouse Cedex 4, France

² Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse CEDEX 4, France

³ CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales), CNRS, 29 rue J. Marvig, F-31055 Toulouse, France

⁴ LPCNO (Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets), UMR 5215 INSA, CNRS, UPS, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex-4, France

Table of content

1. List of the samples reported in this work	250
2. Potential by-products formed upon hydrogenation of the two iron precursors	250
3. WAXS analysis of the samples described in this work.....	251
4. Complementary data on sample 1 (TEM)	252
5. Complementary data on sample 2 (GC analysis, SEM and TEM images)	253
6. Complementary data on sample 7 (GC analysis)	255
7. Magnetic measurements.....	256
Sample 1	257
Sample 2	259
Sample 3	259
Sample 4	260

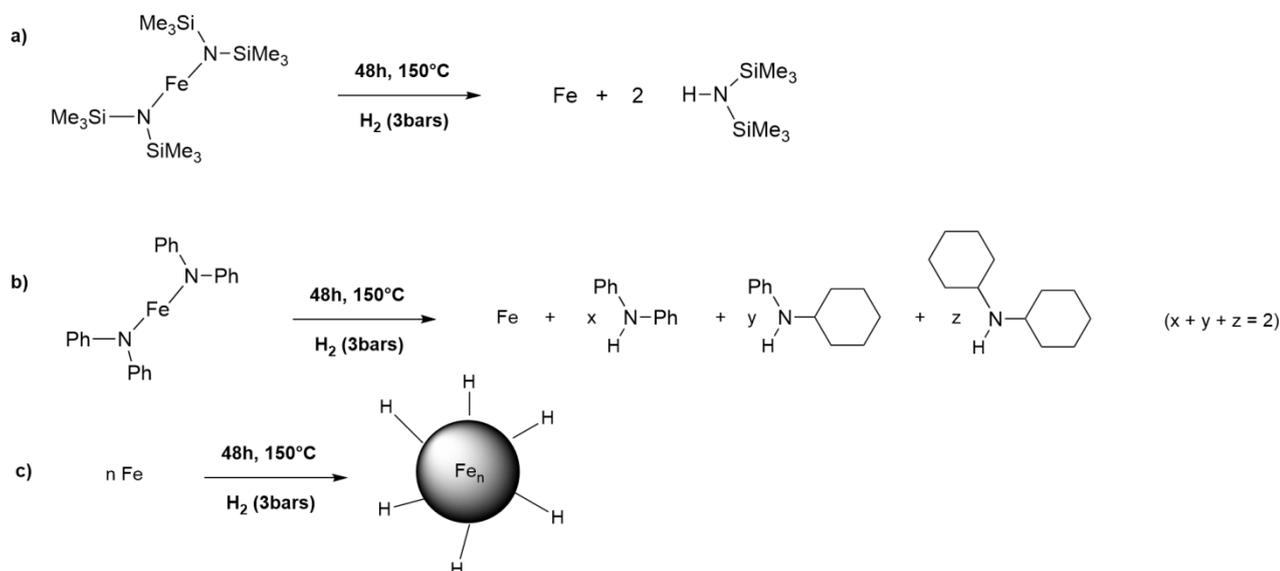
Sample 5	262
Sample 6	264
Sample 7	264
8. Supplementary Information associated to the theoretical part.....	266
8.1. Bulk properties.....	266
8.2. Various bare Fe ₉₁ models	267
8.3. Magnetic properties.....	268
8.4. Simulated interatomic distances histograms.....	269
8.5. Ligand-protected Fe ₉₁ models.....	269

1. List of the samples reported in this work

Sample number	Precursor	Solvent	Stabilizing agent added
1	[Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂] ₂	Mesitylene	-
2	[Fe(NPh ₂) ₂] ₂	Mesitylene	-
3	[Fe(NPh ₂) ₂] ₂	Anisole	PPO
4	[Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂] ₂	Anisole	PPO
5	[Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂] ₂	Anisole	-
6	[Fe(NPh ₂) ₂] ₂	Anisole	-
7	[Fe(NPh ₂) ₂] ₂	Mesitylene	HMDS

Table S1: Reaction conditions for each sample. Duration (48h), temperature (150°C) and hydrogen pressure (3 bar) were identical for all samples. PPO = polydimethylphenylene oxide, HMDS = hexamethyldisilazane

2. Potential by-products formed upon hydrogenation of the two iron precursors



Scheme S11: tentative schemes for the hydrogenation of a) $[\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]_2$ and b) $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ complexes showing the potential by-products formed that might interact with the surface. The Fe atoms thus generated will nucleate and form the nanoparticles. Hydrogen potentially dissociates (more or less easily depending on the ligands present at the surface) into hydrides as in c). It is noteworthy that all steps a (or b) and c can occur simultaneously and that the amine can also dissociate leading to surface amido ligands as described in Figures S119.

3. WAXS analysis of the samples described in this work

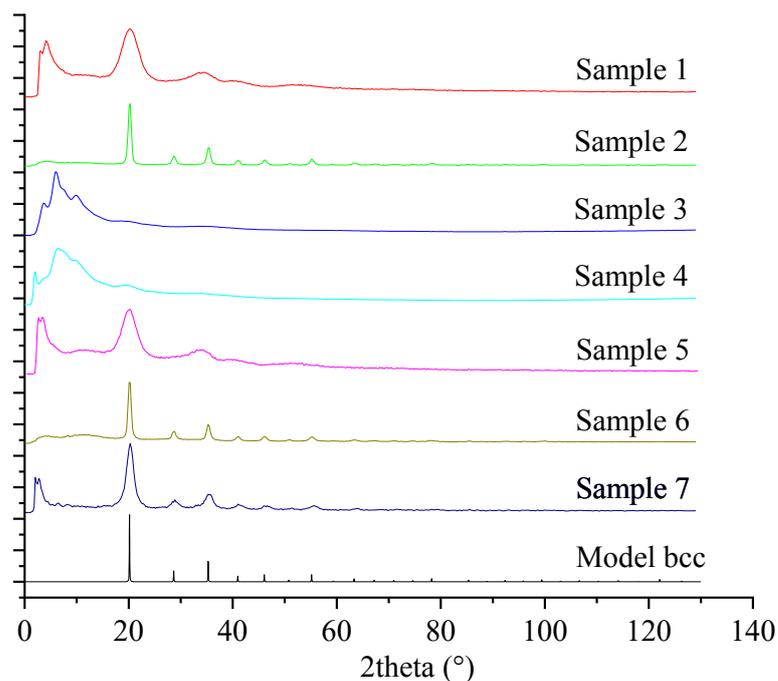


Figure S1: WAXS diagrams in reciprocal space in comparison with the bcc-Fe data (PDF-01-071-4648).

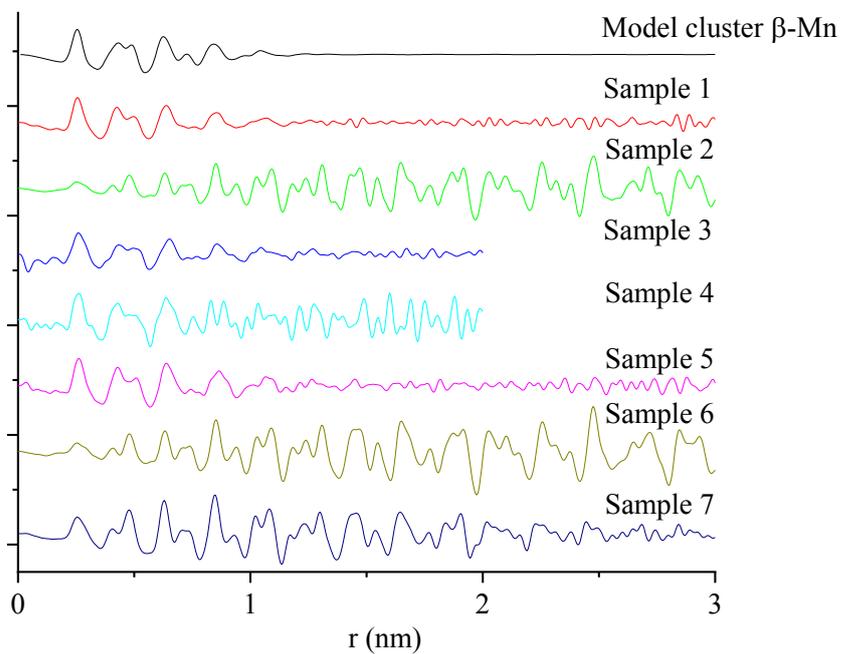


Figure S2: Radial Distribution Functions in comparison with that of a β -Mn reference cluster of 101 atoms.

