Dopage (Co/Fe) de nanoparticules de RuO2 : synthèse, modélisation et caractérisation structurale

Laura Ellezam

▶ **To cite this version:**

Laura Ellezam. Dopage (Co/Fe) de nanoparticules de RuO2 : synthèse, modélisation et caractérisation structurale. Catalyse. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS304 . tel-03411370

HAL Id: tel-03411370
https://theses.hal.science/tel-03411370

Submitted on 2 Nov 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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques

Dopage (Co/Fe) de nanoparticules de RuO_2 : Synthèse, Modélisation et Caractérisation structurale

Par Laura Ellezam

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des matériaux

Dirigée par Caroline Mellot-Draznieks et Clément Sanchez

Soutenue le 03 Juillet 2020

Devant un jury composé de :

M. Stéphane Jobic	Directeur de Recherche	Rapporteur
Mme. Christine Lepetit	Directrice de Recherche	Rapportrice
Mme. Glenna Drisko	Chargée de Recherche	Examinatrice
M. Benoît Fleury	Maître de Conférences	Examinateur
M. Olivier Masson	Professeur	Examinateur
Mme. Caroline Mellot-Draznieks	Directrice de Recherche	Directrice de thèse
M. Clément Sanchez	Professeur	Directeur de thèse
Mme. Capucine Sassoye	Maître de Conférences	Encadrante de thèse

À mes grands-parents,

Le commencement de toute science,
c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.
Aristote

La connaissance du réel est une lumière qui projette toujours quelque part des ombres.
Gaston Bachelard

Lourd est le parpaing de la réalité sur la tartelette aux fraises de nos illusions.
Gilles Roussel

Qui ne continue pas d'apprendre est indigne d'enseigner.
Gaston Bachelard

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse M. Stéphane Jobic, Mme Christine Lepetit, Mme Glenna Drisko, M. Benoît Fleury et M. Olivier Masson pour avoir rapporté et examiné ce manuscrit, ainsi que pour avoir assisté en présentiel à ma soutenance en cette période de pandémie de COVID19.

Un grand merci à mon encadrante de thèse Capucine Sassoye avec qui j'ai pu échanger durant ces trois années sur ce projet de thèse, qu'elle avait construit. Grâce à Capucine j'ai découvert une technique de caractérisation encore peu connue et pourtant si intéressante. En dehors de l'aspect du travail, nous avons pu échanger sur des sujets variés et partager des moments particuliers notamment à Bruxelles ou à Erlangen.

Caroline Mellot-Draznieks m'a permis de découvrir un autre domaine de la chimie. A partir d'une simple candidature spontanée pour un stage de L3 en 2013, Caroline m'a fait découvrir avec passion, patience et pédagogie la DFT. Je la remercie de son soutien, qui nous a permis de travailler ensemble lors de mon stage de M2 et finalement de ces trois ans de thèse. Sur les 11 ans d'étude supérieur, Caroline a été présente pendant 7 ans, de près ou de loin... Merci.

Capucine et Caroline m'ont soutenue pour ce travail de thèse, mais aussi pour un projet annexe : obtenir l'agrégation de chimie. De souvenirs, elles n'ont à aucun moment hésitez à autoriser des jours de congés pour mener à bien ce projet, malgré mes réticences et l'inquiétude concernant l'avancement de de la thèse. Sans ce soutien mes hésitations auraient sans doute mené à une autre issue que celle d'agrégée de chimie. Donc sincèrement merci.

Un grand merci à Clément Sanchez, mon directeur de thèse, qui par chaque échange et chaque discussion a fait avancer de manière considérable le projet. Merci aussi pour m'avoir permis de soutenir en présentiel dans un amphithéâtre du Collège de France, un élément essentiel à mes yeux mais obtenu non difficulté en cette période si compliquée.

Je remercie les directeurs de laboratoires Florence Babonneau et Christian Bonhomme pour le LCMCP et Marc Fontecave pour le LCPB. Un petit mot en particulier pour Christian qui en tant qu'enseignant de TD lorsque j'étais en L2, m'a permis l'entrée au LCMCP que je n'ai pas quitté depuis.

Au cours de ce travail de thèse de nombreuses collaborations ont été nécessaires, je tiens naturellement à remercier l'ensemble des personnes ayant contribué à ce projet : José M. Gonzàlez Calbet et Maria Luisa Ruiz Gonzales de l'université Complutense de Madrid pour avoir réalisé les analyse STEM-HAADF-EELS ; Françoise Maugé de l'université de Caen pour des analyses Infra-Rouge, Jasmine Viger-Gravel de l'université de Lyon pour des analyses de RMN, Frederik Tielens de l'université libre de Bruxelles pour son aide concernant les calculs de magnétisme en DFT, et enfin un grand merci à Lina Cherni,stagiaire de M2 au cours de ma deuxième année de thèse.

Au sein de mes laboratoires j'ai obtenu différents soutiens. Tout d'abord un grand merci à Alex Lemarchand, post-doctorant qui m'a apporté une aide inestimable, à Mohamed Selmane toujours prêt à aider quand les diffractomètres RX ont des petits ratés. Encore merci à Patrick Le Griel et Isabelle Génois pour leur formation et leur aide en microscopie. Merci à Corinne Chanéac pour son organisation d'équipe et son soutien en cette fin de thèse. Enfin et surtout un très grand merci à Corinne Pozzo di Borgo et Hélène Gervais sans qui le laboratoire ne fonctionnerait pas. Merci pour les créations d'Hélène qui ont embelli le bureau et merci Corinne pour tes venues si improptues dans le bureau pour tes petites blagues et petites remarques toujours aussi marrantes !

Un grand merci à toutes les personnes qui ont rendu mon monitorat possible : Laure Bonhomme, Nathalie Capron, Sophie Cassaignon, Christelle Gervais et ... Olivier Durupthy. Olivier, après de nombreux enseignements de la chimie de solide en L3 à Jussieu, en L3 à l'ENS et à la préparation à l'agrégation, j'ai été chargé d'enseigner à mon tour cette chimie que les étudiants aiment tant en M1 et en L3 en tant que chargé de TD. Un grand merci pour ton soutien au cours de ce monitorat. Merci pour ton soutien plus général aussi, le premier dans mon bureau, le jour des mauvaises nouvelles d'échec à l'agrégation comme des bonnes nouvelles de réussite à l'agrégation, un soutien tout en cynisme mais un grand soutien quand même. Je n'oublierai pas tes petites interventions dans le bureau pour ta pause café, faut dire que c'était souvent bien mieux qu'à la cafet. Et merci pour la vidéo toute en chanson.

Un grand merci aux non-permanents du laboratoire qui rendent le LCMCP si vivant dont Maxime, Chloé, Guillaume, Alexandre.

Surtout un très grand merci aux membres de mon bureau : Lionel, Simon et Minh, une ambiance pareille dans un bureau est inégalable. Vous m'avez énormément manqué pendant la dernière année. Merci à Ruhne, Fernando et à Mélissa, ma simplette, je n'ai vu ta petite tête que pendant 6 mois et pourtant elle m'a bien manqué pendant le confinement.

Merci à toutes les membres de la promo de l'année avant moi avec qui j'ai partagé 2 ans : Karol, Estelle, Kévin, Théau, J-Luc, Florent, Antoine D et Audrey. Et surtout un grand merci à Elise toujours présente, bien après son départ. Merci.

Parmi cette promo une personne manque : Nadège... En partie membre de mon bureau, par intermitence, mais surtout une présence quotidienne tout au long de cette 3ème année, avant le confinement, pendant le confinement et après ce confinement, jusqu'à la soutenance de thèse. Un soutien sans faille, encore merci, et le mot est faible.

Enfin une personne unique se distingue de ma promotion : Elora. Pendant trois ans nous avons vécu nos thèses ensemble, les hauts et les bas au niveau professionnel et personnel. Je ne pouvais pas réver mieux comme collègue, devenue amie. Un soutien sans relâche, de nombreux rires, quelques larmes... Un grand grand merci pour tout... Et j'essaierai de faire autant que tu as fait pour moi jusuqu'au bout de ta thèse !!

Et parce que trois ans de thèse ce n'est pas seulement trois ans de laboratoire, je tiens à remercier de nombreuses personnes en dehors. De nombreux amis pour m'avoir accompagné durant ces trois ans mais aussi bien avant : Clara, Claire, Mariam, Aurore, Manon, Chloé, Emilie; Charlène, Hana, Pierre, Hugo, Sébastien, Benoît et Guillaume... et j'en oublie.

Un très grand merci à Ludovic, une rencontre en 3ème année de thèse c'est déjà pas facile mais en combinant avec les grèves RATP suivies de la pandémie et d'un confinement pendant la rédaction.... Je te remercie pour ton soutien constant, pour tes petits repas pendant ma rédaction, pour toutes les petites attentions, pour être resté le même malgré tout ça. Merci.

Finalement, un très grand merci à ma famille celle plus éloignée comme la plus proche. Merci à mon beau-père pour sa présence depuis 10 ans. Merci à mon père pour son soutien et l'immense fierté qu'il ne cesse de communiquer. Merci à mes deux petits frères : Johan et Théo, nous sommes un petit trio que je ne changerai pour rien au monde.

Et enfin, un grand merci à ma mère, un modèle pour moi depuis toujours. Elle m'a transmis le goût du travail, de l'enseignement et un caractère bien solide. Un soutien depuis toute petite sur lequel je peux compter jour et nuit. Un très grand merci, et mes mots sont faibles.

Merci à tous pour m'avoir permis d'achever ces nombreuses années d'études supérieures.

Table des matières

Introduction générale 17

Chapitre 1 : Synthèses des nanoparticules 27

I. Etat de l'art 29

1. Les propriétés de Ru et RuO_2 29

a. Catalyse 29

b. Electrochimie 31

c. Nanotechnologies 35

2. Voies de synthèse de RuO_2 36

a. Approches physiques et électrochimiques 36

b. Approches chimiques 40

c. Influence de la taille et de la forme de la nanoparticule 48

3. Synthèse d'oxydes mixtes avec RuO_2 52

a. Voie céramique 53

b. Voie douce 55

4. Conclusion 64

II. Résultats des synthèses des NPs dopées et non dopées 66

1. Synthèses sol-gel 66

a. Choix du protocole de synthèse 66

b. Protocole expérimental 67

c. Caractérisation des NPs de référence RuO_2 non dopées 68

d. Variations des paramètres de synthèse – RuO_2 non dopées 72

e. Etude du dopage des NPs de RuO_2 par du Cobalt et du Fer 78

f. Résultats/Discussion 85

2. Synthèses hydrothermales de NPs dopées au Cobalt et au Fer 86

a. Protocole expérimental 87

b. Caractérisations 87

c. Résultats/Discussion 93

3. Synthèse par co-précipitation 94

a. Protocole expérimental 94

b. Variation des paramètres de synthèse – RuO_2 non dopées 95

c. Dopages des NPs au Cobalt au Fer 98

d. Résultats/ Discussion 103

III. Comparaison des voies de synthèses 104

1. Comparaison des NPs de RuO_2 104
2. Comparaison des NPs de $Ru_{1-x}M_xO_{2-y}H_z$ 106
a. Synthèse des NP dopées au Fer 106
b. Synthèse des NP dopées au Co 107
Conclusion et défis de la caractérisation 109
Bibliographie 113
Chapitre 2 : Modélisation des nanoparticules 119
I. Etat de l'art 123
1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 123
a. Choix de la méthode 123
b. Correction de dispersion 125
c. Ondes planes et énergie de coupure 125
d. Amélioration des méthodes initiales 126
e. Optimisation de la géométrie 127
2. Modélisation de RuO_2 127
a. Description de la structure RuO_2 127
b. Etudes DFT des propriétés du RuO_2 130
c. Réactivité de surface 135
d. Etude de la supercapacité du RuO_2 140
3. Etudes théoriques du dopage d'oxyde de RuO_2 141
4. Modélisation des Nanoparticules 143
II. Résultats de Modélisation du RuO_2 bulk 150
1. Etude de RuO_2 150
a. Description de la maille primitive de RuO_2 150
b. Choix des paramètres d'étude 151
c. Description de la structure 156
2. Etude de l'oxyde RuO_2 dopé au Cobalt 157
a. Substitution du Co dans la structure RuO_2 158
b. Etude du spin 159
c. Différents pourcentages de dopage en Cobalt 162
i. Location des atomes de Cobalt et des défauts selon la direction [111] 162
ii. Compensation par une lacune en Oxygène 164
iii. Dopage au Cobalt avec compensation par des Hydrogènes interstitiels 171
3. Etude de l'oxyde RuO_2 dopé au Fer 177
a. Etude du spin 177

b. Différents pourcentages de dopage en Fer 179
i. Compensation avec lacune en Oxygène 179
ii. Compensation avec insertion d'atomes d'Hydrogène interstitiels 184
III. Etudes des nanoparticules de RuO_2 et du dopage par DFT 190
1. La nanoparticule de RuO_2 190
a. Construction de la NP de RuO_2 190
b. Etude DFT de la NP de RuO_2 192
2. Modélisation des nanoparticules RuO_2 dopées au Cobalt et au Fer 197
a. Nanoparticules RuO_2 dopées au Co 197
i. NPs dopées avec 8%$_{atomique}$ en Co 197
ii. Etude du dopage à 4 et 16 %$_{atomique}$Co 203
b. Nanoparticules RuO_2 dopées au Fer 205
c. Comparaison du dopage au Cobalt et au Fer 209
Bibliographie 214
Chapitre 3 : Caractérisations à l'échelle atomique 220
I. Etat de l'art 224
1. Le défi de la détermination structurale des nanoparticules 224
2. Présentation de la méthode de la fonction de distribution de paires atomiques (PDF) 225
3. Application de la PDF à l'étude de nanoparticules 228
a. Détermination de la structure locale de nanoparticules de faibles tailles 228
b. Etude du dopage de nanoparticules par PDF 231
c. Cas du dioxyde de ruthénium RuO_2 234
II. Description de la structure RuO_2 par l'analyse PDF calculée : relation pic–structure 236
III. Influences des paramètres de synthèse sur la structure des NPs de RuO_2 – Analyses PDF qualitatives 240
1. Rappel des trois voies de synthèses 240
2. Acquisition des PDFs expérimentales 241
3. Identification de la structure 241
a. Analyse des PDF expérimentales 241
b. Mise en évidence de la répétabilité 243
4. Evolution du domaine de cohérence 243
5. Analyses fines des PDFs expérimentales 246
a. À courtes distances 246
b. À moyennes et longues distances 247

IV. Analyse quantitative des PDFs expérimentales et obtention d'un modèle structural réaliste pour RuO_2 249
1. Affinement *vs* Ajustement d'une PDF 249
2. Affinements structuraux 250
a. Etude de RuO_2 synthétisé par voie hydrothermale 250
b. Etude des NPs de RuO_2 synthétisées par voie sol-gel et par voie co-précipitation 252
3. Apport de la DFT 253
a. Etude d'un modèle bulk 253
b. Ajustement à partir d'un modèle RuO_2 NP 255
4. Discussion « affinement » *vs* « ajustement » 260
V. Analyse des nanoparticules dopées 263
1. Etude des nanoparticules dopées au Co 263
a. Analyse des modèles bulk – calculs préliminaires 263
b. Analyse PDF des échantillons dopés au Co : comparaison expériences/modèles calculés 268
c. Validation de la méthode de détection de dopage par un échec 274
d. Etudes PDF approfondies de $Ru_{0,98}Co_{0,2}O_{2-y}H_z$ 277
2. Etude des nanoparticules dopées au Fer 281
a. Analyse des modèles bulk dopés au Fer – calculs préliminaires 281
b. Analyse PDF des échantillons dopés au Fe : comparaison expériences/modèles calculés 285
c. Etudes PDF de $Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$ 287
3. Discussion sur le dopage des NPs de RuO_2 291
Conclusion 294
Bibliographie 295
Conclusion générale 299
Annexe 1 – Références des échantillons 305
Annexe 2 – Matériels et méthodes 307
Annexe 3 – Diagramme de Pourbaix 311
Annexe 4 – Phases d'oxyde et d'oxyhydroxyde de Co et de Fe 313
Annexe 5 – Répétabilité des synthèses 317
Annexe 6 – Etude du cut-off 321
Annexe 7 – Calculs thermodynamiques avec les oxy-hydroxydes de Co ou de Fe 323
Annexe 8 – PDFs calculées pour les modèles avec insertion d'Hydrogènes interstitiels 325
Annexe 9 – PDF calculées des mélanges biphasiques RuO_2 – Oxyde de Fer 327

Introduction Générale

Introduction générale

De nos jours, le développement de composés nanométriques en chimie des matériaux est crucial. Dans de nombreux domaines, leurs applications (en catalyse, en électronique, en revêtement …) et leurs avantages ne sont plus à prouver. Les nanomatériaux présentent donc des propriétés singulières et avantageuses par rapport aux matériaux micrométriques.[1] La réduction de la taille des systèmes permet une surface accessible plus importante et entraine de nombreux changements : par exemple des sites actifs sous coordonnés et désordonnés, des délocalisations électroniques, des structures électroniques et des propriétés magnétiques modifiées. Ainsi, la réactivité et les propriétés varient, et ces nanomatériaux sont utilisés dans de nombreux champs d'étude pour leurs propriétés optiques, catalytiques[2,3] ou électrochimiques dans les cellules photovoltaïques ou les supercondensateurs.[4,5] L'échelle nanométrique, dans le domaine des batteries notamment, a permis une seconde vie aux batteries Lithium, notamment parce que le temps de transport des électrons à travers les nanoparticules est réduit et la vitesse d'insertion du Lithium est plus rapide, ce qui permet d'augmenter les performances de charge et de décharge des batteries.[4,6,7] De plus, les nanoparticules (NPs) possèdent une très grande surface accessible, ce qui rend la surface de contact avec l'électrolyte plus importante et permet d'augmenter drastiquement leur efficacité.[7] Par ailleurs, la majorité de la catalyse industrielle utilise des solides à haute surface spécifique, notamment des NPs.[8] À titre d'exemple, on peut mentionner la catalyse de l'oxydation du CO en CO_2 par les NPs d'Au déposées sur du TiO_2. À titre illustratif, alors que l'activité catalytique est 0,60 molécule de CO_2 produite par atome d'Au et par seconde dans le cas des NPs de plus de 4 nm, elle s'élève à 2,10 molécules de CO_2 produite par atomes d'Au et par seconde pour des tailles de 3 nm. Ainsi, le contrôle de la taille des NPs est un paramètre crucial pour la catalyse.[9] De même pour l'oxydation totale du propane en CO_2, des NPs d'oxyde de Cobalt, Co_3O_4 sont déposées sur de l'Alumine, Al_2O_3. La synthèse de NPs Co_3O_4 de petite taille améliore la conversion totale du propane en donnant accès à des températures moins élevées : 230 °C pour une taille de 15,5 nm et 300 °C pour 38 nm.[10]Ces deux exemples ont été sélectionnés parmi une multitude de nombreuses études.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous focaliserons sur la synthèse et la caractérisation de NPs d'oxyde de Ruthénium, RuO_2[11] Cet oxyde est connu pour ces capacités catalytiques dans le cadre de nombreuses oxydations,[12–15] et son comportement métallique et sa conductivité élevée en fait un excellent matériau pour les nanotechnologies.[16,17] Par ailleurs, sa conductivité protonique en fait un supercondensateur de choix.[18–20] Il a, de plus, été montré que les NPs de RuO_2 exaltaient ses propriétés électrochimiques et catalytiques par rapport au matériau micrométrique, avec un effet d'autant plus marqué que les NPs sont petites.[21–24] Les nanoparticules de moins de 2 nm ont un courant capacitif plus faible que les NPs de plus grande taille, leur vitesse de charge est plus rapide et leur capacité, plus importante (2.22 $mF.cm^{-2}$ à 50 $mV.s^{-1}$ contre 1,82 $mF.cm^{-2}$ à 50 $V.s^{-1}$ pour des NPs de 7 nm).[19,25] La même observation peut être faite dans le domaine de la catalyse, notamment pour la réaction de HER (Hydrogen

Evolution Reaction) avec une densité de courant deux fois plus importante si les NPs font moins de 10 nm.[24]

La taille des NPs n'est pas le seul moyen de moduler et d'amplifier les propriétés des oxydes, un autre facteur important est bien sûr la composition. La formation de solution solide ou le dopage de RuO_2 par des hétéroéléments métalliques permet la modification des propriétés, notamment catalytiques. Citons l'augmentation de l'activité catalytique pour l'OER (Oxygen Evolution Reaction) quand les NPs de RuO_2 sont dopées à l'Iridium[26] ou au Nickel et Cobalt.[27]. Le dopage au Cuivre de RuO_2 permet une meilleure électrolyse de l'eau.[28][29] De nombreux dopages ont déjà été étudiés avec RuO_2, et sont avérés être un moyen efficace pour amplifier ses propriétés catalytiques.[30–36] Cependant, il est intéressant de constater que la majorité des études portent sur des NPs de tailles comprises entre 15 et 50 nm.

Lors de cette thèse, nous avons fait le choix d'aborder la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de RuO_2 ainsi que de leur dopage sur des nanoparticules de très petites tailles (de quelques nanomètres).De telles tailles n'ont pas été abordées dans la littérature et leur synthèse par voie de chimie douce a été développée au LCMCP.[37]

Parmi les multiples possibilités de dopage, notre choix des atomes métalliques dopants s'est fait selon plusieurs critères : ils devaient être performants en tant que catalyseur, à un moindre coût, et avec un degré d'oxydation (DO) égal au moins à +III. La substitution avec des atomes de DO inférieurs engendre une compensation de charge importante, dans des NPs de quelques nanomètres, ce qui entraine un challenge supplémentaire. Notre attention s'est portée sur deux métaux de transition : le Cobalt et le Fer. L'oxyde de Cobalt est en effet connu pour catalyser la dégradation des VOCs (Volatil Organic Compounds), par exemple le propane, ou encore pour son efficacité pour la catalyse de l'OER ou l'oxydation de l'eau.[10,38,39] De plus, le dopage de RuO_2 par du Cobalt a déjà été décrit sur des NPs d'environ 20 nm dans le cadre d'études structurales.[40] Par ailleurs, l'oxyde de Fer est un excellent catalyseur pour la réduction de NO en N_2 en présence de NH_3, ou l'oxydation d'alcool secondaire en cétone, ou encore pour la catalyse de l'oxydation de l'eau. L'insertion de Fer dans la structure RuO_2 a aussi été reportée sur des systèmes de taille comprise entre 40 et 100 nm.[39,41–43] Ainsi les NPs de RuO_2 de l'ordre de quelques nanomètres (<5 nm) étudiées dans ce manuscrit, sont dopées au Cobalt ou Fer.

Par ailleurs, pour comprendre, moduler, et contrôler les propriétés des matériaux, il est nécessaire de les caractériser. À cette fin, de nombreuses techniques de caractérisation du solide sont couramment utilisées : les techniques spectroscopiques d'UV-vis (UltraViolet-visible), d'IR (Infra-Rouge) et de RMN (Résonnance Magnétique Nucléaire), la microscopie électronique ou encore la diffraction des rayons X (RX). Toutefois, la caractérisation de matériaux nanométriques nécessite le plus souvent l'emploi de techniques spécifiques. En effet, plus la taille des particules à étudier est petite, plus la caractérisation de leur structure locale s'avère difficile avec les techniques usuelles. Typiquement, les diagrammes de diffraction sur poudre de nanoparticules présentent généralement des pics élargis du fait de domaines cristallins de taille réduite, et si la taille des NPs est inférieure à 10 nm environ, l'élargissement

est tel que l'identification en elle-même de la phase structurale constitue un véritable défi.[44] La microscopie électronique à transmission (HAADF, EELS…) de très haute résolution peut être utilisée avec succès, en revanche, cette technique se focalise nécessairement sur certaines particules choisies, et donc ne représentent pas forcement l'ensemble de l'échantillon. Il demeure que, pour comprendre l'activité ou les changements de propriétés et optimiser l'utilisation des NPs, il est indispensable de pouvoir les décrire à l'échelle atomique des échantillons dans leur globalité. Quelques techniques existent pour étudier la structure locale des NPs, notamment l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou la PDF (atomic Pair Distribution Function). Elles ont déjà montré leur utilité afin d'étudier des structures de RuO_2 mais pas dans le cadre de NPs de quelques nanomètres.[20,45] Utilisée à l'origine uniquement sous rayonnement synchrotron, la collecte de données PDF se démocratise depuis quelques années par l'emploi de rayonnement X dans les laboratoires, notamment au LCMCP (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris). Cette technique est largement utilisée dans cette thèse. Ces techniques permettent la caractérisation locale, à l'échelle atomique, de NPs et peuvent être couplée à d'autres méthodes de caractérisation ou théoriques.[44] Comment la PDF nous permet-elle d'avoir accès à ces structures atomiques expérimentales ? Peut-on mettre en évidence par la PDF la substitution des atomes de Ruthénium par les atomes de Cobalt ou de Fer dans des NPs de moins de 5 nm ? Est-il, par cette technique, possible d'étudier les changements structuraux entrainés par le dopage ?

Pour comprendre la réactivité de surface et les propriétés des matériaux, la chimie fait appel quand cela est possible à la modélisation, par des calculs DFT (Density Functional Theory) notamment. Ces calculs permettent de décrire la structure atomique, cristalline ou non, des solides ainsi que les propriétés d'un matériau (électronique, mécanique, optique…) ou encore d'élucider les mécanismes catalytiques, électrocatalytiques mis en jeu en surface.[46–48] En général ces surfaces sont construites à partir du solide infini. Ainsi les surfaces de RuO_2 ont déjà été largement étudiées par calcul DFT, et la structure de Wulff du RuO_2 est connue.[49–53] Cependant, si ces modèles prennent bien en compte les phénomènes d'interaction de surface, ils ne modélisent pas l'échelle nanométrique des NPs proprement dite. Pour étudier les propriétés des NPs, nous avons fait le choix au cours cette thèse de construire des modèles à cette échelle. Les NPs de taille comprise entre 10 et 100 nm, sont généralement dites facettées, c'est-à-dire que leur surface présente des faces cristallographiques issu de la structure du matériau de départ.[54] Mais qu'en est-il des NPs plus petites ? Celles ne présentant pas d'aspect facetté, et de taille inférieure à 5 nm ? Comment peut-on rendre compte des modifications structurales pour ce type de système ? La modélisation de NPs de cette taille par DFT est encore, à ce jour, peu développée. Comment les calculs DFT peuvent permettre de comprendre les modifications structurales et électroniques de NPs de si petits objets ?

La stratégie mise en place au cours de cette thèse s'est basée sur la combinaison entre la synthèse par chimie douce, l'analyse par des techniques de caractérisation poussées et la

modélisation par des calculs DFT pour décrire à l'échelle atomique les NPs de RuO_2 dopées de quelques nanomètres.

Dans un premier temps, notre approche consiste à synthétiser les NPs de RuO_2 par une voie de chimie douce en solvant aqueux. Plusieurs voies de synthèse sont explorées afin d'obtenir un dopage efficace des NPs par du Cobalt ou du Fer. Une partie importante du travail de thèse est donc consacrée au développement de ces méthodes de synthèse. Dans un second temps, afin de les caractériser à l'échelle atomique, d'élucider leur structure et les effets du dopage, l'analyse de données PDF (Pair Distribution Function) collectées par diffusion des rayons X sont menées. Elles sont en effet particulièrement adaptées à l'étude de structures atomiques peu cristallines, en donnant des informations précieuses sur l'arrangement local des atomes au sein de la nanoparticule. Pour mener à bien les analyses des données PDF, un couplage avec des calculs théoriques de type DFT (Density Functional Theory) est envisagé. En effet, la modélisation DFT de nanoparticules de RuO_2 (dopées ou non) a permis d'élaborer des modèles structuraux nécessaires à l'exploitation des données PDF. La comparaison des profils PDF des modèles structuraux théoriques avec les profils PDF expérimentaux permet d'évaluer la qualité des modèles structuraux théoriques, voire d'adapter et affiner ces modèles pour finalement décrire la structure locale expérimentale des NPs d'intérêt. Le couplage entre les calculs DFT et les analyses PDF des nanoparticules, d'une part, et entre les synthèses et les analyses PDF, d'autre part, est illustré en *Figure 1* et constitue une ligne directrice forte de ce travail de thèse.

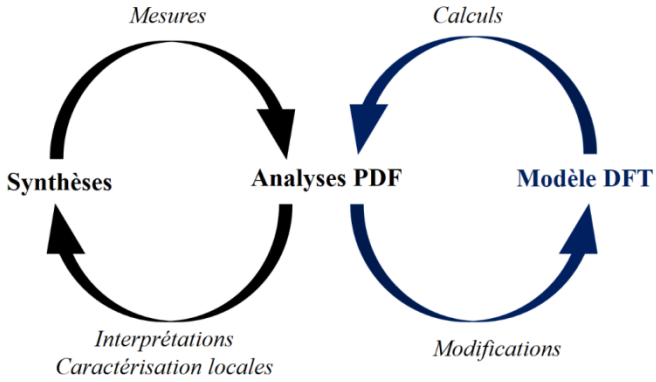


Figure 1 : Schéma représentatif des ponts effectués entre les trois aspects de cette thèse

Afin de répondre aux problématiques exposées précédemment, ce manuscrit est organisé en trois chapitres.

Un premier chapitre présente tout d'abord l'oxyde de Ruthénium et ses diverses propriétés, suivi d'un état de l'art des synthèses existantes de RuO_2, par des approches physiques puis chimiques. Sont ensuite exposées les possibilités de formation d'oxydes mixtes et d'oxydes dopés. Les résultats de mon travail en termes de synthèses sont ensuite présentés en détaillant les différentes voies de synthèse explorées pour la synthèse de NPs de RuO_2 puis de leur dopage au Cobalt et au Fer. Trois méthodes de synthèse dites de « chimie douce », c'est-à-dire en solvant aqueux et à basse température, ont été envisagées. Pour la première méthode de synthèse

dite « sol-gel », différents paramètres ont été modifiés afin d'étudier leurs impacts sur la formation des NPs de RuO_2, puis ils ont été adaptés à la synthèse de NPs dopées. Deux autres méthodes de synthèses ont aussi été explorées, *i.e.* une voie hydrothermale et une par co-précipitation. Dans ces deux cas, l'étude porte d'abord sur les synthèses de NPs non dopées puis sur celles dopées.

Le deuxième chapitre expose l'approche de modélisation des NPs par calculs DFT. Après une brève introduction aux calculs théoriques quantiques, l'état de l'art des travaux de la littérature réalisé sur RuO_2 est présenté, incluant des études structurales ou de diverses propriétés physico-chimiques. Les études théoriques de dopage de RuO_2 sont également présentées, avant d'envisager quelques exemples sur la modélisation de NPs. Ces derniers ne portent pas exclusivement sur RuO_2, et ce afin d'illustrer les types de démarches existants dans le domaine des NPs. Ensuite, la présentation des résultats théoriques de cette thèse se décline en deux parties en fonction de la nature des modèles construits. La première partie montre, suite à la sélection du protocole de calculs, l'étude structurale et électronique des modèles « bulk » (cristallins et infinis) de RuO_2 non dopés, puis dopés au Cobalt ou au Fer. La deuxième partie, selon la même succession, se focalise sur la modélisation de RuO_2 dopé ou non, à l'échelle de la nanoparticule. Un accent particulier y est mis sur la méthode de construction de la NP et l'étude de sa structure surface/cœur. Les positions des dopants au sein de la NP de RuO_2 sont rigoureusement étudiées ainsi que les propriétés électroniques qui en découlent.

Finalement, le troisième chapitre intègre les deux premiers chapitres à l'étude des données structurales PDF. Sont présentées les PDF expérimentales mesurées sur des NP synthétisées au chapitre 1, et des PDFs théoriques calculées à partir des modèles DFT construits au chapitre 2. À partir de ces PDFs, une analyse de la structure atomique locale des NPs RuO_2 non dopées est proposée, ainsi qu'une analyse de l'impact des paramètres de synthèses sur la structure des NPs. Les NP dopées au Cobalt sont ensuite étudiées en détail, avec la mise en évidence de la substitution des atomes de Ruthénium par du Cobalt grâce à la PDF, confirmée par l'analyse par microscopie STEM-HAADF-EELS.