4. Complementary data on sample 1 (TEM)

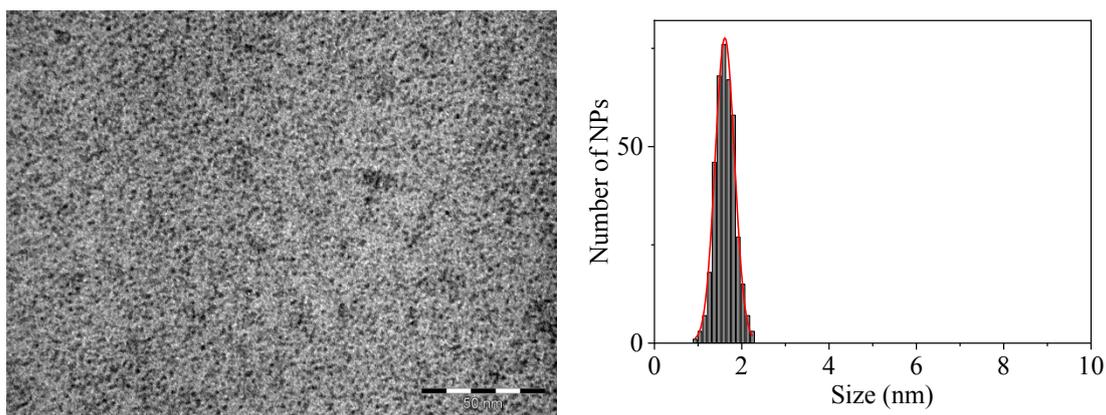


Figure S3: TEM images of sample 1 and corresponding size distribution (scale bar 50nm)

5. Complementary data on sample 2 (GC analysis, SEM and TEM images)

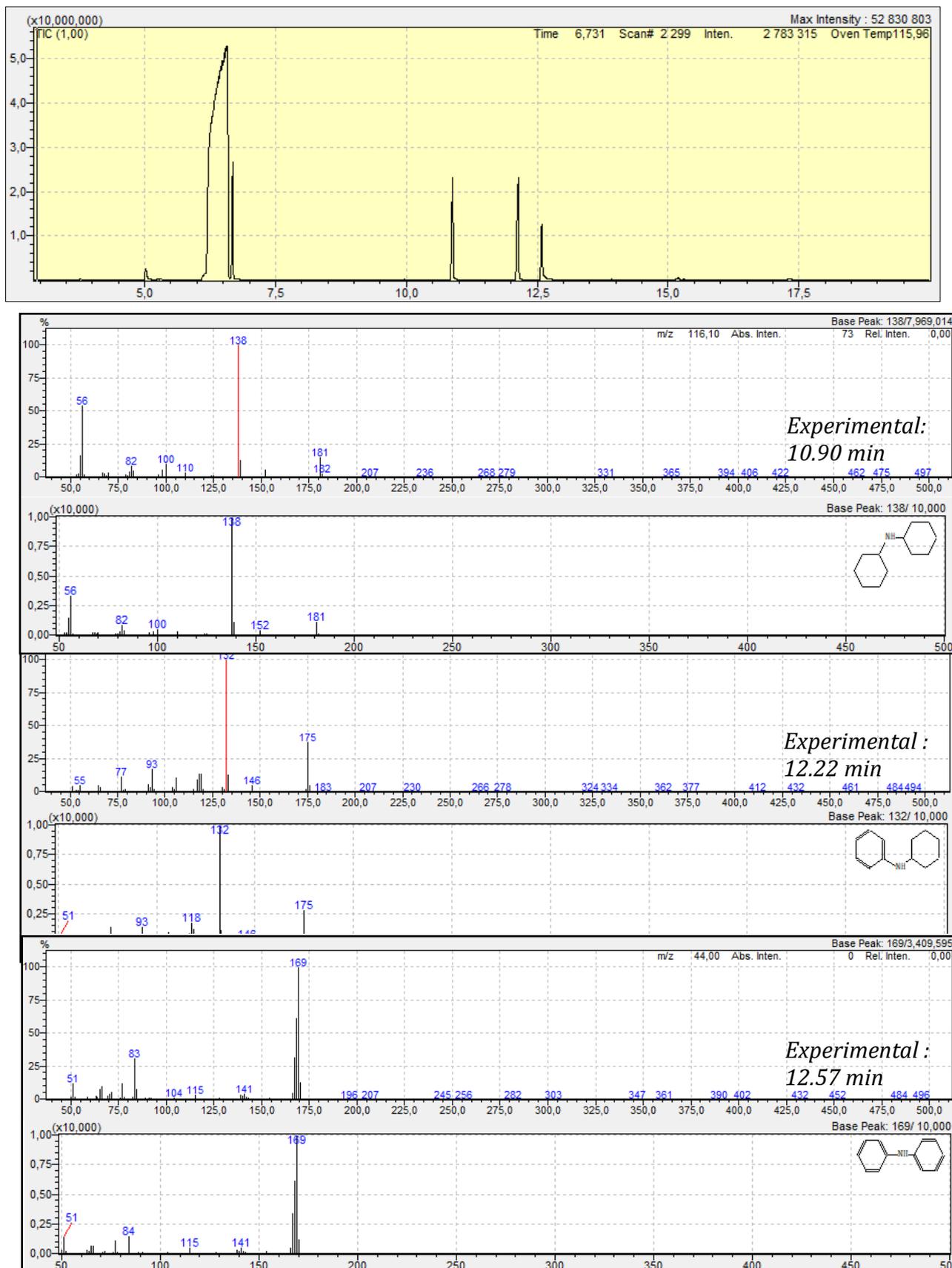


Figure S4: from top to bottom: GC analysis of the supernatant and mass spectra of the product corresponding to retention time of respectively 10.90, 12.22 and 12.57 min and comparison to the reference mass spectra from the NIST data base

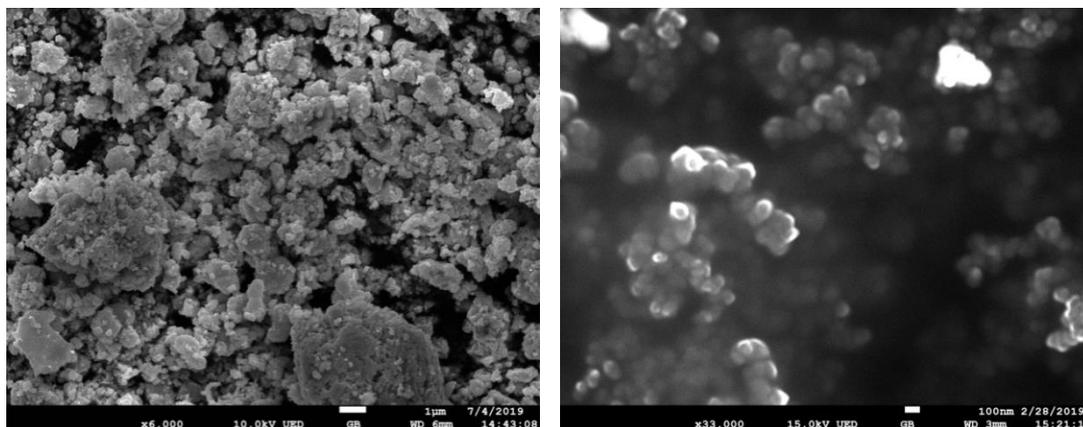


Figure S5 : SEM images of sample 2 (left scale bar 1 µm ; right scale bar 100 nm)

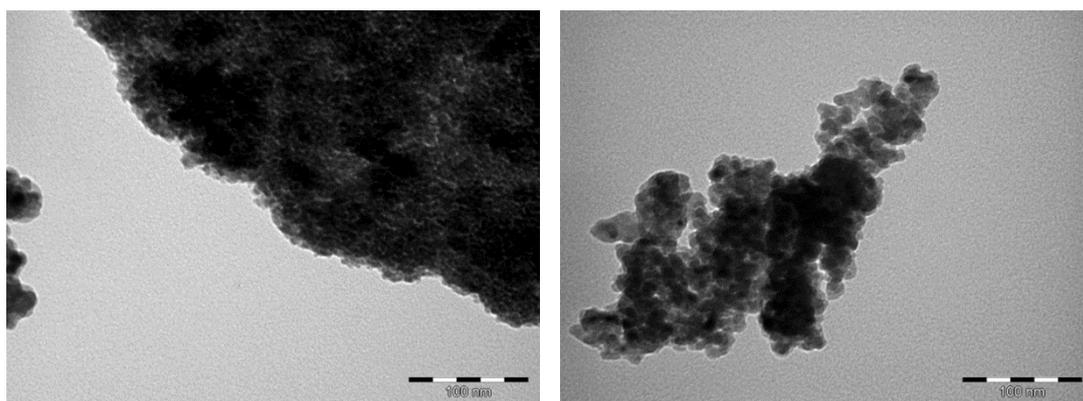
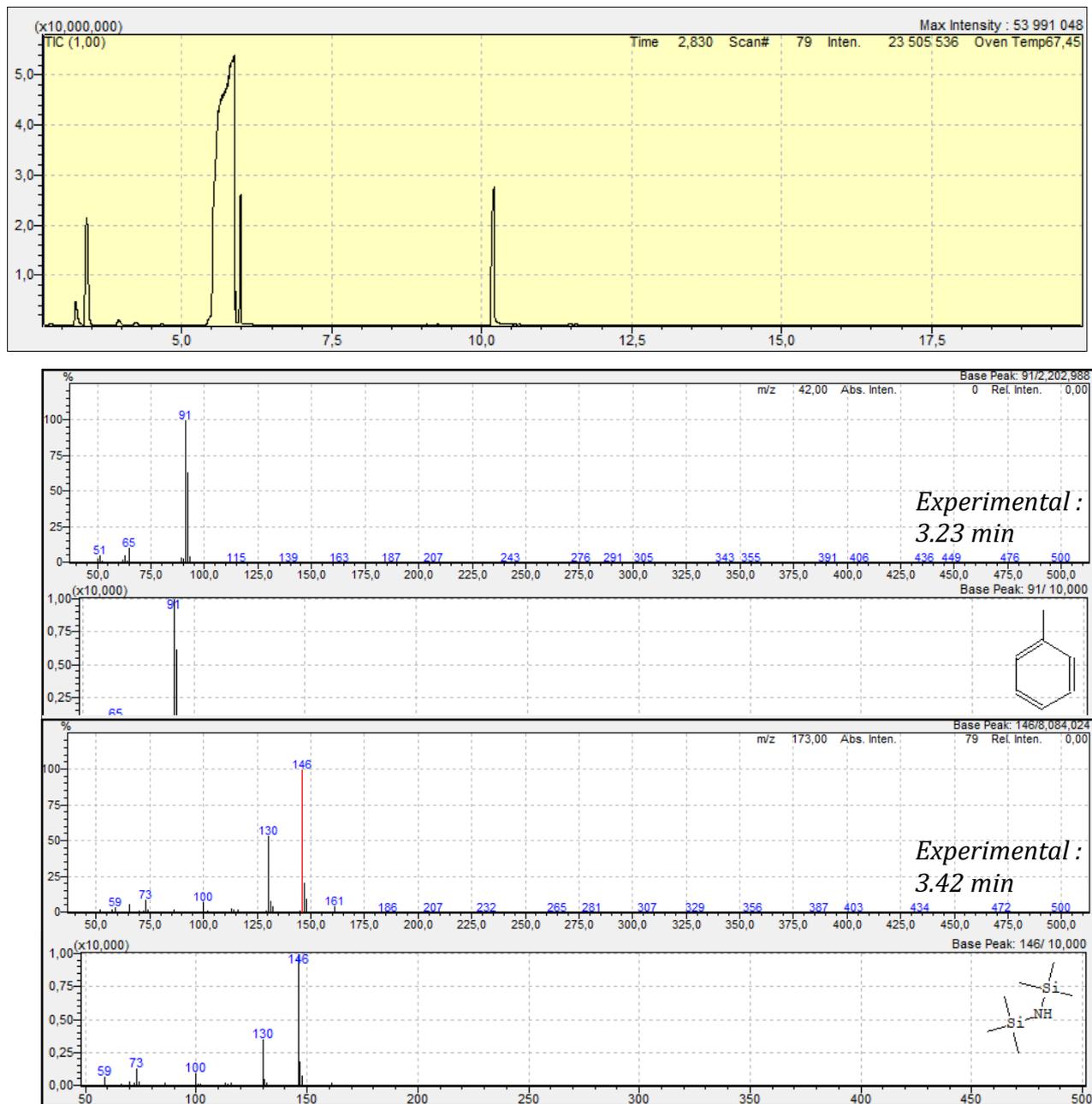