Bibliographie

[1] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
[2] C. Sanchez, B. Lebeau, *MRS Bull.* **2001**, *26*, 377–387.
[3] B. Lebeau, C. Sanchez, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 11–23.
[4] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366–377.
[5] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.
[6] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
[7] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946.
[8] A. T. Bell, *Science (80-.).* **2003**, *299*, 1688–1691.
[9] M. Valden, *Science (80-.).* **1998**, *281*, 1647–1650.
[10] B. Solsona, T. E. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz, S. H. Taylor, *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *84*, 176–184.
[11] H. Over, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3356–3426.
[12] J. Wang, C. Y. Fan, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3422–3427.
[13] H. Liu, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2155–2163.
[14] Y. Wang, K. Jacobi, W. D. Schöne, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7883–7893.
[15] K. Seki, *Catal. Surv. from Asia* **2010**, *14*, 168–175.
[16] W. D. Ryden, A. W. Lawson, C. C. Sartain, *Phys. Rev. B* **1970**, *1*, 1494–1500.
[17] R. G. Vadimsky, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2017.
[18] B. E. Conway, *Proc. Int. Power Sources Symp.* **1991**, *138*, 319–327.
[19] C.-C. Hu, W.-C. Chen, K.-H. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A281.
[20] W. Dmowski, T. Egami, K. E. Swider-Lyons, C. T. Love, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12677–12683.
[21] K. H. Chang, C. C. Hu, C. Y. Chou, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2112–2119.
[22] C. C. Hu, K. H. Chang, M. C. Lin, Y. T. Wu, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2690–2695.
[23] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 315–321.
[24] R. He, G. Xu, Y. Wu, K. Shi, H. Tang, P. Ma, J. Zeng, Y. Bai, S. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 5940–5947.
[25] Y. Lin, N. Zhao, W. Nie, X. Ji, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16219–16224.
[26] H. Yoo, K. Oh, Y. R. Lee, K. H. Row, G. Lee, **2016**, *2*, 0–7.
[27] Y. Wu, M. Tariq, W. Q. Zaman, W. Sun, Z. Zhou, J. Yang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 4105–4110.
[28] K. Yang, P. Xu, Z. Lin, Y. Yang, P. Jiang, C. Wang, S. Liu, S. Gong, L. Hu, Q. Chen, **2018**, *1803009*, 1–10.
[29] J. Su, R. Ge, K. Jiang, Y. Dong, F. Hao, Z. Tian, G. Chen, L. Chen, **2018**, *1801351*, 1–8.
[30] C. L. McDaniel, S. J. Schneider, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* **1969**, *73A*, 213.
[31] C. Iwakura, Y. Taniguchi, H. Tamura, *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 689–692.
[32] J. Su, R. Ge, K. Jiang, Y. Dong, F. Hao, Z. Tian, G. Chen, L. Chen, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1–8.
[33] W. Sugimoto, T. Shibutani, Y. Murakami, Y. Takasu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A170.
[34] J. S. Tse, D. D. Klug, K. Uehara, Z. Q. Li, J. Haines, J. Léger, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10029–10034.
[35] Z. Yao, K. Reuter, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 465–469.
[36] Y. Tian, S. Wang, E. Velasco, Y. Yang, L. Cao, L. Zhang, X. Li, Y. Lin, Q. Zhang, L.

Chen, *iScience* **2020**, *23*, 100756.
[37] C. Sassoye, G. Muller, D. P. Debecker, A. Karelovic, S. Cassaignon, C. Pizarro, P. Ruiz, C. Sanchez, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3230–3237.
[38] E. O. Catalysts, F. Jiao, H. Frei, **2009**, 1841–1844.
[39] R. D. L. Smith, M. S. Prévot, R. D. Fagan, S. Trudel, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11580–11586.
[40] V. Petrykin, K. MacOunová, M. Okube, S. Mukerjee, P. Krtil, *Catal. Today* **2013**, *202*, 63–69.
[41] Y. Gao, D. Ma, G. Hu, P. Zhai, X. Bao, B. Zhu, B. Zhang, **2011**, 10236–10240.
[42] X. Mou, B. Zhang, Y. Li, L. Yao, X. Wei, D. S. Su, **2012**, 2989–2993.
[43] K. MacOunová, M. Makarova, J. Franc, J. Jirkovsk, P. Krtil, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, 27–29.
[44] S. J. L. Billinge, I. Levin, *Science (80-.).* **2007**, *316*, 561–565.
[45] D. A. McKeown, P. L. Hagans, L. P. L. Carette, A. E. Russell, K. E. Swider, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4825–4832.
[46] K. Bang, K. Shin, M. S. Ryu, S. Kwon, H. M. Lee, *Catal. Today* **2016**, *265*, 14–18.
[47] Q. Shi, R. Sun, *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1106*, 43–49.
[48] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 15–26.
[49] G. Novell-Leruth, G. Carchini, N. López, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 194706.
[50] H. Over, M. Knapp, E. Lundgren, A. P. Seitsonen, M. Schmid, P. Varga, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 167–174.
[51] H. Over, M. Muhler, **2003**, *72*, 3–17.
[52] H. Wang, W. F. Schneider, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 064706.
[53] D. González, J. Heras-Domingo, S. Pantaleone, A. Rimola, L. Rodríguez-Santiago, X. Solans-Monfort, M. Sodupe, *ACS Omega* **2019**, *4*, 2989–2999.
[54] F. Jiang, L. Yang, D. Zhou, G. He, J. Zhou, F. Wang, Z.-G. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *436*, 989–994.

Chapitre 1

Synthèses des nanoparticules

Chapitre 1 : Synthèses des nanoparticules

I. Etat de l'art 29
1. Les propriétés de Ru et RuO_2 29
a. Catalyse 29
b. Electrochimie 31
c. Nanotechnologies 35
2. Voies de synthèse de RuO_2 36
a. Approches physiques et électrochimiques 36
b. Approches chimiques 40
c. Influence de la taille et de la forme de la nanoparticule 48
3. Synthèse d'oxydes mixtes avec RuO_2 52
a. Voie céramique 53
b. Voie douce 55
4. Conclusion 64
II. Résultats des synthèses des NPs dopées et non dopées 66
1. Synthèses sol-gel 66
a. Choix du protocole de synthèse 66
b. Protocole expérimental 67
c. Caractérisation des NPs de référence RuO_2 non dopées 68
d. Variations des paramètres de synthèse – RuO_2 non dopées 72
e. Etude du dopage des NPs de RuO_2 par du Cobalt et du Fer 78
f. Résultats/Discussion 85
2. Synthèses hydrothermales de NPs dopées au Cobalt et au Fer 86
a. Protocole expérimental 87
b. Caractérisations 87
c. Résultats/Discussion 93
3. Synthèse par co-précipitation 94
a. Protocole expérimental 94
b. Variation des paramètres de synthèse – RuO_2 non dopées 95
c. Dopages des NPs au Cobalt au Fer 98
d. Résultats/ Discussion 103
III. Comparaison des voies de synthèses 104
1. Comparaison des NPs de RuO_2 104
2. Comparaison des NPs de $Ru_{1-x}M_xO_{2-y}H_z$ 106

a. Synthèse des NP dopées au Fer 106
b. Synthèse des NP dopées au Co 107
Conclusion et défis de la caractérisation 109
Bibliographie 113

Chapitre 1 : Synthèses des nanoparticules

La première étape de la stratégie présentée en introduction consiste en la synthèse de nanoparticules (NPs) de RuO_2, dopées au Cobalt ou Fer, ou non. Avant de présenter les travaux réalisés au cours de cette thèse, il est essentiel de présenter la multitude de travaux déjà effectués sur RuO_2. Ainsi, ce chapitre commence par une présentation de l'état de l'art des propriétés de RuO_2, puis des différentes approches de synthèses répertoriées dans la littérature. Enfin, nous résumerons comment différentes équipes travaillant sur RuO_2 ont réussi à doper et caractériser cet oxyde. Cette introduction bibliographique sera suivie d'une présentation des résultats des trois voies de synthèses de RuO_2 non dopé, et dopé au Cobalt ou au Fer utilisées pendant cette thèse, puis d'une comparaison entre ces différentes méthodes.

I. Etat de l'art

RuO_2 est un oxyde aux multiples propriétés. C'est ce qui le rend si intéressant. De nombreuses études ont été menées sur cet oxyde dont l'intégralité ne peut être présentée ici. Cependant il est important de mettre en évidence l'ensemble des propriétés du Ruthénium et plus précisément de RuO_2. Tout d'abord, les principales propriétés de Ru/RuO_2 seront présentées puis les diverses méthodes de synthèse de RuO_2 développées. Ensuite, nous décrirons comment ces méthodes peuvent influencer les propriétés en jouant, soit sur la taille et la morphologie du système, soit sur la composition chimique par l'intermédiaire de solution solide ou de dopage.

1. Les propriétés de Ru et RuO_2

Le Ruthénium est connu pour être un catalyseur homogène majeur pour certaines réactions organiques.[1] Ru et RuO_2 révèlent également une chimie de surface unique et complexe, qui les rend particulièrement efficaces pour la catalyse hétérogène, la catalyse électrochimique et aussi en tant que supercondensateur.[2–4] Enfin leurs propriétés remarquables de conductivité font de Ru et RuO_2 d'excellents candidats dans le domaine des nanotechnologies.

a. Catalyse

Les propriétés catalytiques de Ru et de RuO_2 sont complémentaires. En effet, le Ruthénium est très efficace pour l'hydrogénation de l'ammoniaque[5,6]ou l'hydrogénation des oléfines[7–9] En revanche RuO_2 est un excellent catalyseur pour de nombreuses réactions d'oxydations dont celle du CO en CO_2.[10–14] CO est un gaz inodore, incolore mais particulièrement toxique pour les mammifères et pour l'environnement, c'est un agent réducteur très puissant. La surface de RuO_2 est stable vis-à-vis de cette réduction jusqu'à 370 K mais, exposé au CO à 415 K, une réduction de la surface commence à se produire. Il est donc nécessaire d'être sous un flux de O_2 et à une température comprise en entre 350 et 400 K afin

de protéger la surface de toute réduction.[14] Le degré maximum de conversion de CO (80%) est observé pour un ratio $CO/O_2 = 2$. (*Figure 2 A*). L'optimum de la vitesse de catalyse, TOF, est observé aussi pour une composition proche de la stoechiométrie à une pression p(CO) de 19 mbar d'après la *Figure* 2 *B* pour une pression $p(O_2)$=9,1 mbar.[14] Le plus actif des systèmes à base de Ruthénium pour l'oxydation du CO est constitué de NPs cœur-coquille de Ru recouvertes par une couche de RuO_2 d'épaisseur de 1 à 2 nm [13,14]

A)

Partial pressure (mbar)		Conversion of CO (%) at different temperatures		
CO	O_2	393 K	423 K	453 K
4.5	9.1	6.2	34.0	72.0
9.1	9.1	6.0	34.0	78.0
18.2	9.1	5.0	30.0	81.0
36.4	9.1	1.5	14.1	44.0
54.7	9.1	1.0	7.1	26.0

B)

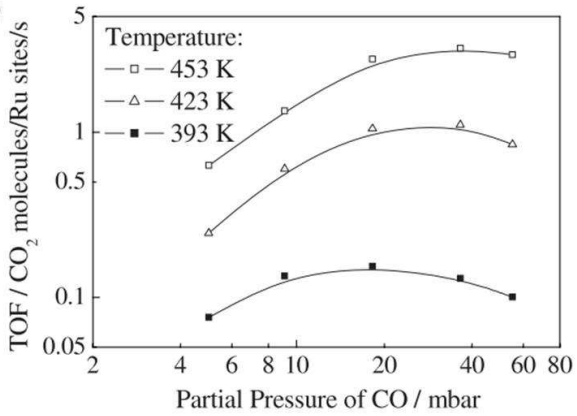


Figure 2 : A) Conversion du CO (en %) obtenue par oxydation de CO sur 12,5 mg de RuO_2 ; B) TOFs (Nombre de molécules de CO_2 formées par site de Ru et par seconde) mesurés pour l'oxydation du CO à trois températures en fonction de la pression partielle en CO ($P(O_2)$=9,1 mbar°).[14]

RuO_2 catalyse de nombreuses autres réactions notamment d'oxydations, comme celle du méthanol[15,16] de NH_3[17] ou de HCl en Cl_2.[18,19] Cette dernière est connue sous le terme du procédé Deacon lorsqu'elle se fait par catalyse hétérogène. Le procédé Deacon a été découvert il y a 140 ans, mais présente comme inconvénients majeurs l'instabilité du catalyseur et sa faible activité catalytique. De nombreux métaux ont été essayés tels que Cr, Cu, Fe, Mn et Ni. Ce sont toutefois les catalyseurs à base de Ruthénium, et plus précisément RuO_2, qui montrent l'une des activités catalytiques les plus importantes. Cette activité dépend particulièrement du support sur lequel sont déposées les NPs de RuO_2. RuO_2/TiO_2-rutile, système développé industriellement par Sumimoto, montre l'activité la plus élevée. (*Figure* 3). La stabilité de ce catalyseur est due à la forte interaction entre RuO_2 et son support TiO_2, tous deux de structure rutile.[18]

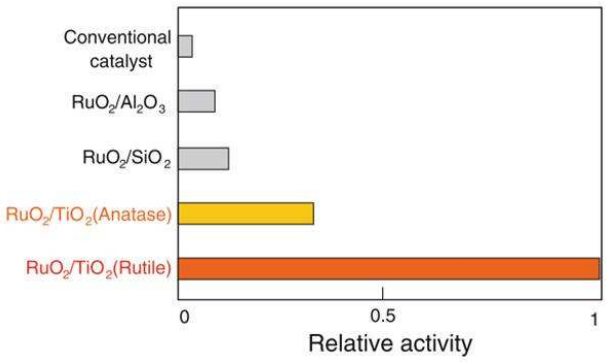


Figure 3 : Activité relative des catalyseurs à base de Ruthénium pour l'oxydation de HCl[18]

RuO_2 catalyse aussi l'oxydation de plus grosses molécules. Par exemple, lorsqu'il est supporté sur alumine, RuO_2 oxyde des amines secondaires et primaires pour former des nitriles et des imines.[20] Déposé de nouveau sur TiO_2, RuO_2 permet la dégradation de VOC (Volatil Organic Compound). Sassoye *et al.* ont mis en évidence l'oxydation totale du propane en CO_2 par RuO_2/TiO_2.[21] La dégradation du propane commence à basse température dès 150 °C et sa conversion complète en CO_2 à 450 °C, sans trace de formation de CO. (*Figure 4*) Cette étude montre ainsi que RuO_2 est un catalyseur à haute activité catalytique, efficace à faible température et sélectif.

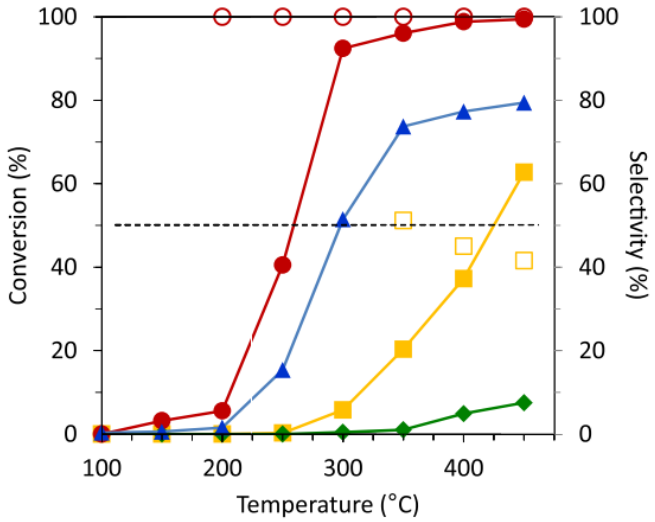


Figure 4 : Oxydation du propane. Les formes pleines correspondent à la conversion du propane, les formes vides, à la sélectivité. Rouge : RuO_2/TiO_2 Bleu : RuO_2/TiO_2 calciné Jaune : V_2O_5/TiO_2 vert : TiO_2.[21]

L'oxyde de Ruthénium possède donc des propriétés de catalyse hétérogène remarquables. Ce n'est cependant pas le seul domaine dans lequel RuO_2 excelle. Il est recherché pour ces propriétés électro-catalytiques ainsi que pour ces propriétés de conduction.

b. Electrochimie

Une des réactions électrocatalytiques majeures qui impliquent l'utilisation de RuO_2 électrocatalyse est l'oxydation de HCl. Le procédé Deacon présentant de nombreux inconvénients, il a été développé en parallèle une méthode électrochimique pour produire Cl_2. Cette réaction forme, à partir de saumure, Cl_2 et NaOH, grâce au procédé DSA (Dimensionally Stable Anode).[3] Les réactions de l'électrolyse peuvent être résumées ainsi :

$$\text{Cathode : } H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$
$$\text{Anode : } \quad Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

La réaction à la cathode correspond à la réaction HER. (Hydrogen Evolution Reaction), pour laquelle RuO_2 présente une très bonne activité catalytique bien qu'elle soit plus faible que celle du Pt pour cette réaction. Toutefois, contrairement au Pt très sensible à l'empoisonnement

de sa surface, la surface de RuO_2 présente l'avantage d'être insensible à l'empoisonnement par les métaux lourds.[22]

À l'anode il s'agit de l'oxydation de HCl, encore dite la réaction de CER (Chlore Evolution Reaction). Le potentiel d'équilibre de cette réaction dans les conditions standard est de 1,36 eV *vs* ESH (Electrode Standard à Hydrogène) à température ambiante. Alors que le potentiel d'oxydation d'O_2 (OER) est de 1,23 eV *vs* ESH. C'est pourquoi cette réaction est si difficile à mettre en place, il y a un problème de sélectivité des réactions, la réaction d'OER ayant lieu à plus bas potentiel que celle de CER. Cependant il existe quelques matériaux, comme le plus connu et efficace le RuO_2, qui permettent de supprimer efficacement le problème de la sélectivité avec l'OER. À la surface de RuO_2, à bas pH, la surtension pour la réaction d'OER est supérieure à celle pour la CER. Il y aura donc une sélectivité très élevée pour la réaction de CER.[3] Ainsi, RuO_2 électrocatalyse la réaction de CER, cependant à très haut potentiel il n'est pas très stable. Il est possible de synthétiser une solution solide RuO_2-TiO_2 rutile (30 %-70 %), déposée sur un substrat de Ti. La présence de 70 % de TiO_2 ne modifie pas les propriétés catalytiques de RuO_2 mais augmente sa sélectivité et sa stabilité à haut potentiel.[23,24] C'est l'électrode utilisée pour le procédé DSA. Ce procédé représente une des plus grandes applications industrielles électrochimiques avec une production de 50 Millions de tonnes/an de Cl_2.[3]

RuO_2 a donc une place très importante dans l'industrie et l'électrocatalyse. Il est efficace pour la catalyse de l'HER et de la CER, et comme mentionné plus tôt, il est aussi actif pour l'OER.[3,25,26]

La grande difficulté liée à cette dernière réaction est de développer un électrocatalyseur stable dans la région de potentiel où l'OER a lieu. Aucun métal n'est thermodynamiquement stable à ces potentiels, auxquels ils se dégradent ou se passivent. La conductivité électronique et la passivation du matériau utilisé pour l'OER sont donc des paramètres cruciaux dans le choix de l'électrode. Un groupe de métaux particulièrement stables est celui du Pt (Pt, Ir, Os, Pd, Rh et Ru). La stabilité de ces métaux en fonction du potentiel appliqué est représenté en *Figure 5*. Les régions en bleu représentent les zones où le matériau possède une conductivité métallique. Les barres pleines en rouge indiquent le potentiel auquel démarre l'OER sur chaque métal avec une densité de courant de 1 mA/cm². À partir de ce diagramme, il est clair que seul IrO_2 et RuO_2 sont conducteurs et stables aux potentiels de l'OER. Ces deux oxydes peuvent donc catalyser la réaction. On peut noter que la stabilité d'IrO_2 est plus grande, cependant RuO_2 est un des électrocatalyseurs les plus actifs à bas potentiel.

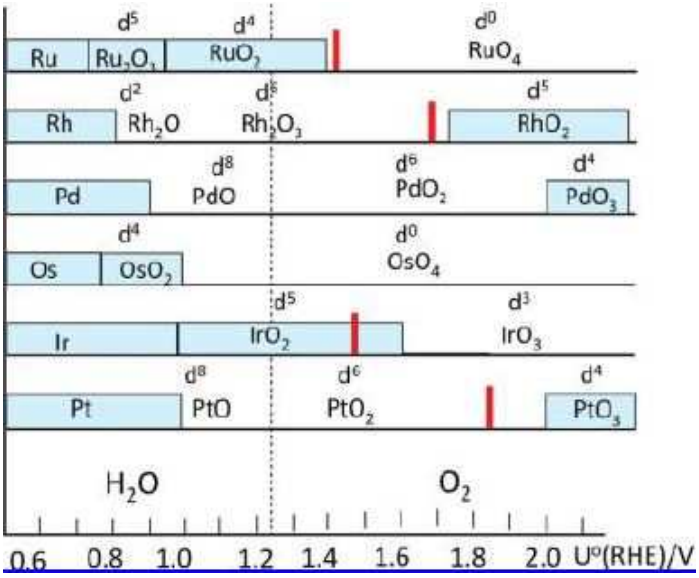


Figure 5 : Diagramme de stabilité des métaux du groupe du Pt selon Pourbaix. Les régions en bleu représentent les matériaux à conductivité métallique. [3]

Dans le domaine de l'électrochimie, RuO_2 présente aussi de remarquables propriétés en tant que supercondensateur. Un supercondensateur est un condensateur avec une capacité supérieure (d'un facteur 10 à 100) à un condensateur « normal ». Il existe deux types de supercondensateurs : électroniques et électrochimiques. Les premiers stockent l'énergie électrique sous forme d'énergie électrostatique par séparation des charges, et sont caractérisés par leur capacité. Quant aux seconds, ils stockent l'énergie électrique sous forme électrochimique par des réactions d'oxydoréduction, ou d'intercalation d'ions spécifiques à la surface de l'électrode, c'est alors la pseudocapacité qui est définie. On retrouve les supercondensateurs électrochimiques dans les voitures hybrides dans lesquelles ils activent les batteries, ou encore dans les panneaux photovoltaïques. L'énergie électrique y est générée par conversion de l'énergie chimique puis est stockée par des condensateurs électrochimiques formées par des interfaces électrode/électrolyte.[3]

La capacité électrique d'un matériau est basée sur les propriétés de distribution de charge à l'interface électrode/électrolyte. Une grande surface accessible est obligatoire pour avoir un supercondensateur efficace. Ainsi de nombreux supercondensateurs sont constitués à partir de matériaux carbonés[27], de polymères conducteurs [28] ou de NPs d'oxydes métalliques. Rolison *et al.* comparent les pseudocapacités de différents matériaux à base de carbones, polymères conducteurs, oxydes de métaux et RuO_2 (*Figure 5*) Il est évident qu'aucun matériau n'atteint les performances de RuO_2, dont la pseudocapacité maximale reportée est de 1200 $F.g^{-1}$.[28]

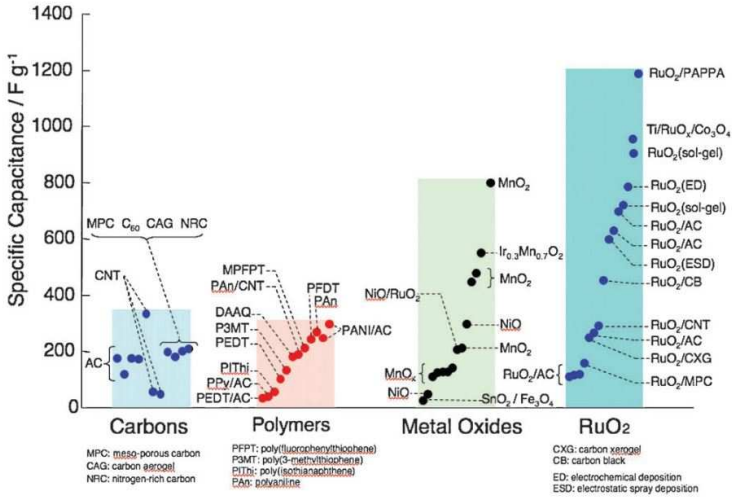


Figure 6 : Comparaison des pseudocapacités reportées dans la littérature pour différents matériaux[28]

Par ailleurs, il est montré que RuO_2 contenant 10 % d'eau présente d'excellentes performances en tant que supercondensateur, avec une capacité de charge de 1000 $F.g^{-1}$. [29,30] Le mécanisme de charge de l'électrode de RuO_2 est couplé à un procédé de transfert d'électron-proton.[31,32] Quand RuO_2 hydratée est en contact avec l'eau, il y a un échange avec la surface. Cet échange est décrit par la réaction suivante, réaction réversible :

$$RuO_x(OH)_y + \delta H^+ + \delta e^- \rightleftharpoons RuO_{x-\delta}(OH)_{y+\delta}$$

Au cours de cette réaction Ru^{4+} est réduit en Ru^{3+} pendant que O^{2-} se protone. La réaction peut s'écrire de cette manière :

$$Ru^{IV}\text{-}O^{2-} + H^+ + e^- \rightleftharpoons Ru^{III}\text{-}OH^-$$

Ainsi, ce qu'on appelle abusivement « eau de structure, ou hydratation », représente les groupements hydroxyl et permet la conduction des protons. Le « bulk », c'est-à-dire la structure rutile assure celle des électrons.[33] Après des recuits à différentes températures de l'oxyde de Ruthénium, une évaluation des taux d'hydratation et une mesure de la pseudocapacité du matériau sont réalisés. Les résultats sont présentés dans le *Tableau 1.*

Tableau 1 : Mesure des pseudocapacités mis en corrélation avec le taux d'hydratation des structures.[33]

annealing temperature (°C)	$RuO_2 \cdot xH_2O$ x mole %H_2O ± 7%	pseudocapacitance (F/g) ± 4.8%
25	2.11	505
100	0.84	740
150	0.58	850
169	0.48	735
200	0.35	365
300	0.14	250
400	0.02	125

L'ensemble de ces mesures met en évidence que le taux d'hydratation a un rôle essentiel quant aux propriétés de supercondensateur de RuO_2 et qu'il existe un optimum. $RuO_2 \bullet 0{,}5H_2O$

a une pseudocapacité de 850 $F.g^{-1}$, en revanche RuO_2 anhydre a une pseudocapacité de 125 $F.g^{-1}$. En partant de RuO_2 hydraté et amorphe, le taux d'hydratation peut être contrôlé par la température de recuit. Plus cette température est élevée plus le taux d'hydratation est faible. Quand le taux d'hydratation diminue, la conductivité protonique diminue, mais la conductivité électronique augmente.[34] Une bonne pseudocapacité est le résultat du meilleur compromis entre conductivité électronique et protonique. (*Figure 7*)

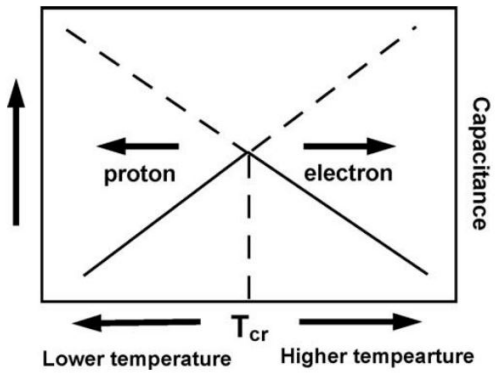


Figure 7 : Schéma liant la température de recuit de RuO_2 avec la pseudocapacité[34]

Sugimoto *et al.* ont montré que les structures nanométriques permettaient d'augmenter la pseudocapacité de RuO_2. Ils ont notamment synthétisé des NPs dont la pseudocapacité est de 1300 $F.g^{-1}$.[35] Afin de moduler les valeurs de pseudocapacité il est possible de changer le taux d'hydratation, la forme et aussi la composition par du dopage.[36] Afin de diminuer le coût du matériau et d'augmenter la surface de contact, il est aussi possible de déposer les NPs de RuO_2, notamment sur de la silice isolante.[37,38]

Finalement RuO_2 est donc un excellent matériau pour la fabrication d'électrodes à des fins de stockage d'énergie. Il combine de nombreuses propriétés très attrayantes : sa très haute pseudocapacité, mais aussi une haute conductivité électronique (1 $S.cm^{-1}$)[39] une conductivité de protons comparable à celle du Nafion (1 $mS.cm^{-1}$) [40] et une haute stabilité chimique.[41] Ces arguments en font aussi un matériau de pointe pour le développement des nanotechnologies.

c. Nanotechnologies

RuO_2 appartient aux oxydes de métaux de transition conducteurs métalliques, avec une résistivité électrique de 35 ± 0,5 µΩ.cm, ce qui est seulement deux fois supérieur au Ru métallique où la résistivité est d'environ 16 µΩ.cm[42] A titre d'exemple, la résistivité du Cu est de 17 x 10^{-9} Ω.m et celle du verre est de 10^{17} Ω.m. De plus, le Ru comme les autres métaux du groupe du Pt, est résistant aux attaques chimiques et notamment à O_2 et donc à la corrosion. Ru n'est oxydé qu'à partir de 700 K à pression ambiante. Quand Ru est exposé à l'air pendant plusieurs jours à température ambiante ou jusqu'à 473 K, il y a passivation de Ru par une fine couche, stable, de RuO_2 de 4 à 8 Å d'épaisseur. [43]

Une faible résistivité est essentielle pour les applications précédemment décrites d'électrocatalyseur ou de condensateur, mais aussi pour les contacts électriques dans les

applications micro-électroniques. Des films de RuO_2 ultrafins ont de nombreuses applications à grande échelle dans les circuits intégrés du fait de sa faible résistivité, sa bonne stabilité thermique, et sa haute résistance à la corrosion.[42]

RuO_2 possède de nombreuses propriétés excellentes. Il est un atout majeur pour l'industrie dans différents domaines. Afin d'en contrôler et d'en moduler les propriétés, les méthodes et paramètres de synthèse ont un rôle majeur

2. Voies de synthèse de RuO_2

De nombreuses méthodes de synthèse ont été développées afin d'optimiser l'utilisation de RuO_2 et ses propriétés. Il a été mis en évidence que l'optimisation des propriétés du RuO_2, catalytiques et électrochimiques, se fonde notamment sur le développement d'une grande surface accessible. Dans ce but, plusieurs synthèses sont possibles : celles de films à la surface d'électrodes, ou celles de NPs utilisées sous leur forme native ou/et déposées sur un support. Pour les NPs - supportées ou non - les méthodes de synthèses sont similaires, le dépôt consiste plutôt en une mise en forme.

Pour les synthèses de RuO_2 ils distinguent plusieurs types d'approche, une physique, une électrochimique, et enfin, une chimique. Ces approches vont être présentées dans ce qui suit, ainsi que l'influence qu'elles peuvent avoir sur la morphologie et la taille des systèmes synthétisés.

a. Approches physiques et électrochimiques

Par ce type d'approches, il est possible de synthétiser notamment des films à la surface d'électrodes, très recherchés pour les applications en tant qu'électrocatalyseurs ou et supercondensateurs. Il est ici essentiel d'obtenir des films de faible résistivité présentant une bonne adhérence au substrat.

L'équipe de Lodi *et al.* a été l'une des premières à décrire le dépôt par pyrolyse de RuO_2 sur divers substrats.[44,45] Une solution de $RuCl_3$ dans de l'isopropanol est déposée par évaporation sur un substrat puis chauffée 30 min à 120 °C. Les films sont ensuite pyrolisés entre 600 et 800 °C sous air. L'épaisseur finale est comprise entre 1 et 3 µm. Cette technique pionnière permet d'obtenir des films de bonne homogénéité microscopique et de faible résistivité électrique (10^{-3} – 10^{-4} Ω.cm), mais dont l'adhésion dépend beaucoup de la rugosité du substrat. Par exemple, l'adhésion est très faible sur des plaques de Ti dès 500 °C. En revanche les substrats de Silicium et de borosilicates semblent être de bons candidats, ce même à des températures plus élevées.