Figure S6: TEM images of sample 2 (scale bar 100nm)

6. Complementary data on sample 7 (GC analysis)



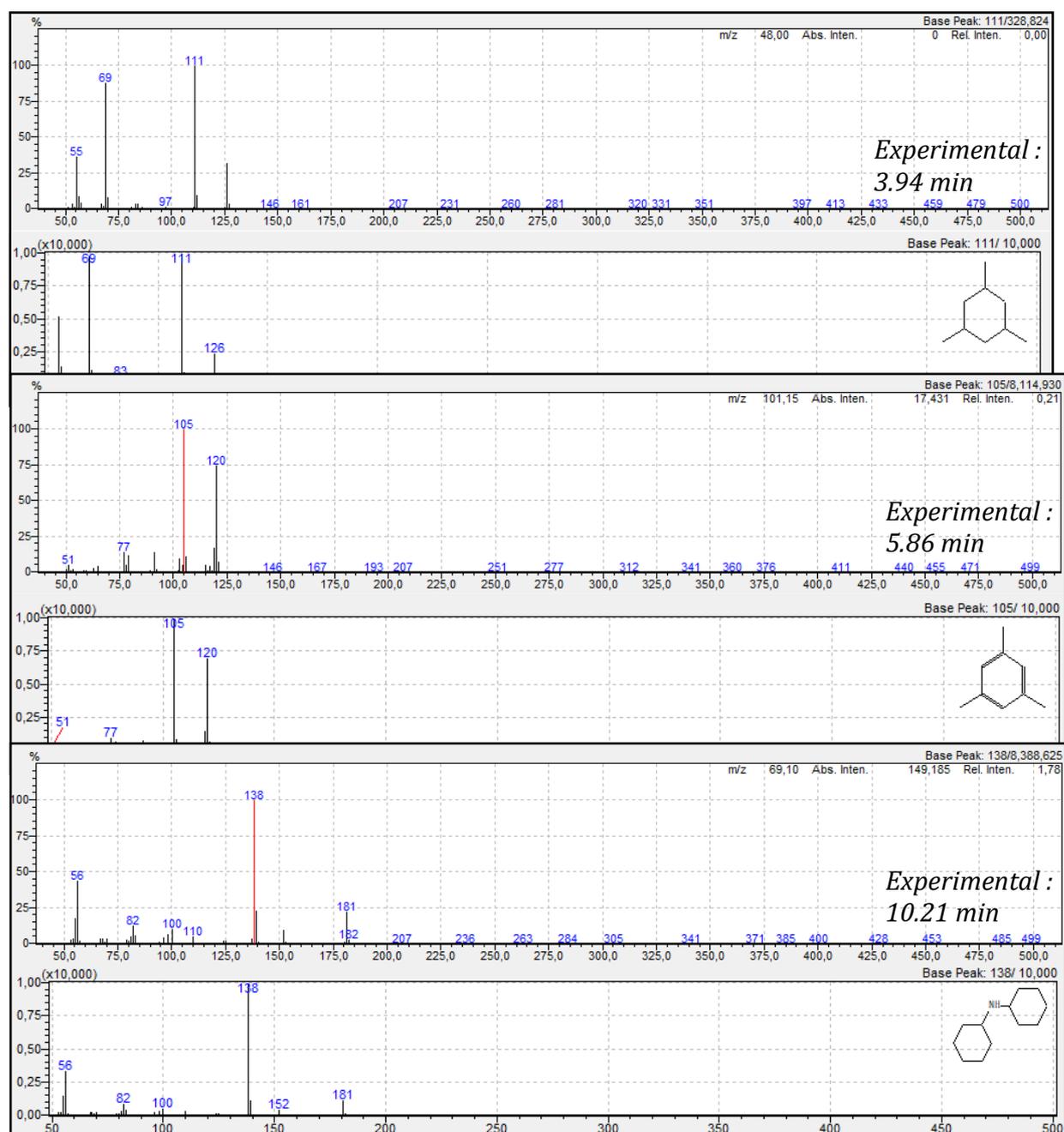


Figure S7: From top to bottom : GC analysis of the supernatant of **sample 7** and mass spectra of the products corresponding to retention times of respectively 3.23, 3.42, 3.94, 5.86 and 10.21 min and comparison to the reference mass spectra from the NIST data base

7. Magnetic measurements

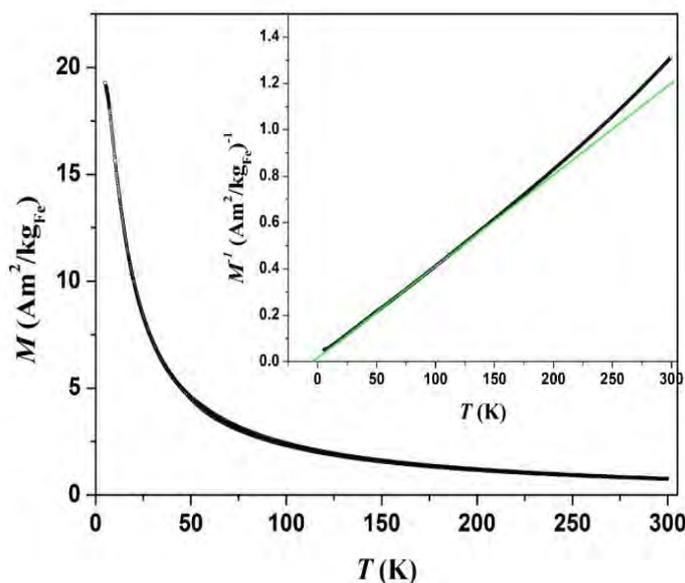
Magnetic measurements were performed with a Vibrating Sample Magnetometer (VSM, Quantum Device PPMS Evercool II). VSM studies were carried out on compact powder samples that were prepared and sealed under argon atmosphere. Magnetization measurements were normalized by the Fe mass within the sample, determined by inductively coupled plasma- optical emission spectrometry (ICP-OES).

For the low temperature measurements, magnetization curves were recorded after a field cooling (FC) from 300K down to 2.5 or 5K, under a magnetic field of 5T. These hysteresis loops were compared with those recorded after a zero field cooling (ZFC) procedure (cooling from r.t. down to the low temperature in the absence of magnetic field). This procedure should unveil exchange phenomena which occur in the case of ferromagnetic metallic Fe / ferrimagnetic Fe oxide interface. Such an interface may induce an asymmetric hysteresis loop at low temperature, when measured after a FC procedure. We didn't observe such phenomenon on any of the samples studied, which allowed concluding that the NPs are metallic.

Data were analyzed following the procedures described in reference ⁽¹⁾ using the fitting procedure of the low temperature ZFCFC, or by fitting the isothermal magnetization curves in the superparamagnetic regime. Either procedure allowed estimating the magnetic NP size and the effective magnetic anisotropy.