Afin de diminuer l'épaisseur du film, en 1985, Green *et al.* ont été les premiers à décrire la formation de films de RuO_2 sur des surfaces de Silicium par dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition)[46]. Cette méthode de dépôt utilise la sublimation de précurseurs. L'ensemble du système doit donc être placé à une température supérieure à celle de sublimation de la source, mais inférieure à celle de leur décomposition. Trois différents précurseurs de Ruthénium ont été utilisés : le Ruthénium acetylacetonate ($Ru(C_5H_7O_2)_3$), le

ruthénocène ($Ru(C_5H_5)_2$) et dodécarbonyle de triruthénium ($Ru_3(CO)_{12}$). Dans le cas de ces précurseurs, l'ensemble du système est placé à une température comprise entre 300 °C et 800 °C. Une fois les précurseurs sublimés, un débit précis d'O_2 est appliqué pour permettre leur oxydation, suivi d'une descente en température qui permet le dépôt d'un film d'oxyde de Ruthénium à la surface du silicium. Malgré ce flux d'O_2, en dessous de 575 °C, il y a toujours présence d'une phase de Ru métallique en contact avec le support, quel que soit le substrat et les précurseurs. De plus, les films sont friables et non stabilisés sur le substrat. Les films obtenus à partir du précurseur carbonylé possèdent la plus grande proportion du Ru^0 (plus de 85%) quelques soient les conditions utilisées. À partir de 600 °C, les films formés par les deux autres précurseurs semblent avoir une bonne adhésion au substrat de Si. Ils sont composés de grains de taille comprise entre 10 et 50 nm pour $Ru(C_5H_7O_2)_3$ et de larges grains d'environ 500 nm avec le précurseur $Ru(C_5H_5)_2$. Par cette méthode de synthèse, les films possèdent une résistivité assez élevée comprise entre 90 et 645 µΩ.cm.

Pour diminuer cette résistivité et augmenter l'adhésion du film de RuO_2, Desu *et al.* reprennent les travaux de Green.[47] À partir du précurseur $Ru(C_5H_5)_2$ et à 550 °C, en utilisant la technique de MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), ils obtiennent un film RuO_2 sans présence de Ru métallique avec une bonne adhésion sur un support de Silicium. Les grains mesurent moins de 0,5 µm de diamètre et la résistivité n'est plus que de 60 µΩ.cm. En utilisant des précurseurs plus complexes, tels que le $(C_{11}H_{19}O_2)_2(C_8H_{12})Ru$[48] ou encore ceux synthétisés par Carty *et al.*[49] (*Figure 8*), il est possible d'abaisser encore la température des dépôts à 450°C, et d'obtenir des textures différentes comme des nano-batônnets (*Figure* 9). La résistivité diminue, elle est comprise entre 14 et 25 µΩ.cm en fonction de l'épaisseur du film.

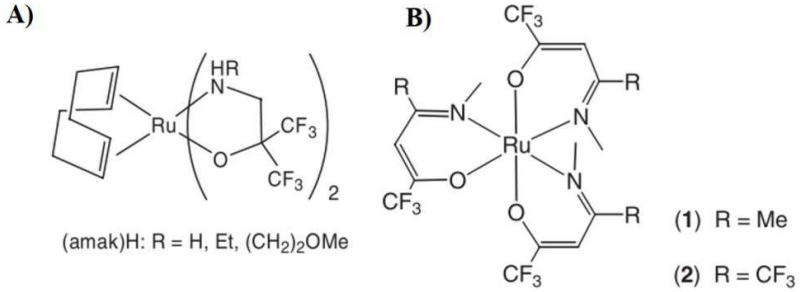


Figure 8 : Précurseurs de Ruthénium utilisés par Carty et al. A) [(COD)Ru-(amak)$_2$] B) mer-[Ru(keim)$_3$] [48]

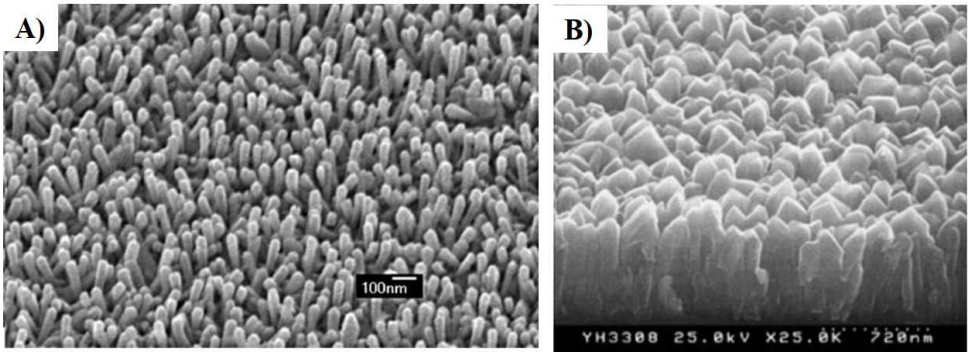


Figure 9: Clichés MEB: A) Nano-batônnets de RuO_2 sur du Si (100)[48] B) Nanobatônnets de RuO_2.[49]

Le passage d'une technique de dépôts traditionnelle à une technique innovante tel que le dépôt par couche atomique successive (ALD, Atomic Layer deposition[50]) permet aussi une diminution de la température de calcination. Cette technique alterne les injections brèves de précurseurs et de gaz réactif, ainsi la réaction a lieu à la surface même du substrat. Min *et al.* ont synthétisé des nanostructures de RuO_2 à partir de 375 °C à partir du précurseur Ru(octane-2.4-dionate)$_3$.[51] L'avantage de cette méthode consiste majoritairement en l'épaisseur des films obtenus de 6 nm. Cependant, la résistivité de ces dépôts n'est pas reportée.

Une autre technique souvent utilisée est le dépôt par spray électrostatique en appliquant une tension comprise entre 0 et 40 kV.[52,53] À partir du précurseur de chlorure de Ruthénium, $RuCl_3.xH_2O$, dans un mélange de butylcarbitol et d'éthanol, il est possible d'obtenir un film de NPs de RuO_2 à 200 °C déposé sur un support Pt/Si. Cette technique utilise un aérosol de précurseurs comme réactif. La synthèse se fait ainsi en une étape à des températures basses et permet un contrôle facile de la composition et de la morphologie du film. Celui-ci est ainsi dense et lisse, et d'une épaisseur de 0,35 µm. Le dépôt se fait à 200 °C, le film est ensuite recuit à des températures comprises en 200 et 400 °C. Il se forme un film cristallin de RuO_2 dès les plus basses températures de recuit, c'est-à-dire 200 °C, d'après les diffractogrammes RX. (*Figure* 10 *B*) Ces films montrent une relativement bonne pseudocapacité de 650 F.g^{-1}.

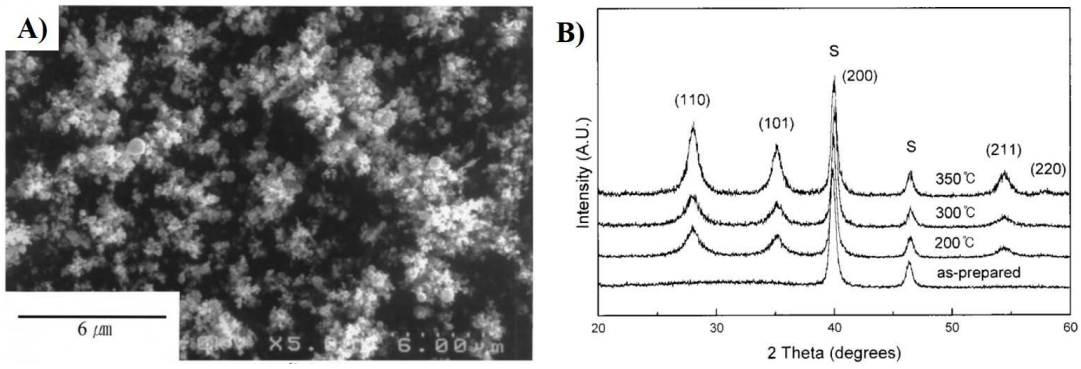


Figure 10 : A) Clichés MEB du film de RuO_2 déposé par spray électrostatique sur un support Pt/Si ; B) Comparaison des diffractogrammes par rayons X des dépôts de RuO_2 déposé par spray électrostatique sur le support Pt/Si à différentes températures de recuit. [52,53]

D'autres techniques utilisent des instruments encore plus élaborés ; le dépôt peut se faire par l'intermédiaire d'impulsions magnétiques[54,55] ou encore impulsions lasers.[56,57] Les films obtenus par ces dernières techniques sont généralement d'épaisseurs comprises entre 0,5 et 8,0 nm, pour des températures dépôts variant entre 50 et 450 °C. Les études de résistivité n'ont pas été menées à chaque fois. Dans les cas reportés, elles sont relativement élevées et comprises entre 80 et 250 µΩ.cm. Par ailleurs, l'équipe d'Hiratani *et al.* a mis en évidence qu'à partir de 700 °C, le film tend à craquer et se dégrader.[57]

Afin de synthétiser des films homogènes à la surface d'électrodes, il est aussi possible d'utiliser la voie de l'électrosynthèse. C'est le principe développé à la fin des années 1990 par Zhitomirsky *et al.*[58][59] L'électrosynthèse d'un film de RuO_2 se fait par un électro-dépôt dit cathodique avec une contre-électrode de Platine. Un substrat, la cathode, est plongé dans une solution à 5.10^{-3} mol.L^{-1} de $RuCl_3.xH_2O$ avec une densité de courant appliquée comprise entre 10 et 70 mA.cm^{-2}. Les substrats étudiés sont à base de Ni, Ti, Pt ou Si. Le dépôt est séché à température ambiante, puis subit des recuits à des températures comprises entre 200 et 600 °C. A partir de 500 °C, il y a formation d'une phase cristalline de RuO_2, pour laquelle une augmentation de la taille des cristallites est observée. (*Figure 11*)

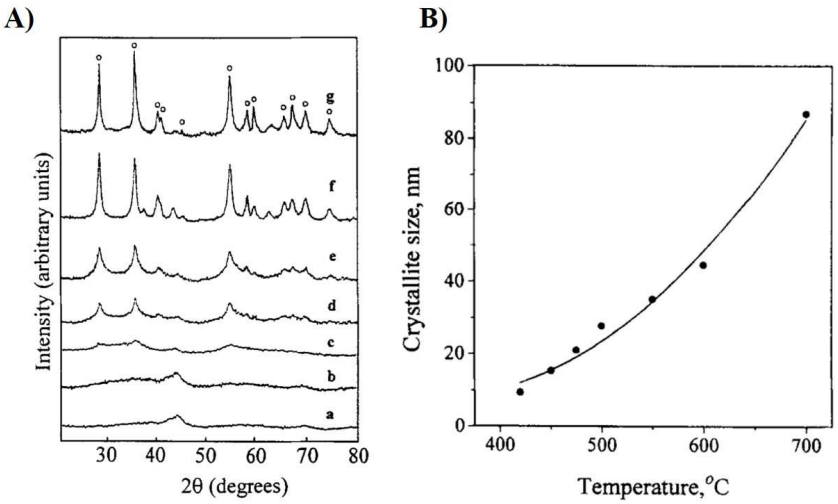


Figure 11 : A) Diffractogrammes RX des films de RuO_2 obtenus pas dépôts cathodiques à différentes températures de recuit (a) sans recuit (b) 100 (c) 200 (d) 300 (e) 400 (f) 500 (g) 600 °C. Les pics indexés par des cercles correspondent aux pics de diffraction de la phase rutile RuO_2 B) Courbe de la taille des cristallites de RuO_2 en fonction de la température de recuit.[58]

Les films formés sont lisses et adhérents sur le support (Pt, Ti et Si). Un dépôt en multicouches est effectué afin d'éviter la fissuration du film pendant le séchage. Celui-ci ne peut être évité pour des films dont l'épaisseur dépasse 0,3 µm. On notera qu'aucune mesure de résistivité n'est reportée.

Une méthode électrochimique plus douce a été développée par Hu et *al.*[60], avec le même précurseur $RuCl_3.xH_2O$ en se plaçant à un pH constant de 4, équilibré par l'ajout d'une solution de HCl. L'oxyde peut recouvrir un substrat de Titane par voltamétrie cyclique à 50 °C

entre -200 et 1000 mV à une vitesse de 50 $mV.s^{-1}$. Il est montré que, par cette méthode de dépôt, que RuO_2 est réparti de manière homogène à la surface du film, avec une haute rugosité, mais une capacité spécifique très faible de 101,4 $F.g^{-1}$.

La synthèse de films de RuO_2 est particulièrement utilisée pour l'électrocatalyse notamment. Comme il a été évoqué précédemment, RuO_2 est aussi utilisé pour la catalyse où l'optimisation de la surface spécifique, le contrôle de l'hydratation et de la taille des systèmes sont aussi recherchés. Ainsi la synthèse de NPs et leur dépôt sur support a été grandement explorée.

b. Approches chimiques

L'utilisation de NPs peut se faire de différentes manières. Elles peuvent être utilisées seules ou supportées. Cependant pour diminuer le coût de synthèse et pour optimiser leur dispersion, elles sont majoritairement déposées sur un support. Ce dépôt peut avoir lieu post-synthèse avec un protocole en deux étapes : une première étape de synthèse des NPs et une seconde de dépôt sur support. Les synthèses peuvent aussi se faire en une étape, dite synthèse « one-pot ». Dans ce cas, la synthèse des NPs et le dépôt se font en même temps. Dans les deux cas, les voies de synthèses sont similaires, seule la mise en forme diffère. Dans la suite de cette partie, nous ne ferons pas de distinctions entre les deux méthodes, seules les différentes méthodes de synthèses de NPs de RuO_2 seront évoquées.

De nombreuses méthodes ont été développées, quelques exemples seront présentés dans cette partie. Une des premières est la décomposition thermique, une méthode pionnière et conventionnelle. D'autres méthodes ont suivi comme la méthode polyol, ou par co-précipitation des précurseurs sous l'effet de base. Enfin des voies passant par des intermédiaires colloïdaux comme la voie sol-gel ou hydrothermale sont de plus en plus utilisés. L'ensemble de ces types de synthèses a été appliqué à la synthèse RuO_2 et est développé dans la partie suivante.

i. Décomposition thermique

Une des méthodes conventionnelles pour la préparation de catalyseurs hétérogènes, est la méthode d'imprégnation puis de décomposition thermique. Un support est mis dans une solution de précurseur puis calciné.[3]

L'équipe de Fan *et al.* a synthétisé des nanotubes creux par décomposition thermique. Une solution de $Ru_3(CO)_{12}$ dans l'hexane dans laquelle est immergée une matrice AAO (Anodized Aluminum Oxide), subit un traitement thermique à 600 °C puis un lavage dans bain de soude afin d'éliminer le gabarit. Ces étapes permettent ainsi la destruction de la matrice pour aboutir à la formation de nanotubes creux de RuO_2 (15-25 nm de large pour 200 à 3000 nm de long)[61] (*Figure 12*)

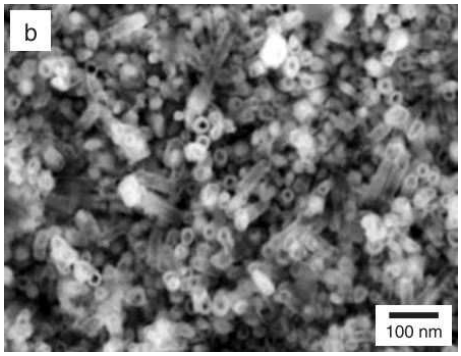


Figure 12 : Nanotubes de RuO_2 synthétisés par décomposition thermique de $Ru_3(CO)_{12}$.[61]

Cette méthode peut aussi utiliser des solvants aqueux telle qu'une solution aqueuse de $Ru(NO)(NO_3)_3.xH_2O$ mis en présence du support à température ambiante pendant 2 h suivi d'un séchage à 120 °C pendant une nuit et enfin sous flux d'air pendant 2 h à 400 °C.[15] Cette méthode d'imprégnation permet d'obtenir des NPs de taille comprise entre 6 et 7,6 nm, bien dispersées à la surface du support, quel qu'il soit (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, SnO_2 ou MgO). Ces catalyseurs sont particulièrement efficaces pour l'oxydation du méthanol.