VI. Sample 1

Magnetic measurements evidenced a saturation magnetization reaching $203 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ at 5K after FC (Figure S8) and a coercive field of 19mT at 5K. The NPs displayed a superparamagnetic behaviour with a blocking temperature below 5K. Analysis of the zero field cooled / field cooled (ZFC/FC) magnetization recorded at 10mT evidenced a Curie Weiss behaviour, with $\theta = -3\text{K}$ indicative of weak dipolar interactions. The isothermal magnetization curves were analyzed with modified Langevin functions, using a NP diameter centered at 1.5nm, and an effective magnetic anisotropy $K_{\text{eff}} = 6.3 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ (See Table 1, and Figure S8).



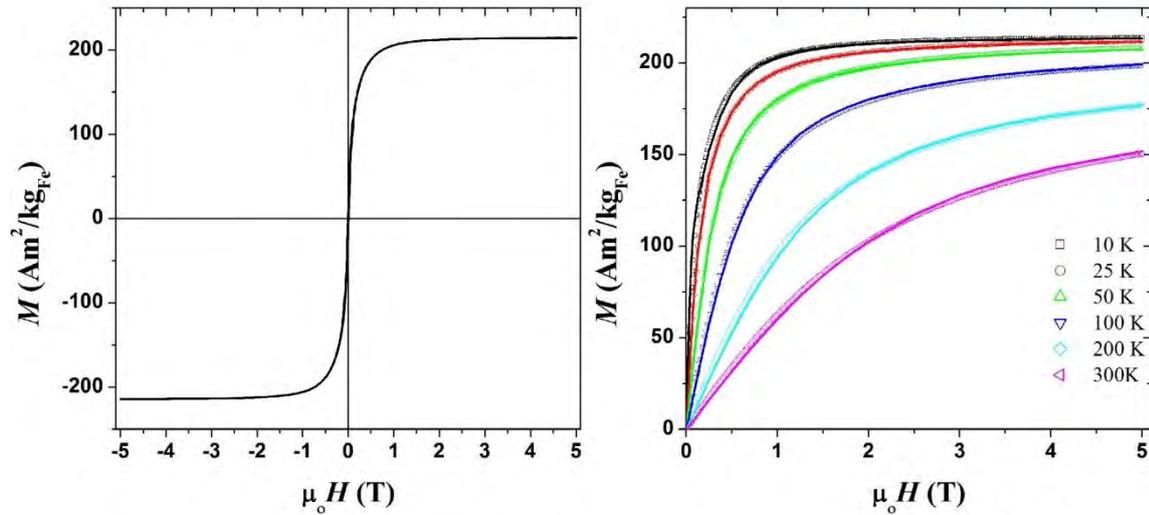


Figure S8: Magnetic investigation of **sample 1**. Top: ZFC/FC curves recorded at 10mT (in black). Inset showing the variation of the inverse of the magnetization versus temperature. In green, fit of the low temperature data with a simple Curie-Weiss law. Bottom left: hysteresis loops measured at 5K after FC; Bottom right: magnetization curves recorded at 10, 25, 50, 100, 200 and 300K (dots), showing a superparamagnetic behaviour, and fit of the data (solid lines).

VII. Sample 2

The main features of the magnetic properties are shown in **Figure S9** and reported in Table 1. For this nanostructured iron powder of bcc structure, the hysteresis cycle recorded at 5K after a FC displayed only a very small coercive field (13mT) and a magnetization of 205 $\text{A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ at 5T. Note that this hysteresis loops is symmetric, which confirms the absence of Fe oxide domains.

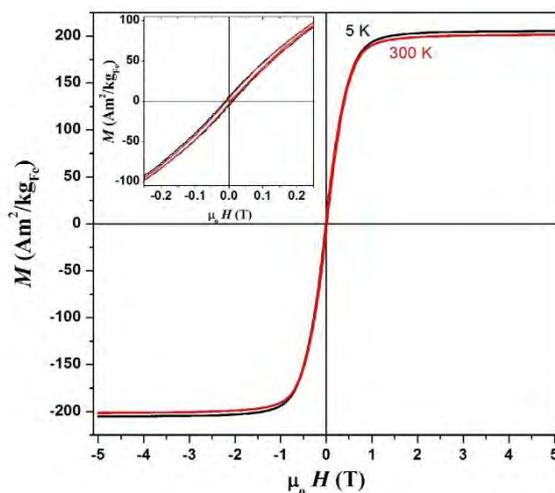


Figure S9 : Hysteresis cycle recorded from **sample 2** (inset: enlargement showing the limited coercivity of the sample). Low temperature data were collected after a field cooling from 300K down to 5K under a magnetic field of 5T.

VIII. Sample 3

Magnetic measurements evidenced a superparamagnetic behaviour (**Figure 10**) with a blocking temperature at 12.2K. The variation of the inverse of the magnetization against the temperature followed a straight line crossing the x axis at -4.5K. This value is indicative of limited magnetic dipolar couplings between the nanoparticles, in agreement with their good dispersion in the polymer matrix. A good fit of the ZFC/FC curve could be achieved taking into account a narrow log normal size distribution centred on a diameter of 2.2 ± 0.16 nm. The value of the effective magnetic anisotropy constant was extracted from this fit : $K_{\text{eff}} = 3.8 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$. The hysteresis cycle (**Figure S10**) recorded at 2.5K after a FC procedure from 300K in a magnetic field of 5T was symmetrical and showed a relatively large coercive field (103mT) for Fe nanoparticles. This hysteresis loop exactly superimposed on the one recorded after a ZFC sequence, thus confirming the metallic ferromagnetic character of the iron nanoparticles. After correction of the diamagnetic contribution from the polymer matrix, the value of the saturation magnetization measured at 5T ($214 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$) is very close to that of bulk iron ($2.22\mu_{\text{B}} = 222 \text{ A.m}^2.\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ at 5K).

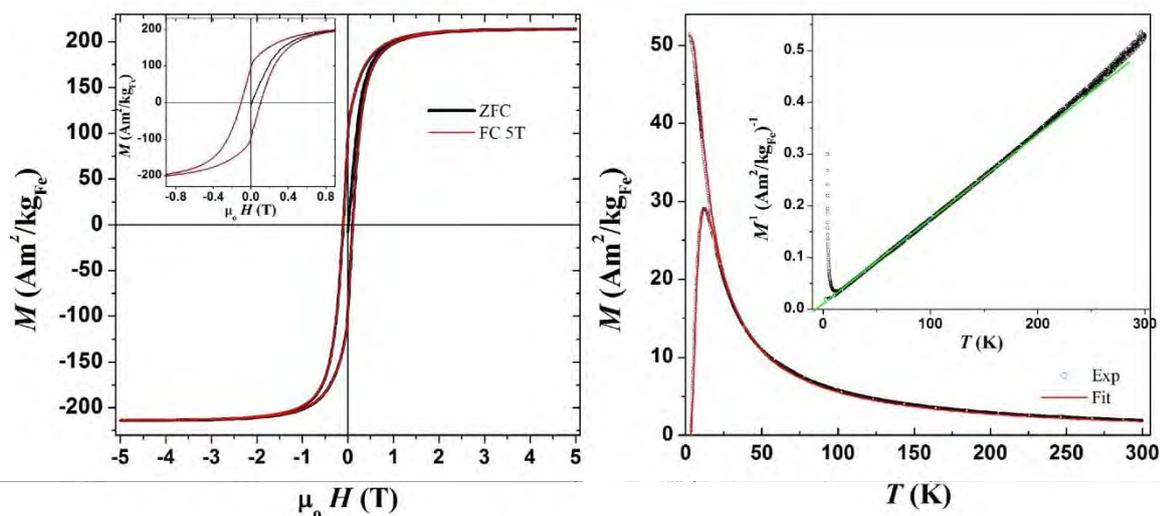


Figure S10: Magnetic investigations on **sample 3**. Left: hysteresis loops measured at 2.5K according to ZFC (black) and FC from r. t. under 5T (red) protocols. Right: ZFC/FC curves recorded at 10mT (in black) and fit of the data (in red). Inset showing the variation of the inverse of the magnetization versus temperature. In green, fit of the low temperature data with a simple Curie-Weiss law.

IX. Sample 4

Magnetic measurements (Table 1) according to a ZFC/FC procedure evidenced a superparamagnetic behaviour (Figure S11) with a blocking temperature at 11.3 K. The variation of the inverse of the magnetization against the temperature followed a straight line crossing the x axis at 7K indicative of limited magnetic dipolar couplings between the nanoparticles in agreement with the good dispersion of the nanoparticles in the polymer matrix as for **sample 3**. A good fit of the ZFC/FC curve could be achieved taking into account a narrow log normal size distribution centred on a diameter of 1.7 ± 0.15 nm, leading to a K_{eff} value of $7.9 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$. The hysteresis cycle recorded at 2.5K was symmetrical and showed a small coercive field (37mT). Hysteresis loops recorded after ZFC and FC procedures superimposed, thus confirming the metallic character of the NPs. After correction of the diamagnetic contribution from the polymer matrix, the value of the saturation magnetization could be determined: $280 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ (at 5T). This value is far above that of bulk iron.

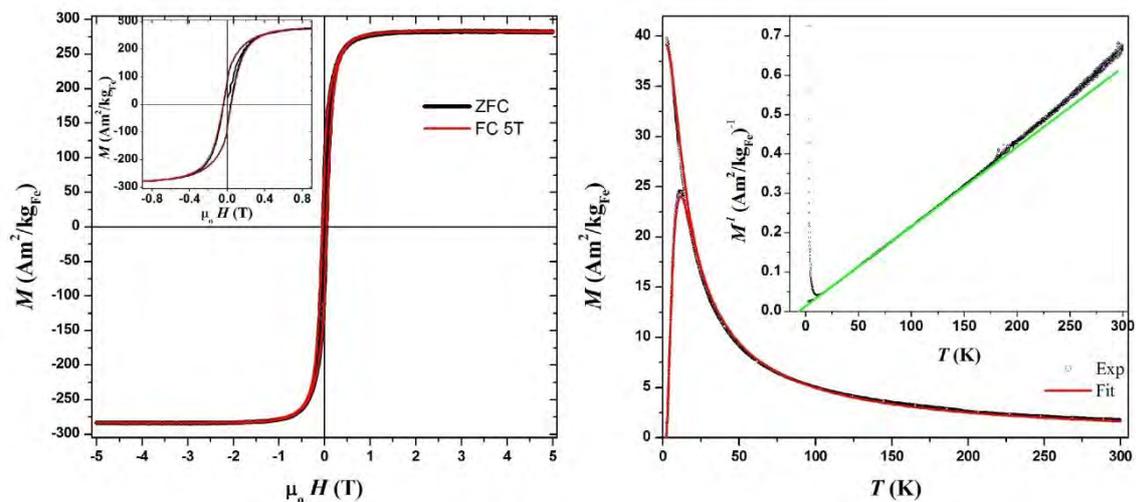


Figure S11: Magnetic investigation of **sample 4**. Left: hysteresis loops measured at 2.5K according to ZFC (in black) and FC from r. t. under 5T (in red) protocols. Right: ZFC/FC curves recorded at 10mT (in black) and fit of the data (in red). Inset showing the variation of the inverse of the magnetization versus temperature. In green, fit of the low temperature data with a simple Curie-Weiss law.

X. Sample 5

The low temperature hysteresis loop confirmed the metallic character of the NPs. The saturation magnetization could be determined at $249 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ (at 5T). This value is above the bulk iron. Magnetic measurements (Table 1) according to a ZFC/FC procedure evidenced a superparamagnetic behaviour (Figure S12) with a blocking temperature at 9.1 K. The variation of the inverse of the magnetization against the temperature followed a straight line crossing the x axis at -12 K indicative of some dipolar magnetic couplings between the nanoparticles. Dipolar interactions are here too strong to apply the ZFCFC fitting procedure. The fitting of the isothermal magnetization curves in the superparamagnetic regime allowed us to determine the average particle size 1.7 nm and the effective magnetic anisotropy $K_{\text{eff}} = 8 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$.

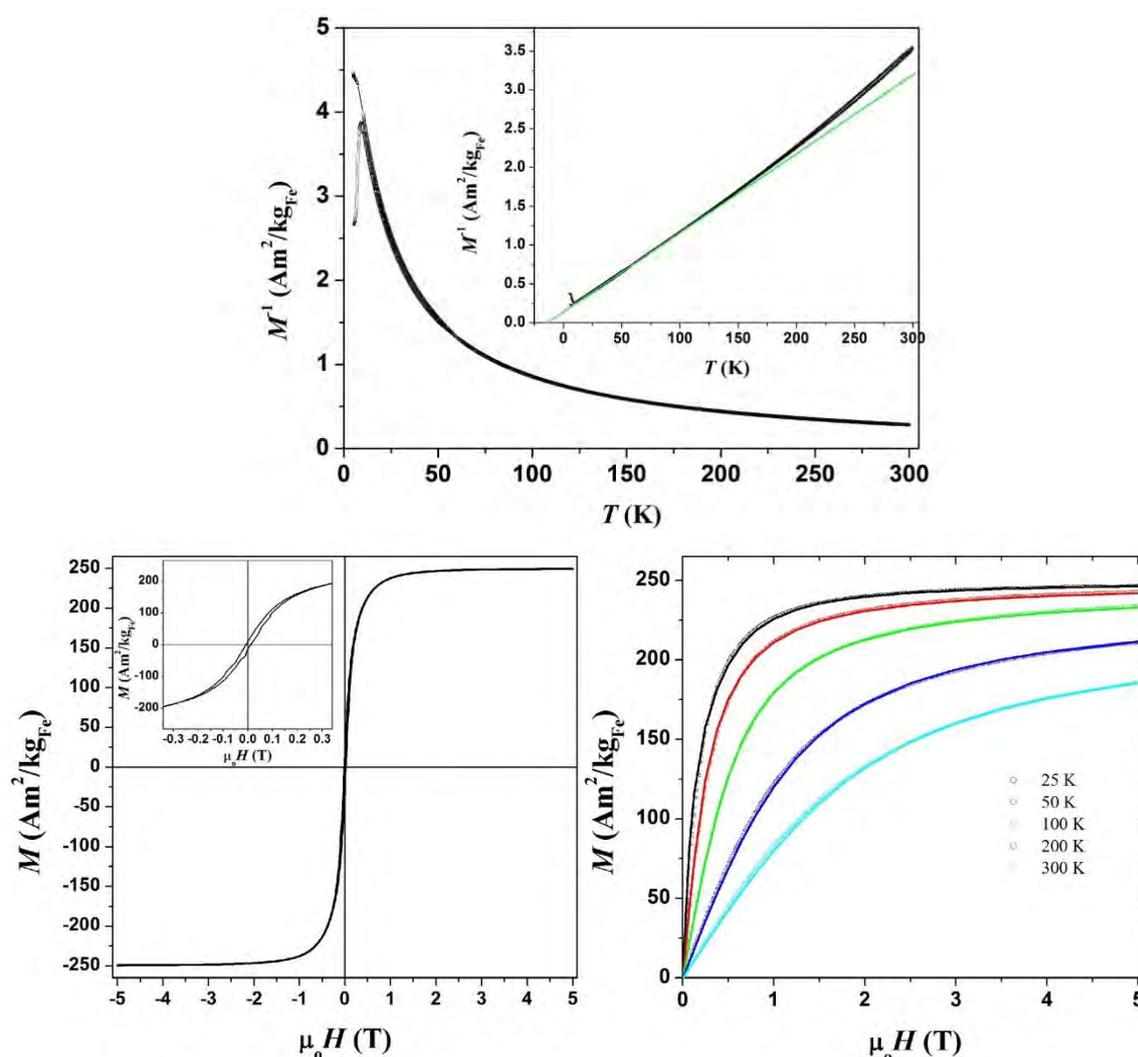


Figure S12 : Magnetic investigation of **sample 5**. Top: ZFC/FC curves recorded at 2.5mT (in black). Inset showing the variation of the inverse of the magnetization versus temperature. In green, fit of the low temperature data with a simple Curie-Weiss law. Bottom Left: hysteresis loops measured at 5K measured after FC. Bottom right: magnetization curves

recorded at 25, 50, 100, 200 and 300K (dots), showing a superparamagnetic behaviour, and fit of the data (solid lines).

XI. Sample 6

The magnetic properties were typical of metallic Fe (symmetric hysteresis loops) with a saturation magnetization of $210 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$, a value close to that of bulk iron as reported in Table 1 and [Figure S13](#). Note that this nanomaterial displayed a hysteretic behaviour at r. t. as a result of the high packing density.

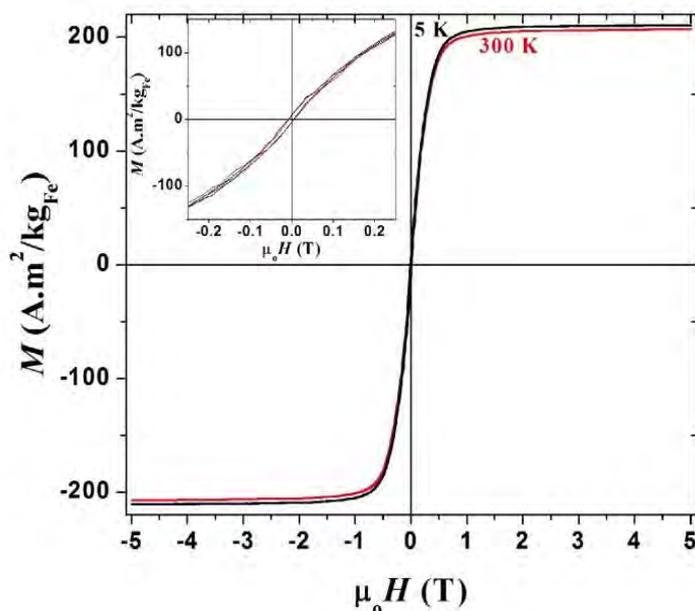


Figure S13 : Magnetic investigation of **sample 6**. Hysteresis loops measured at 5K (after FC) and 300K.

XII. Sample 7

The magnetization measured at 5K ($212 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$) was very near the bulk one (see [Figure S14](#)). Note that the hysteretic behaviour vanishes at r. t..

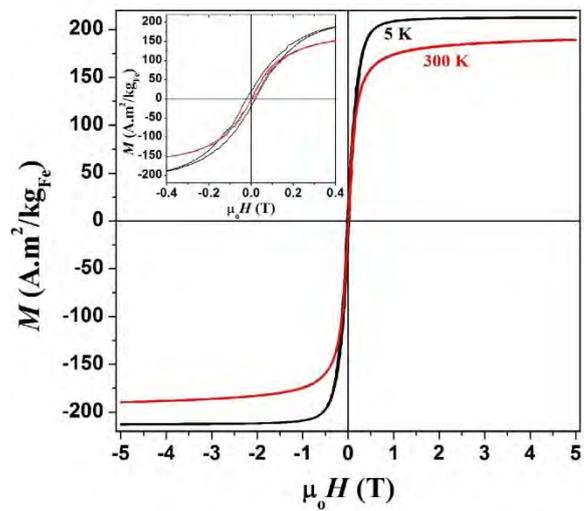
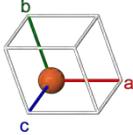
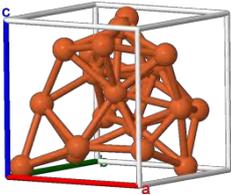


Figure S14: Magnetic investigation of **sample 7**. Hysteresis loops measured at 5K (after FC) and 300K.