Cette méthode est simple mais la taille, la cristallinité et la morphologie sont difficiles à contrôler. D'autres méthodes plus adaptées à la synthèse de NPs sont développées ci-dessous.

ii. Méthode polyol M/MO_x

Une des premières utilisations de la méthode de synthèse dite méthode « polyol » a été reportée en 1989 par Fievet, Lagier et Figlarz. [62] La méthode « polyol » est principalement utilisée pour la synthèse de particules métalliques (Re, Ru, Rh, Au..) ou multimétalliques (FeNi, Co_xCu_{1-x}, FeCoNi…), le polyol jouant notamment le rôle de réducteur.[63,64] Ensuite la méthode « polyol » a été adaptée à la synthèse de NPs d'oxydes métalliques, tels que CeO_2, MnO_x et Cu_2O.[65]

Par exemple, pour synthétiser RuO_2, l'équipe de Sugimoto *et al.* mélange de l'acide citrique anhydre, de l'éthylène glycol, du méthanol et du $RuCl_3.xH_2O$ en ratio 6 :24 :84 :1. La solution est agitée à 60 °C puis chauffée à 130 °C jusqu'à l'obtention d'une résine. Elle sera ensuite pyrolisée à 350 °C et calcinée à 400 °C. Les NPs de RuO_2 ainsi obtenues ont une taille comprise entre 9 et 12 nm, estimée par diffraction des RX[66] (*Figure 13*)

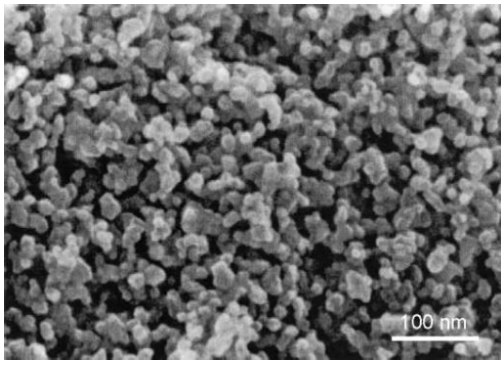


Figure 13 : Clichés MEB de NPs de RuO_2 synthétisées par la méthode « polyol ».[66]

Par une méthode adaptée de la méthode « polyol », il est possible de synthétiser *in situ* des NPs de RuO_2 à la surface de nanotube de Carbone (CNT).[67] Au cours de cette synthèse, assistée par micro-onde, une solution de $RuCl_3.xH_2O$ et d'acétate de sodium est ajoutée à une dispersion de nanotubes de Carbone dans de l'ethylène glycol. Une petite quantité d'eau est ajoutée afin de permettre l'hydrolyse des précurseurs de Ruthénium. Le mélange est chauffé par micro-onde à 200°C pendant 10 min, puis rapidement refroidi. Le solide est ensuite filtré et lavé à l'éthanol, et enfin séché à 70 °C. Contrairement aux synthèses de particules métalliques dans lesquelles le polyol joue le rôle de réducteur, il joue ici un rôle d'agent chélatant. Il y a ainsi obtention de NPs bien dispersées, de taille d'environ 2 nm à la surface des nanotubes de Carbone. Par ailleurs, même avec un taux de dépôt de 70 % en masse de RuO_2/CNT, aucun frittage n'est observé. La capacité spécifique de ce matériau est de 450 $F.g^{-1}$, cette relativement forte valeur est expliquée par une bonne dispersion des NPs à la surface des nanotubes de Carbone. La présence de Ruthénium métallique n'est pas mentionnée. (*Figure* 14)

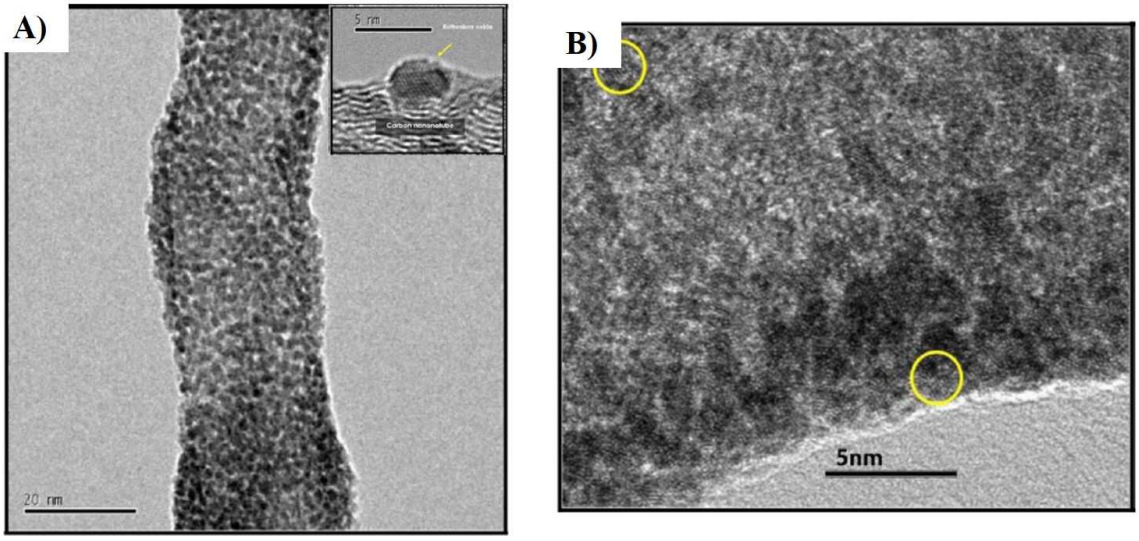


Figure 14 : Clichés HR-MET de RuO_2/CNT à 70 % en masse de RuO_2 synthétisés par une méthode « polyol » adaptée[67]Le cercle jaune défini une NPs de RuO_2.

Cette méthode de synthèse est efficace car elle permet le contrôle de la taille et de la morphologie des NPs. Cependant de nombreux additifs sont utilisés. Une autre des voies les plus utilisées pour synthétiser des oxydes métalliques et la voie dite de précipitation ou co-précipitation.

iii. Co-précipitation d'un hydroxyde sous l'effet d'une base

La méthode de co-précipitation d'un hydroxyde sous l'effet d'une base forme un précipité intermédiaire qui, traité thermique, permet d'obtenir des NPs.

L'équipe de Music *et al.* a développé une méthode de synthèse de NPs de RuO_2 par précipitation en solvant organique.[68] Dans une solution alcoolique de $RuNO(NO_3)_3$, on ajoute du TMAH (tetramethylammonium hydroxide) avant un traitement thermique à 90 °C afin de

former un précipité. Après lavage, les échantillons sont mis en présence de l'oxydant H_2O_2 puis traités thermiquement sous air entre 400 et 800 °C. Ce protocole permet l'obtention de NPs de RuO_2 de taille comprise entre 12 et 45 nm. À partir des diffractogrammes de RX, les auteurs mettent en évidence que, sans H_2O_2 il y a plus de Ru (0,4 %) qu'en présence de H_2O_2 (0,02 %), démontrant ainsi que l'utilisation d'un oxydant est nécessaire[68]

Il est aussi possible de former des NPs hydratées de RuO_2, à partir du précipité $Ru(OH)_3$ en solvant aqueux. Duvigneaud *et al.* font précipiter $Ru(OH)_3$ par ajout d'ammoniac à une solution aqueuse de $RuCl_3.xH_2O$ jusqu'à un pH 8. Le précipité obtenu est séché à 60 °C sous air. Des NPs de RuO_2 de surface spécifique 70 $m^2.g^{-1}$ sont obtenues dès 150 °C.[69] Une alternative est d'utiliser une solution aqueuse de $RuCl_3.xH_2O$ mise en présence de soude afin de former un précipité $Ru(OH)_3$ qui est ensuite filtré, lavé et recuit sous air à 150 °C.[70] D'un point de vue électrochimique, les meilleures pseudocapacités sont obtenues pour des températures de recuit comprises entre 150 et 300 °C, permettant un optimum de conduction électronique et protonique. Ainsi la meilleure pseudocapacité obtenue est de 720 $F.g^{-1}$.

Par cette voie de synthèse, d'autres morphologies sont possibles. Par exemple la synthèse de nanobatônnets peut se faire en milieu aqueux.[71] $Ru(OH)_3$ est précipité par addition de soude dans une solution de $RuCl_3.xH_2O$. Après lavage du précipité, les nanotubes de Carbone sont ajoutés et mis sous agitation pendant 48h. Le solide, séché à 100 °C, est ensuite oxydé par une solution concentrée de H_2O_2. Le matériau est ensuite calciné à 450 °C. Un traitement thermique à 700 °C permet ensuite de supprimer la matrice carbonée. Les nanobatônnets obtenus sont très cristallins, ils mesurent entre 5 et 20 nm de large et 50 et 200 nm de long. Nous reviendrons sur cet exemple dans la partie suivante.

Pour l'étude de l'oxydation du CO, l'équipe de Shi *et al.* en 2005 synthétise des NPs de RuO_2 supportée par une silice mésoporeuse[72]. Cette dernière est mise en présence d'une solution éthanoïque de $RuCl_3.xH_2O$. Après évaporation de l'éthanol, un flux d'ammoniac permet la formation de $Ru(OH)_3$ à la surface de la silice, suivi d'une calcination à 350 °C pendant 5 h afin d'obtenir des NPs d'oxyde dispersées sur la silice. La surface spécifique BET de ce matériau est de 73,4 m^2/g. Le RuO_2 forme des nanobatônnets au sein de la silice mésoporeuse, de 6 à 7 nm de diamètre. Ce catalyseur possède une bonne activité pour l'oxydation du CO en CO_2 à faible température. L'oxydation du CO est complète avant 165 °C.

Pouvoir varier les morphologies obtenues est un grand avantage, cependant la voie par précipitation en milieu basique nécessite toujours une étape de calcination, ce qui engendre souvent des NPs relativement cristallines et tailles relativement importantes. Des adaptations ont ainsi été proposées comme procéder à un traitement thermique dans le solvant, la voie sol-gel. La voie Sol-gel basse température utilise des températures généralement inférieures à 100 °C et ne nécessite pas d'autoclave[73]. En revanche à plus haute température et sous pression autogène, les synthèses nécessitent des autoclaves : ce sont les voies solvo- et hydrothermales.

iv. Synthèse par procédé sol-gel

Un des exemples de la synthèse solvothermale pour RuO_2 est celui décrit par Lin *et al.*[74] À partir de $RuCl_3.xH_2O$ en présence de stearate de sodium le complexe de stearate de Ruthénium est formé. Ce nouveau précurseur, ainsi que l'oleyamine, sont dissous dans du toluène. Une solution aqueuse de tert-butylamine est ajoutée et l'ensemble, mis en autoclave à 180 °C. Les NPs sont précipitées par ajout de méthanol puis centrifugées. Les NPs ainsi formées sont facilement dispersables dans des solvants organiques de différentes polarités. Moyennant un échange de ligands, elles peuvent être facilement immobilisées à la surface de différents substrats. Enfin, cette méthode permet un contrôle efficace de la morphologie et de la taille des NPs grâce à la modulation du temps de synthèse. (*Figure 15*) Des temps de synthèse plus longs fournissent des NPs plus petites et de formes sphériques.

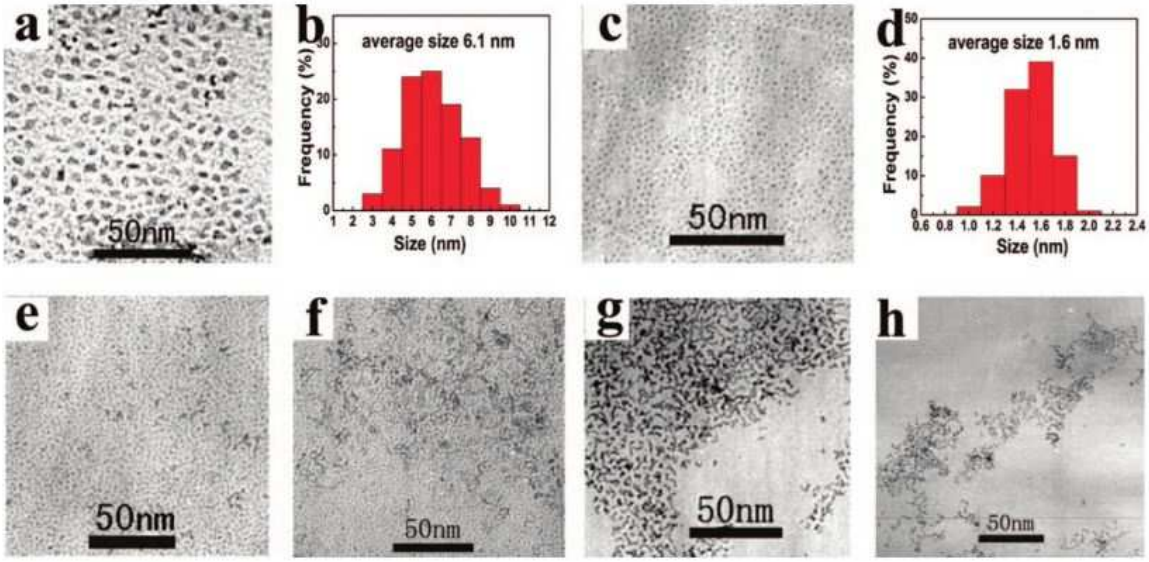


Figure 15 : Evolution de la forme et de la taille des NPs de RuO_2 formées par voie solvothermale (a) 2 h (b) distribution en taille de a (c) 3 h (d) distribution en taille de c (e) 4 h (f) 6 h (g) 10 h et (h) 18 h

En solvant aqueux, la méthode de synthèse est appelée voie hydrothermale. L'équipe de C.C. Hu a notamment développé une méthode de synthèse hydrothermale des NPs de RuO_2 en chauffant une solution aqueuse à 20 mM de $RuCl_3.xH_2O$ à 180 °C pendant 24 h en autoclave.[75] Les NPs obtenues sont lavées à l'eau jusqu'à obtenir un surnageant à un pH de 7. Elles sont relativement monodisperses et de tailles moyennes 2,4 nm, taille évaluée à partir des clichés TEM et HR-TEM. (*Figure 16*) Ces clichés mettent aussi en évidence une agglomération importante des NPs. (*Figure 16 A et B*) Les diffractogrammes des RX présentent trois pics très élargis qui correspondent aux pics les plus intenses de la phase rutile de RuO_2. Cet élargissement est facilement expliqué par la taille des NPs de l'ordre de 2-3 nm. (*Figure 16 C*)[76,77]

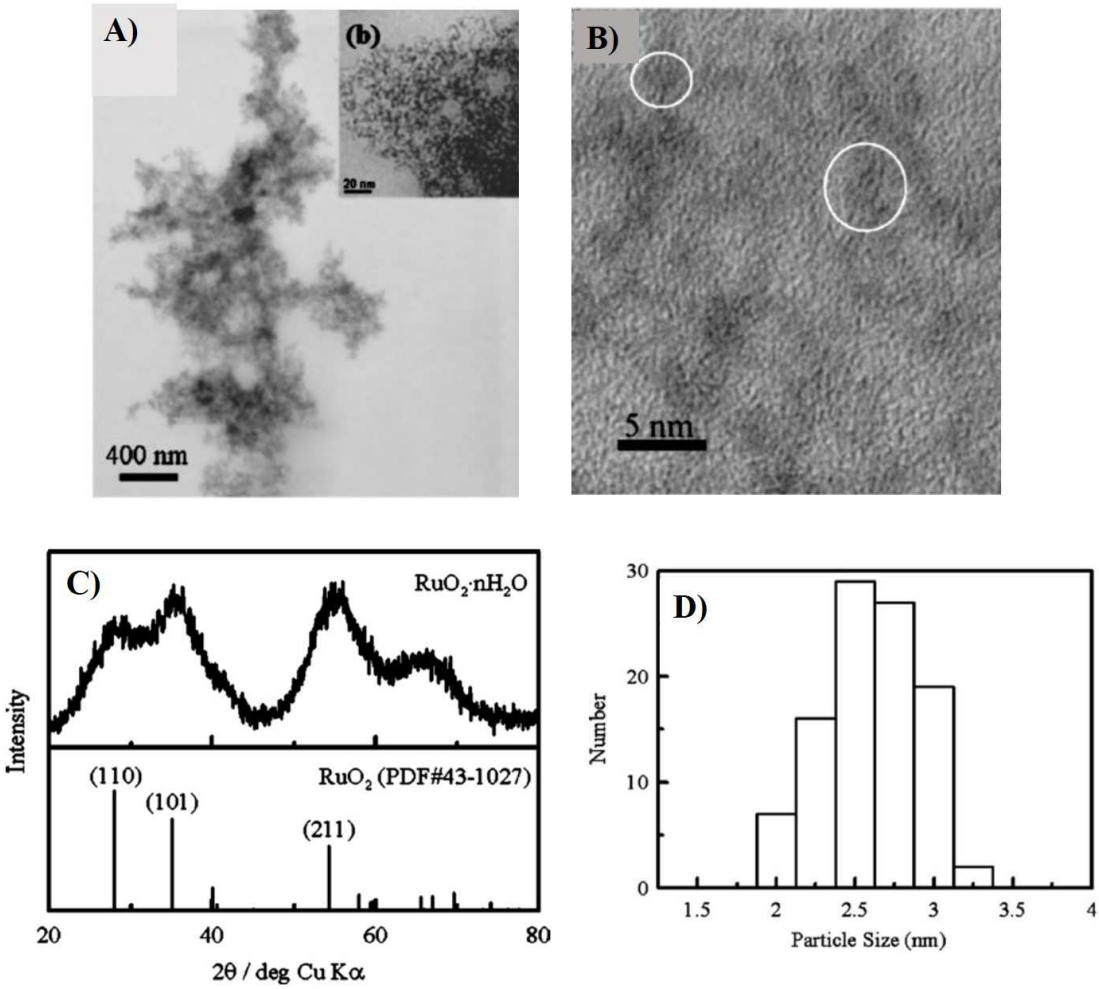


Figure 16: A) B) Cliché TEM des NPs de RuO_2 issues de la synthèse hydrothermale C) Diffractogrammes RX des NPs D) Distribution en taille des NPs [77]

Par une méthode de sol-gel à basse température, il est possible de former des NPs de RuO_2.[78] Le précurseur initial $RuCl_3.xH_2O$ est dissous dans de l'éthanol, puis ajouté à une solution éthanoïque d'éthylate de sodium afin de former le complexe d'alcoxyde de Ruthénium par un échange de ligands. Cet alcoxyde ($M(OR)_n$ avec M le métal au degré d'oxydation n et -OR le groupement alcoxy correspondant à un alcool déprotoné) sert de précurseur moléculaire à la polymérisation inorganique des méthodes sol-gel. Le système est placé à reflux sous atmosphère inerte à 78°C pendant 3 h. Finalement une solution éthanoïque d'ammoniac y est ajoutée (50 mmol) afin d'enclencher l'hydrolyse puis du H_2O_2 est ajouté. L'oxyde obtenu est lavé puis séché pendant 10 h à 90°C . Il y a ensuite deux traitements thermiques successifs, à 250 °C puis une calcination à 450 °C. Lorsque la quantité de NH_3 augmente, la taille des NPs diminue (*Figure 17 A*), mais elles sont toujours comprises entre 100 et 350 nm *(Figure 17 B)* et sont composées de Ru métallique visible via l'analyse des diffractogrammes RX.

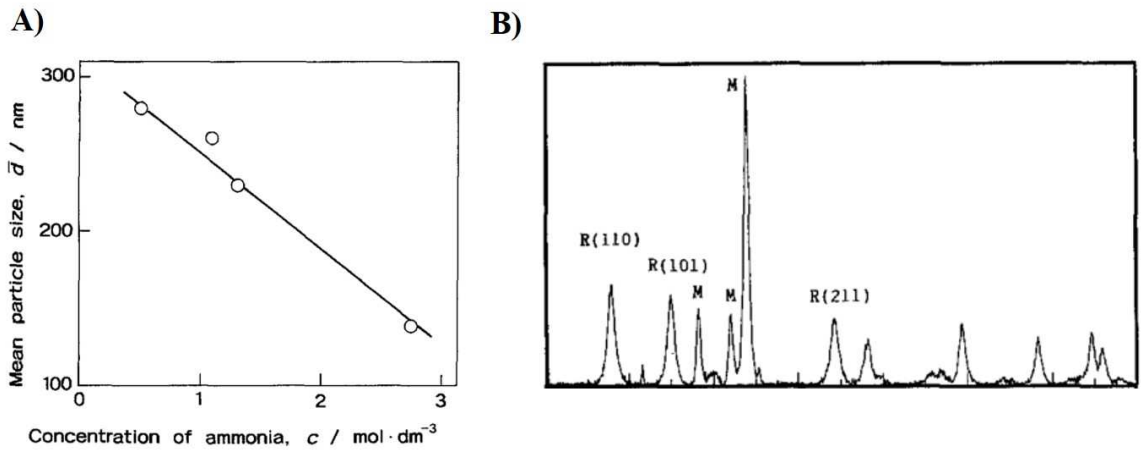


Figure 17 : A) Graphe représentant la taille des NPs de RuO_2 synthétisées par voie sol-gel basse température en fonction de la concentration en NH_3 introduite ; B) Diffractogramme RX des NPs les pics indéxés par un R : rutile et M : métallique. [78]

Une synthèse similaire a été reportée par Chang *et al.* qui dissolvent le précurseur $RuCl_3.xH_2O$ dans un mélange eau/méthanol afin de former le précurseur organométallique de Ruthénium.[30] Ce complexe précipite après l'ajout de soude dans le milieu, et il est récupéré et lavé. La poudre est remise en suspension dans une solution aqueuse de NH_3 puis agitée et chauffée par bain-marie à 60°C pendant 2h, ainsi une suspension colloïdale est formée, ce qui permet la synthèse de l'oxyde RuO_2 pur. Les NPs obtenues, de taille moyenne de 3 nm, sont déposées sur NPs de graphites afin d'être utilisées dans le domaine de l'électrochimie. (*Figure* 18)

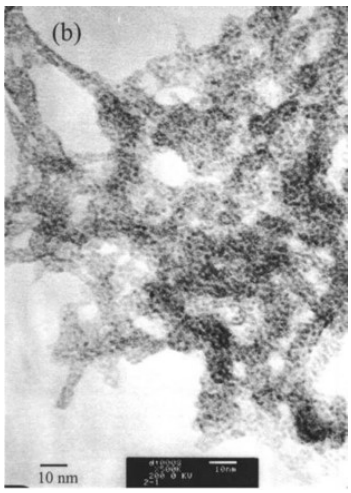


Figure 18: Clichés MET des NPs de RuO_2 synthétisées par voie sol-gel basse temperature. [30]

Il est possible d'utiliser la voie sol-gel pour synthétiser des nanoclusters de RuO_2 au sein de super-cages nanométriques de la zeolithe de type faujasite FAU [79,80] utilisé pour l'oxydation de molécules organiques comme le cyclohexane ou certains alcools. Les précurseurs de Ruthénium ($RuCl_3.xH_2O$ ou $Ru(NH_3)_6Cl_3$) sont ajoutés à un gel d'aluminosilicate puis laissés à vieillir pendant 2 jours avant de cristalliser à l'air à 90 °C pendant 15 h sous agitation. Il y a obtention de NPs de 1,3 ± 0,2 nm. (*Figure 19*) supportées par les cages de zéolithes-FAU. La

surface spécifique des matériaux obtenus n'est pas reportée. Une forte activité catalytique est observée pour l'oxydation du cyclohexane en présence de tert-butyl d'hydroperoxyde.[79] Ce catalyseur est aussi efficace pour l'oxydation d'alcool tel que l'alcool benzylique ou le 2-heptanol.[80]

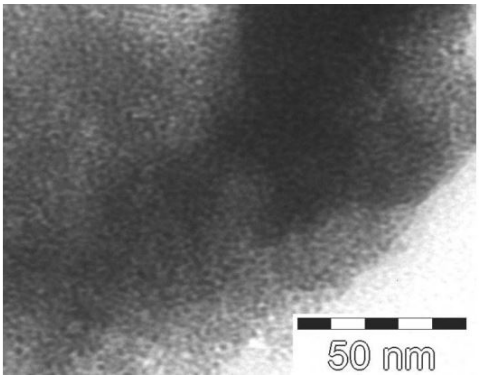


Figure 19: Image MET sur RuO_2 sur zéolithe synthétisé par voie sol-gel. [80]

Il est possible de contrôler la morphologie de RuO_2 par cette voie de synthèse. Beatrez *et al.* ont utilisé une membrane de polycarbonate, qu'ils ont imprégnée d'une solution éthanoïque de $RuCl_3.xH_2O$.[81] Le processus de gélification a été initié par une exposition de la matrice saturée à une vapeur d'oxyde de propylène. Le gel subit un recuit à 600 °C pendant 30 min, ce qui permet la formation de nanofils cristallins. Ce traitement thermique permet aussi la dégradation de la matrice RuO_2. Cependant des impuretés de Ru^0 sont mises en évidence par diffraction des RX. Les nanofils formés sont de longueurs 139 ± 19 nm avec un diamètre d'environ 25 nm, d'après l'analyse des clichés MET.

Des synthèses de NPs de RuO_2 par voie sol-gel aqueuse à basse température ont été développées notamment au sein du LCMCP par Sassoye *et al.*, avec pour objectif de minimiser l'utilisation d'additifs toxiques, de solvant polluant tout en obtenant de bons rendements de synthèses. Cette synthèse se fait par voie sol-gel, à basse température, 95 °C pendant 2h, à partir d'une solution aqueuse de $RuCl_3.xH_2O$ en présence d'un excès de H_2O_2.[82] Les suspensions colloïdales sont stables plusieurs mois. Les NPs obtenues sont d'environ 2 ± 0,2 nm et leur taille ne sont pas très sensibles au temps de synthèse. (*Figure* 20 *A et B*) La surface spécifique BET est globalement comprise entre 46 et 50 $m^2.g^{-1}$. Les NPs de RuO_2 sont déposées sur des substrats FTO (Fluorinated Tin Oxide) avec un traitement thermique de 1 h à 150 °C. La voltamétrie cyclique mesure ainsi une pseudocapacité de 240 $F.g^{-1}$. Il est aussi possible de déposer les NPs de RuO_2 sur un support de TiO_2 avec un traitement thermique entre 150 °C et 450 °C sous air ce qui permet l'oxydation totale du propane, développée en I.1. (*Figure 20 C*)[21] Cette synthèse a permis aussi des tests catalytiques pour la méthanation du CO_2, après dépôt des NPs sur des supports de TiO_2 de structure anatase, rutile et P25 (mélange anatase/rutile) et traitement thermique sous H_2. Les tests catalytiques montrent que l'activité la plus haute est observée avec le catalyseur P25-Ru. (*Figure 20 D*) [83]

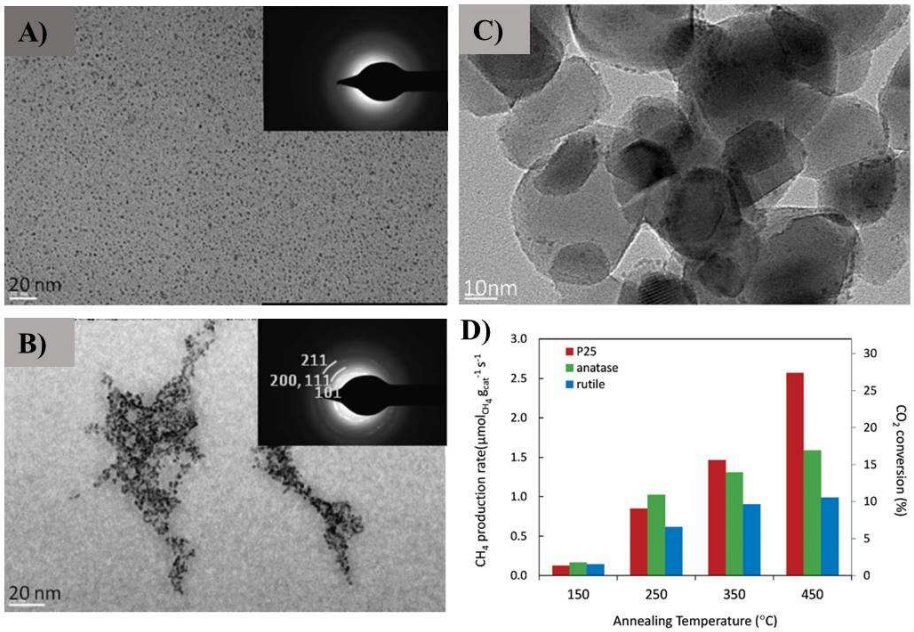


Figure 20 : Clichés MET des NPs de RuO_2 synthétisées par voie sol-gel aqueux à basse température pendant : A) 30 min B) 6 h [82]C) Déposées sur TiO_2 pour l'oxydation du propane [21]D) Influence de la température de recuit et du support de TiO_2 sur la catalyse de la méthanation du CO_2 par Ru. [83]

Il est intéressant de souligner que, parmi toutes les synthèses présentées, de nombreuses tailles différentes de NPs sont obtenues ainsi que de nombreuses morphologies. Il est donc nécessaire de comprendre l'obtention de ces différents types de NPs ainsi que d'étudier l'influence de la morphologie et de la taille sur les propriétés du RuO_2.

c. Influence de la taille et de la forme de la nanoparticule

Dans le domaine de l'électrochimique, la structure en nanotubes est très recherchée. En effet des nanotubes à la surface des électrodes permet d'augmenter la pénétration de l'électrolyte et donc de faciliter l'échange et la diffusion des protons et de la conductivité métallique, ce qui augmente la performance capacitive du matériau.[76] (*Figure 21*)

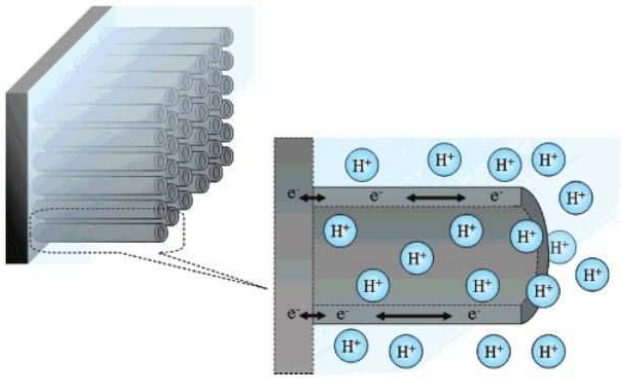


Figure 21: Schéma de l'organisation des nanotubes sur électrodes pour la nouvelle génération de supercapaciteur.[84]

De nombreuses équipes ont synthétisées des nanotubes creux de $RuO_2.xH_2O$. Fan *et al.,* par une méthode de précipitation puis décomposition thermique décrite précédemment, obtiennent des nanotubes de 15 à 25 nm de large et de 200 à 3000 nm de long.[61] L'équipe de Chang a aussi développé une méthode synthèse de ces nanotubes. Il mélange des NPs de RuO_2, synthétisées par voie hydrothermale, avec du polyvinylidene difluorine. La suspension est ensuite déposée sur une matrice organique en plus de son substrat de Titane.[84] Ainsi il est obtenu des nanotubes de 40 ± 5 nm d'épaisseur et 200 ± 20 nm de diamètre. (*Figure 22)*