8. Supplementary Information associated to the theoretical part

XIII. 8.1. Bulk properties

Table S2: Comparison of bcc bulk solid properties with experimental data and other theoretical studies. The β -Mn phase does not exist for bulk iron. It has been optimized theoretically for the purpose of comparison with the experimental polytetrahedral nanoclusters reported and theoretically investigated in the present paper.

	bcc	β -Mn type
		
	1 atom	
unit cell	This work: $a = b = c = 2.83 \text{ \AA}$ exp ² : 2.87 \AA PBEsol functional ³ : 2.786 \AA M06-L functional ³ : 2.856 \AA	
		20 atoms $a = b = c = 6.2 \text{ \AA}$
	This work: 4.85 exp: 4.28 PW functional ⁴ : 4.78 PBEsol functional ³ : 5.67 M06-L functional ³ : 5.03	This work: 4.72
cohesive energy, $E_{\text{coh}} / \text{eV}$		
magnetic moment per atom, μ / μ_{B}	This work: 2.21 exp ² : 2.22	This work: 2.40

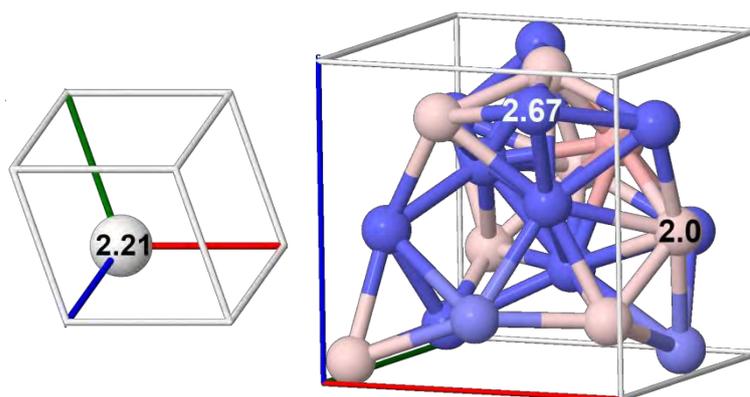
magnetization colour maps,
defined w.r.t. the PBE bulk solid
value

(atomic values in μ_B)

white: $2.21 \mu_B$

blue: $> 2.21 \mu_B$

red: $< 2.21 \mu_B$



XIV. 8.2. Various bare Fe_{91} models

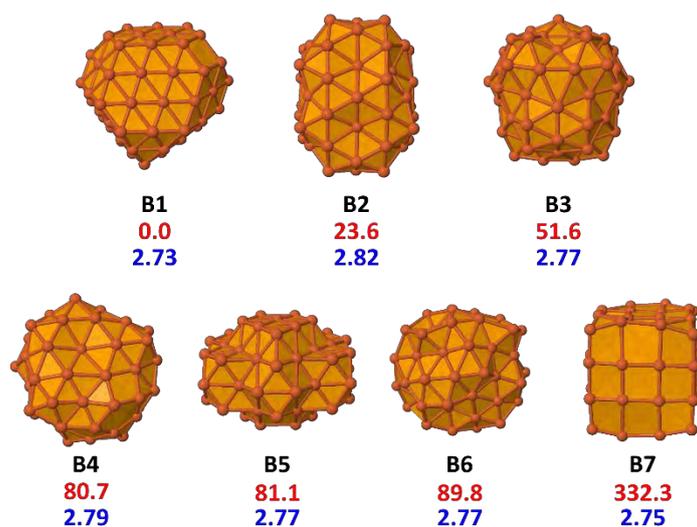


Figure S15. Bare Fe_{91} models considered in this study. B1: size-adapted rhombic dodecahedron; B2: Finnis-Sinclair optimal polytetrahedral structure⁵; B3: spherical β -W-based isomer; B4: spherical α -Mn-based isomer; B5: oblate bcc spheroid; B6: spherical β -Mn isomer; B7: bcc cube⁶ (this isomer studied in a previous study has determined the choice of 91-atoms isomers). Second line (red values): energies (in kcal/mol) given w.r.t. B1. Third line (in blue): magnetic moments per atom (in μ_B units).

XV. 8.3. Magnetic properties

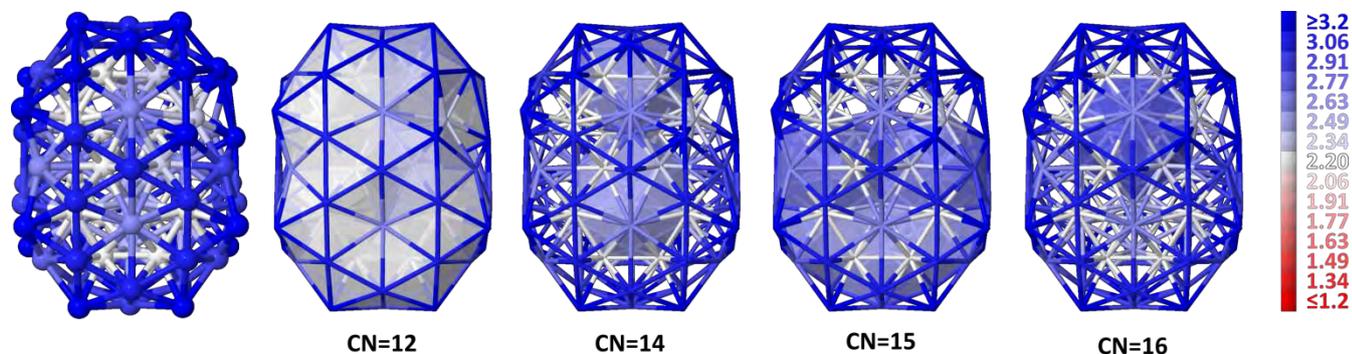


Figure S16. Bare Fe_{91} cluster: coordination polyhedra, coloured with the magnetization scale used all throughout the theoretical part of this paper. CN stands for coordination number.

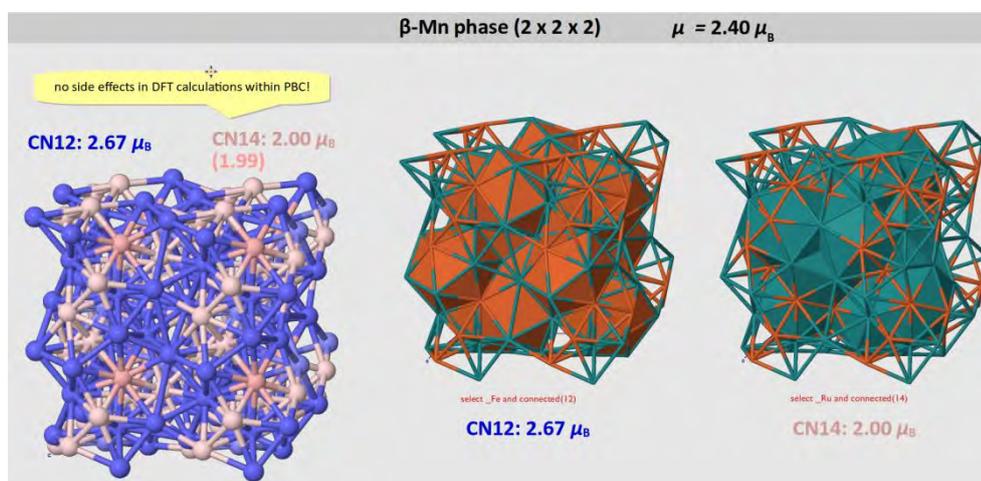


Figure S17. β -Mn phase of bulk iron: coordination polyhedra (same colour scale as in [Figure S16](#)). On the contrary to the bare Fe_{91} case, the lower the CN, the higher the atomic magnetic moment. It can be understood in terms of interatomic distances between the central atom and its neighbours (see [Figure S18](#)).

XVI. 8.4. Simulated interatomic distances histograms

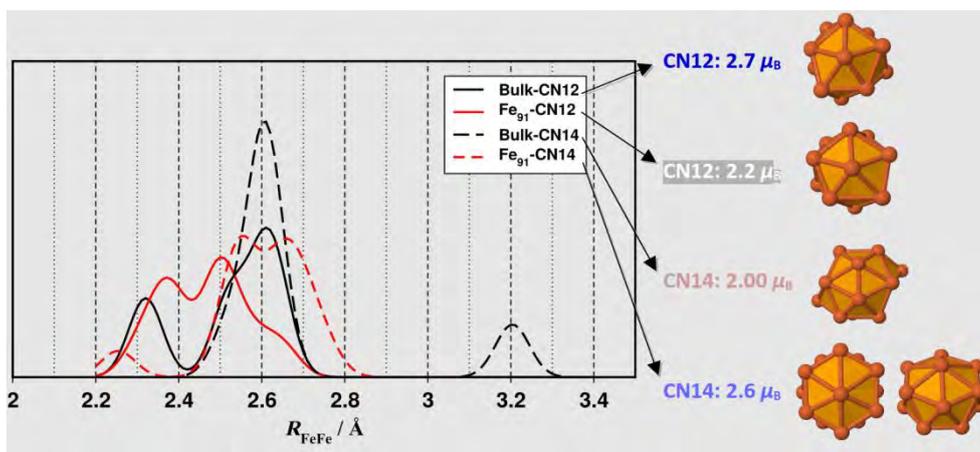


Figure S18. Histogram of the interatomic distances between the central atom and its nearest neighbours in the calculated β -Mn-type phase of iron and in the Fe_{91} cluster. The shapes of coordination polyhedra are also shown. Atoms around CN=12 iron atoms exhibit the same distorted icosahedron structure. The higher magnetic moment in the bulk is probably due to a lower packing efficiency, as evidenced by the histogram (plain black line, second peak at 2.6 Å vs. plain red line, second peak at 2.5 Å). The CN=14 coordination polyhedra differ in Fe_{91} and in the bulk. And the difference in the magnetic moment seems also related to the packing efficiency, which is weaker for the bulk (dashed black line) than for the cluster (dashed red line), in line with a higher magnetization in the bulk for such site.

XVII. 8.5. Ligand-protected Fe_{91} models

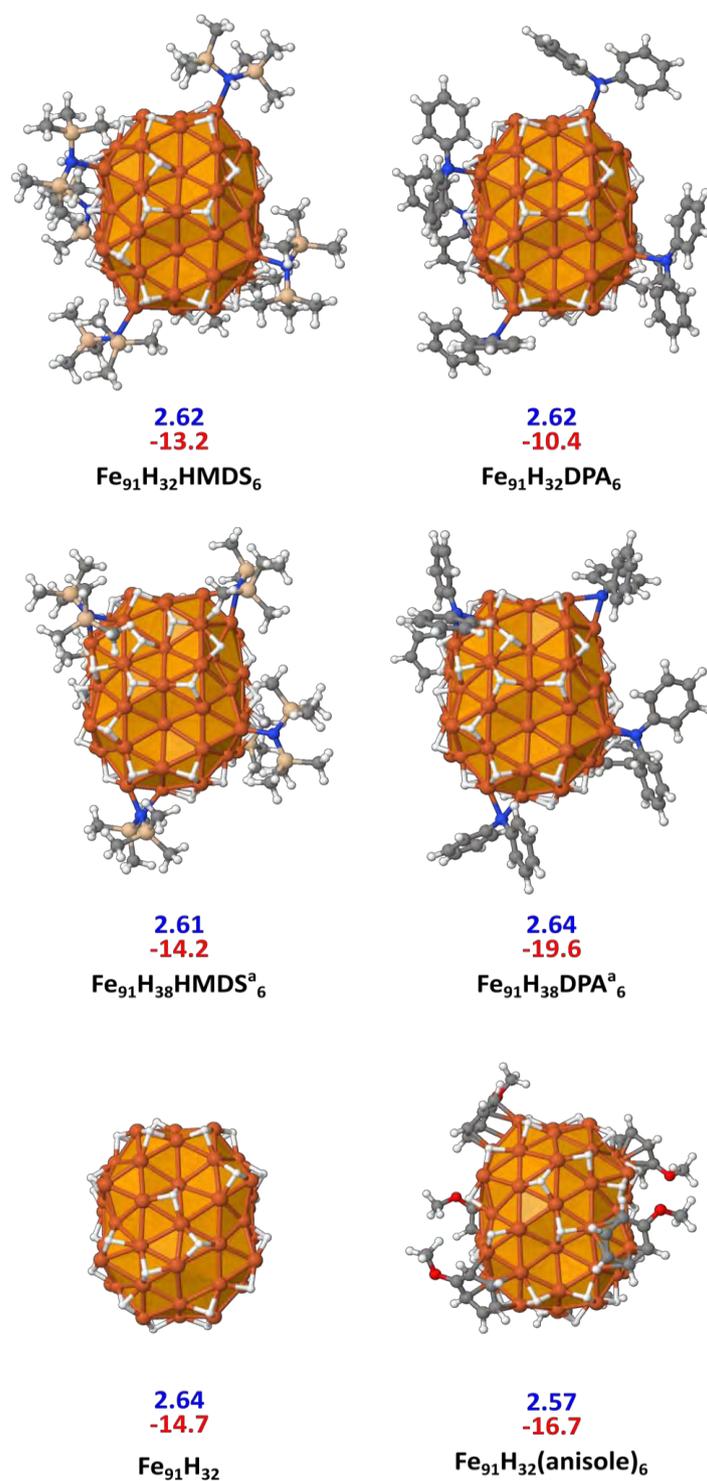


Figure S19. Fe_{91} model with $\tau_{\text{surf}} = 0.5$ and 6 surface stabilizers. First line: magnetic moment per iron atom (in μ_B); second line: adsorption energy (in kcal/mol). Adsorption energies for amines correspond to the reaction: $6 \text{ Amine} + \text{Fe}_{91}\text{H}_{32} \rightarrow \text{Fe}_{91}\text{H}_{32}(\text{Amine})_6$, whilst for amides it has to be considered as dissociative adsorption energies of amines on the iron NP surface, *i.e.*: $6 \text{ Amine} + \text{Fe}_{91}\text{H}_{32} \rightarrow \text{Fe}_{91}\text{H}_{38}(\text{Amide})_6$. (the ^a exponent in the chemical formula stands for amide). The dissociative adsorption energy of H_2 per surface hydride is given for $\text{Fe}_{91}\text{H}_{32}$ (see computational details)

Bibliography

- 1 O. Margeat, M. Respaud, C. Amiens, P. Lecante and B. Chaudret, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2010, **1**, 108–118.
- 2 Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, 8th Edition., 2005.
- 3 G.-X. Zhang, A. M. Reilly, A. Tkatchenko and M. Scheffler, *New J. Phys.*, 2018, **20**, 063020.
- 4 P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 5326–5333.
- 5 J. A. Elliott, Y. Shibuta and D. J. Wales, *Philos. Mag.*, 2009, **89**, 3311–3332.
- 6 G. Fischer, R. Poteau, S. Lachaize and I. C. Gerber, *Langmuir*, 2014, **30**, 11670–11680.

ANNEXE 2 : TOMOGRAPHIE

La tomographie est une technique de microscopie permettant d'observer en 3 dimensions un dépôt de nanoparticules sur une grille MET (figure 1). L'observation classique d'un échantillon au microscope électronique à transmission permet d'obtenir une vue en 2D de l'échantillon, tandis que la tomographie donne des précisions supplémentaires sur l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, elle permet également de distinguer, lors de l'observation de nanoparticules carrées et rectangulaires (avec a , b et c les tailles des cotés selon x , y et z) s'il s'agit :

- De nanoparticules carrées et rectangulaires en forme de plaquettes (respectivement avec $a=b \neq c$, avec $c \ll a$ et $a=b \neq c$, avec $a < b$ et $c \ll a$)
- D'un mélange de nanoparticules cubiques ($a=b=c$) et de nanoparticules en forme de pavés ($a=b \neq c$, avec $c > a$).
- De nanoparticules uniquement en forme de pavés ($a=b \neq c$, avec $c > a$), mais qui seraient orientés différemment.

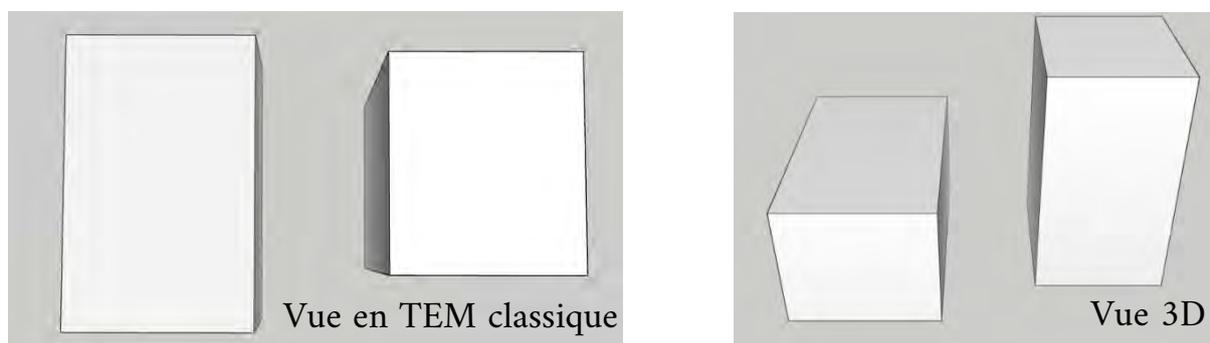


Figure 1 : à gauche, représentation d'un cliché de microscopie MET, à droite représentation 3D de ce même échantillon.

Cette technique consiste en premier lieu à prendre une série de clichés à différents angles en tournant le porte échantillon dans le microscope (figure 2). Puis dans un second temps, un logiciel de reconstruction d'image permet alors d'obtenir une reconstruction 3D des nano-objets sous la forme d'une vidéo (figure 3).

Au cours de cette thèse, cette analyse a été effectuée par le Dr. Pier-Francesco Fazzini au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing sur un microscope électronique à transmission JEOL 2100F (200KeV). Les reconstructions 3D ont été réalisées à l'aide des

logiciels open source IMOD et Tomviz. Le traitement des images a été effectué sur le logiciel open source ImageJ (pour améliorer le contraste et filtrer le bruit).

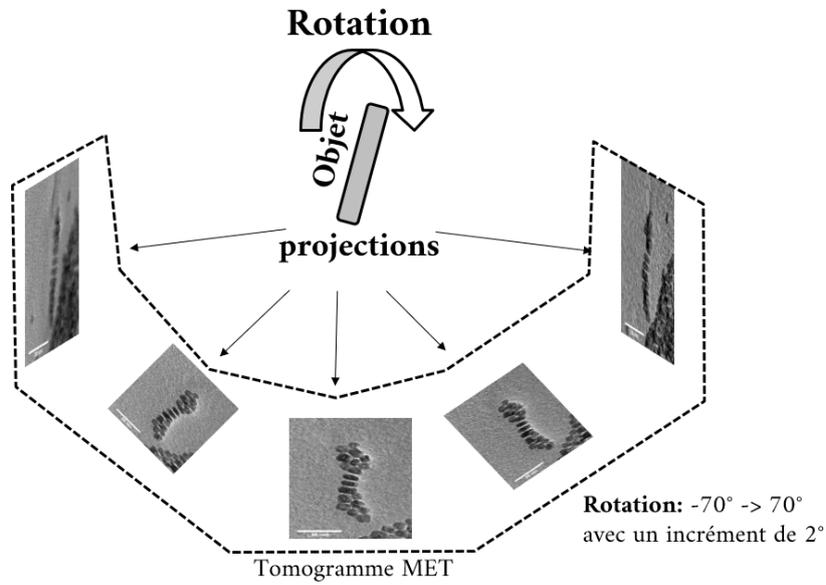


Figure 2 : Schéma décrivant l'obtention des clichés de microscopie sous différents angles, grâce à une rotation du porte échantillon de -70° à 70°

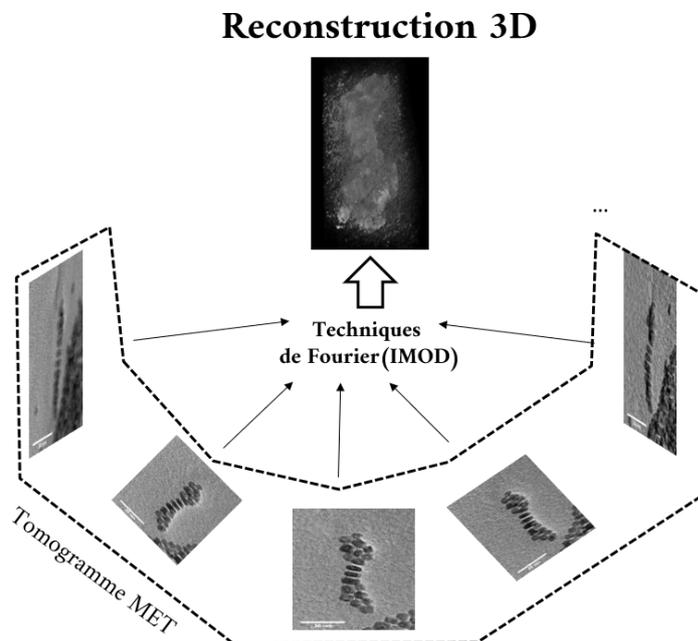


Figure 3 : Schéma décrivant l'étape de reconstruction 3D en partant des clichés de MET grâce au logiciel IMOD

Abstract

The need in permanent magnets is increasing steadily because they are used in many electronic devices in our daily life. However, they are composed of materials that are either toxic (like cobalt) or extremely polluting to extract (like neodymium or samarium) and rare in Europe. To reduce our dependence on rare earths and have more environment friendly and sustainable materials at our disposal, the study of new magnetic phases is essential.

Among the suitable materials, iron nitrides are very promising and especially the α'' -Fe₁₆N₂ phase. This semi-hard material has a saturation magnetization greater than bulk iron, a magnetic anisotropy close to that of rare earths-based magnetic materials, and it is constituted by inexpensive and non-toxic elements. All the above make this phase ideal for the development of new permanent magnets.

Thus the subject of this thesis is the study of the nitriding process of iron (0) nanoparticles in order to obtain the α'' -Fe₁₆N₂ phase. Producing this material at the nanometric scale has several advantages: 1) a higher surface/volume ratio which increases reactivity and should facilitate the incorporation of nitrogen, which allows to use milder treatment conditions (<200°C) and to have a better shape control; 2) the reduction in size should induce an increase of the anisotropy of the nitride phase, and therefore a harder magnet.

The procedure proposed for the formation of these nanoparticles starts with the controlled synthesis of iron (0) nanoparticles, and, in a second part, with the study of the reactivity of these nanoparticles with a nitrogen source (dinitrogen or ammonia). Two types of gas phase treatment were implemented: a pressure process and a flow process.

Firstly, we studied the synthesis of iron nanoparticles. Two precursors, iron (II) bis trimethylsilylamide $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ and bis (bisdiphenylamido) iron (II) $\{\text{Fe}[\text{NPh}_2]_2\}_2$ were compared. Several synthetic routes have been followed: decomposition of the precursor alone, addition of different ligands or synthesis in the presence of a polymer matrix; and various parameters were tested (temperature, ratio of reactants, synthesis time, etc.). This optimization work, mainly carried out based on electron microscopy analysis and magnetic measurements, has enabled us to obtain nanoparticles whose surface properties are in line with the treatments allowing the incorporation of nitrogen, and of parallelepiped shape.

The treatment of nanoparticles of iron (0) by exposure to N₂ or NH₃ confirmed that ammonia has a stronger reactivity towards the iron surface and made it possible to synthesize different phases of iron nitride such as Fe₃N, Fe₄N and Fe₂N, often in the form of phase mixtures. However, the optimization of the synthesis parameters made it possible to form the Fe₂N phase with a high degree of purity which could be fully characterized by DRX, VSM, ICP-AES and high-resolution microscopy.

This work validates the choice of the two-step synthesis strategy and makes it possible to select the best suited iron nanoparticles to the formation of iron nitride phases.

Résumé

Actuellement, la demande en aimants permanents croît régulièrement car ceux-ci sont utilisés dans de nombreux dispositifs électroniques de la vie quotidienne. Cependant, ils sont composés de matériaux soit toxiques (comme le cobalt) soit extrêmement polluants à extraire (comme le néodyme ou le samarium) et rares en Europe. Pour réduire notre dépendance vis-à-vis des terres rares, et disposer de matériaux plus respectueux de l'environnement, l'étude de nouvelles phases magnétiques est donc cruciale.

Parmi les matériaux envisageables, les nitrures de fer sont très prometteurs et en particulier la phase α'' -Fe₁₆N₂. En effet, ce matériau semi-dur possède une aimantation à saturation supérieure à celle du fer massif et une anisotropie comparable à celle des matériaux magnétiques composés de terres rares. De plus, les éléments qui le composent ne présentent aucune toxicité. Ces caractéristiques le rendent idéal pour l'élaboration d'aimants permanents.

Ainsi ce travail porte sur l'étude de la nitruration de nanoparticules de fer comme voie d'accès potentielle à la phase α'' -Fe₁₆N₂. Elaborer ce matériau à l'échelle nanométrique possède plusieurs avantages : 1) un ratio surface/volume plus important qui augmente la réactivité et *a priori* facilite l'incorporation d'azote, ce qui permet d'être dans des conditions de traitement plus douces (<200°C) et d'avoir un meilleur contrôle de forme ; 2) la réduction de taille induit *a priori* une augmentation de l'anisotropie de la phase nitrurée, et donc un durcissement de l'aimant.

Le protocole de synthèse proposé pour la formation de ces nanoparticules s'articule donc en deux étapes : tout d'abord la synthèse contrôlée de nanoparticules de fer (0) et dans une deuxième partie l'étude de la réactivité en phase sèche de ces nanoparticules vis-à-vis d'un composé azoté (diazote ou ammoniac). Deux types de traitement en phase gaz ont été mis en œuvre : un procédé sous pression et un procédé sous flux.

Nous avons donc d'abord étudié la synthèse de nanoparticules de fer. Deux précurseurs, le bis(triméthylsilylamidure de fer (II)) {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ et le bis(bisdiphénylamido) fer (II) {Fe[NPh₂]₂}₂ ont été comparés. Plusieurs voies de synthèse ont été mises en œuvre : décomposition seule du précurseur, ajout de différents ligands ou synthèse en présence d'une matrice polymère ; et différents paramètres ont été testés (température, ratio des réactifs, temps de synthèse...). Ce travail d'optimisation, principalement mené sur la base d'analyses en microscopie électronique et de mesures magnétiques, nous a permis d'obtenir des nanoparticules de forme parallélépipédique dont les propriétés de surface sont en adéquation avec les traitements permettant l'incorporation de l'azote.

Le traitement de nanoparticules de fer (0) par exposition à N₂ ou NH₃ a confirmé la plus grande réactivité de l'ammoniac et a permis de synthétiser différentes phases de nitrures de fer comme Fe₃N, Fe₄N et Fe₂N, souvent sous forme de mélanges de phases. L'optimisation des paramètres de synthèse a toutefois permis de former la phase Fe₂N avec un grand degré de pureté. Elle a donc pu être complètement caractérisée par DRX, VSM, ICP-AES et microscopie haute résolution.

Ce travail valide le choix de la stratégie de synthèse en deux étapes, et a permis de sélectionner les nanoparticules de fer les mieux adaptées à la formation des phases de nitrures de fer.