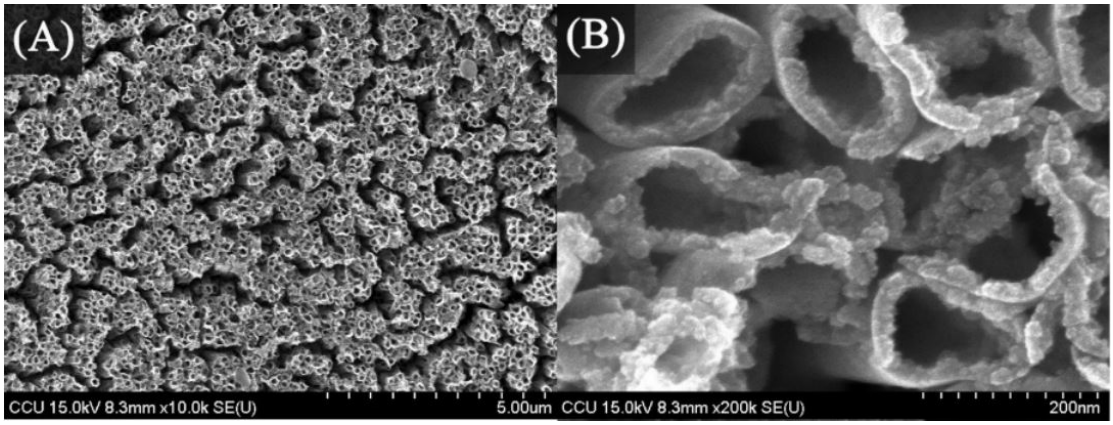


Figure 22: A) B) Images MEB des nanotubes de RuO_2 déposés sur le électrodes de titane, vue de dessus.[84]

Dans le domaine de l'électronique et des nanotechnologies, les nanobatônnets ou nanofils sont très souvent utilisés.[85] La préparation des nanotubes est généralement considérée comme plus difficile. Les nanotubes obtenus en milieux aqueux mesurent de 5 à 20 nm de large et de 50 à 200 nm de long.[71] (*Figure 23 A*) Ceux obtenus par CVD sur un support Si ressemblent à un obélisque avec 4 long cotés et une pointe en leur sommet, ils ont une épaisseur comprise entre 30 et 110 nm.[48] (*Figure 23 B*)

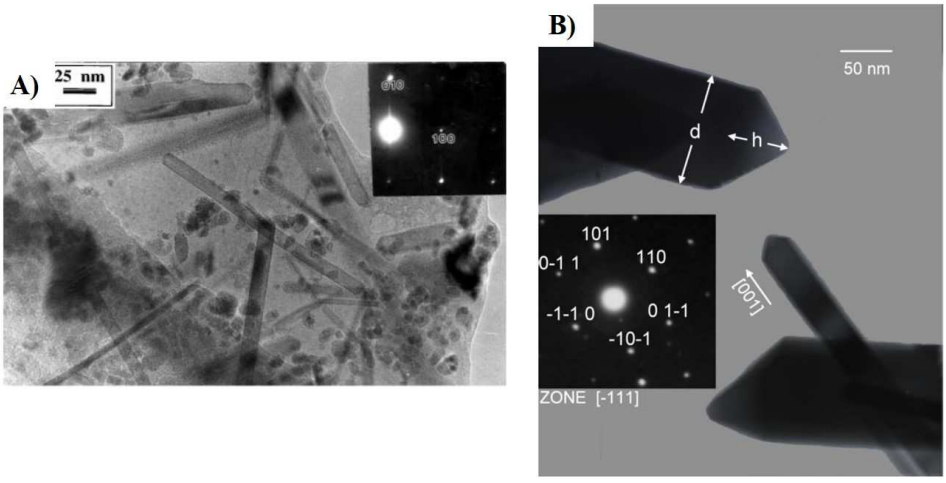


Figure 23: A) image MET des nanobatônnets de RuO_2 synthétisées par (co-) précipitation[71] B) Image MET à champ clair de trois nanobatônnets de RuO_2 synthétisées par CVD[48] Les insertions sont les images de diffraction électronique des nanobatônnets.

Les nanofils, hautement anisotropes, de RuO_2 peuvent être synthétisés par une méthode d'évaporation thermique sur Si en présence de NPs d'or comme catalyseur. Leur taille (épaisseur et longueur) est contrôlée par le temps de synthèse.[86] L'épaisseur varie de 30 à 115 nm et la longueur de 0,5 à 8 µm.

L'ensemble des différentes morphologies/tailles a été étudié et comparé par Korotcov *et al.*[87] Grâce à une technique par CVD, il fait pousser des nanostructures diverses de RuO_2 à partir du bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) (1,5-cyclooctadiene), sur un substrat de $LiNoO_3$ (100). Les différentes nanostructures sont présentées en *Figure 24*.

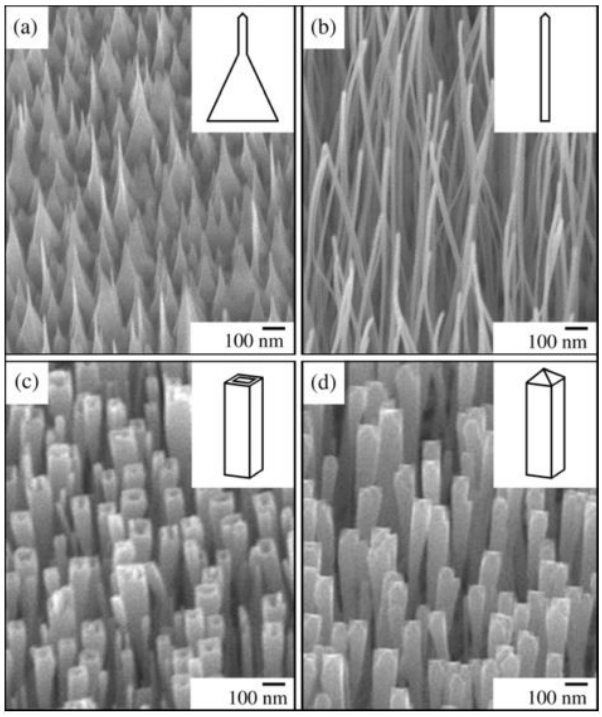


Figure 24: Images MEB des 4 morphologies de RuO_2 a) nanofils à base pyramidale b) nanofils c) nanotubes et d) nanobatônnets.[87]

La densité de courant émis à travers RuO_2 a été mesurée pour l'ensemble des échantillons. Celle-ci dépend de la morphologie et de la taille des NPs. Le courant d'émission le plus bas est observé pour les nanofils les plus longs, de 1200 ± 30 nm de long. Au contraire, le plus haut courant d'émission est observé avec les nanobatônnets. Par cette étude, il est montré le caractère essentiel de la maîtrise de la morphologie et de la taille des NPs de RuO_2 dans le domaine des nanotechnologies.

L'équipe de Zhao montre, l'influence de la température, de la concentration en précurseur, et du chélatant sur la taille et la morphologie des NPs synthétisées.[88] À 80 °C on observe l'obtention de nanobatônnets, en revanche à 180 °C, on obtient des sphères. Plus la chaine carbonée de l'agent chélatant est petite, plus les NPs sont sphériques afin de minimiser les interactions de surface. Ainsi, l'équipe a obtenue des NPs de 6,7 nm avec une forme de « grains de riz » et des sphères de 1,6 nm. Les premières ont une capacité plus faible (1,82 $mF.cm^{-2}$ à 50 $mV.s^{-1}$) que les secondes (2.22 $mF.cm^{-2}$ à 50 $mV.s^{-1}$). L'équipe de Chang *et al.* montre, en 2004, que le courant capacitif est plus faible pour les NPs plus grandes. Elle montre aussi que plus les NPs sont petites et plus la vitesse de charge est rapide.[30] Il est

important de noter la grande sensibilité des propriétés à la taille : les NPs sphériques de 2,0 nm sont considérés comme « petites » et celles de 3,0 nm comme « grandes ». Il est donc essentiel d'avoir une méthode de synthèse robuste qui produise des NPs monodisperses.

En 2007, la même équipe synthétise par une voie hydrothermale différentes tailles de NPs de RuO_2 en jouant sur le temps de synthèse. [76] Ils obtiennent des NPs de 1,5, 1,6, 1,9 et 2,6 nm. Cette étude met en évidence la corrélation entre la taille des NPs et le taux d'hydratation de RuO_2. Plus le diamètre de la NP est grand plus le taux d'hydratation est faible, ce qui est mis en évidence par les analyses thermogravimétriques (ATG). (*Figure 25*).

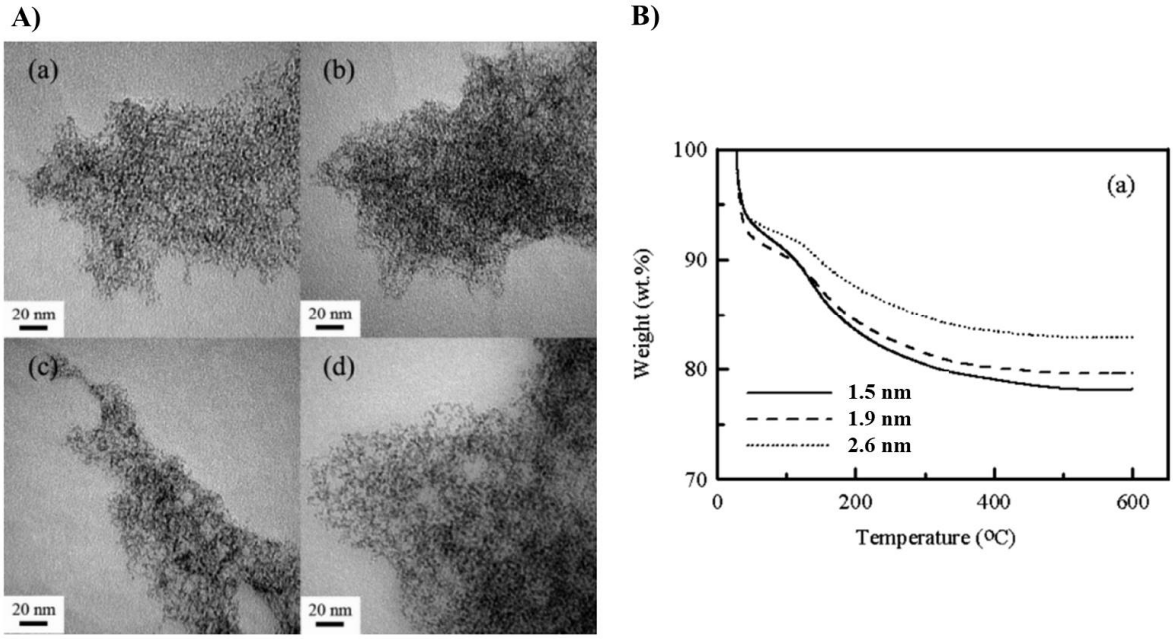


Figure 25 :A) Cliché MET des NPs de $RuO_2.xH_2O$ obtenues par voies hydrothermale à différents temps de synthèse a)1,5 b)3 c)6 d) 24 h ; B) Courbes d'ATG des NPs de $RuO_2.xH_2O$ par la synthèse hydrothermale.

Il n'y a pas que dans le domaine de l'électrochimie qu'il faut veiller sur les critères de tailles, morphologies et hydratation.

Dans le domaine de la catalyse, il a été montré par Abe *et al.* que pour la méthanation du CO_2, l'activité catalytique (une fois les NPs de RuO_2 réduites) était plus importante pour les NPs les plus petites, un TON_{CH4} de 8,5 x 10^{-3} pour les NPs de 3,4 nm contre un de 4,8x 10^{-3} pour celles de 5 nm à 160 °C.s^{-1}.[89] La même observation a été faite à propos de la réaction de réduction de l'Hydrogène (HER).[90] Avec une température de synthèse de 160 °C, les NPs ont une taille de 9,3 nm et une densité de courant de 6 mA.cm^{-2}. En revanche, pour un temps de synthèse de 170 °C, la taille des NPs est de 10,9 nm et la densité de courant diminue de moitié (3 mA.cm^{-2}). j

En ce sens, la synthèse développée par Sassoye *et al.* est assez robuste.[82] Elle permet une synthèse par voie sol-gel en milieu aqueux de NPs monodisperses de RuO_2 de taille moyenne 2,0 ± 0,2 nm de manière répétable, sans additif. La taille de ces NPs ne dépend que très peu du temps de synthèse, ce qui rend la méthode d'autant plus intéressante.

3. Synthèse d'oxydes mixtes avec RuO_2

Afin de moduler les propriétés des oxydes, il est possible de provoquer une synergie entre différents oxydes. Pour cela plusieurs possibilités existent, dont la synthèse de nanocomposites, *i.e.* le mélange de NPs de types différents, ou la synthèse de NPs de compositions ciblées. Dans ce dernier cas il y a deux possibilités d'arrangements : la formation de NPs de type cœur-coquille ou celle de NPs dopées, encore appelées des oxydes mixtes au-delà de 5% d'hétéro-éléments au sein de la structure hôte. (*Figure 26*) À l'échelle de nos systèmes, de l'ordre de 2 nm, la formation de NPs cœur-coquille, est difficilement envisageable. Ces NPs contiennent seulement quelques atomes de « cœur » (entre 3 et 10 atomes métalliques environ) et sont donc majoritairement composés d'atomes de surface, de la « coquille ». Il ainsi difficile de définir un cœur et une réelle coquille. Cette nomenclature n'est pas applicable à nos systèmes.

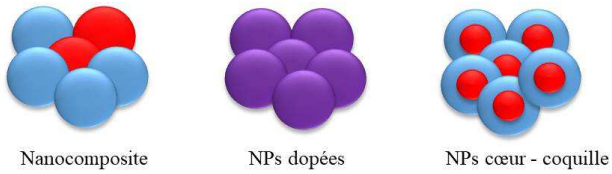


Figure 26 : Schéma simplifié des différentes possibilités de synthèse de deux oxydes.

Par exemple, des nanocomposites de type CuO/RuO_2 ont été synthétisés par imprégnation.[6] Les précurseurs $Cu(NO_3)_2$ et $RuCl_3.xH_2O$ sont mis en présence d'une matrice de silice, dans l'éthanol, puis précipitent sous flux d'ammoniac pendant 24 h. Les hydroxydes ainsi formés sont ensuite calcinés pendant 3 h à 500 °C, avant dissolution de la matrice à 90 °C dans de la soude concentrée. Le produit est ensuite lavé et séché. Les analyses EDX permettent de remonter à la composition atomique du mélange formé et l'analyse DRX permet de mettre en évidence la co-existence de deux phases, CuO et RuO_2 à partir de 10 % de CuO. En deçà de cette valeur, à 5 % de CuO, les pics de diffraction de la phase de CuO ne sont pas visibles. Ce mélange composite (*Figure* 27) a montré une très bonne efficacité pour la catalyse sélective de l'oxydation de l'ammoniac.

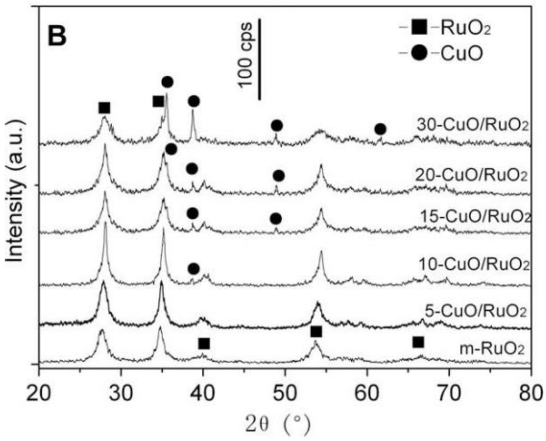


Figure 27 : Diffractogramme de poudre par rayons X des nanocomposites CuO/RuO_2 en différentes proportions.[6]

Dans le domaine de l'électrochimie, l'effet bénéfique de la coexistence de deux phases été mis en évidence, notamment par l'équipe de De Faria *et al.* dans le cadre de l'étude de l'OER. RuO_2 et Co_3O_4 sont deux catalyseurs connus et efficaces pour l'OER. Par une méthode de décomposition thermique, cette équipe a synthétisé des nanocomposites $RuO_{2(x)} + Co_3O_{4(1-x)}$ à la surface d'électrode, afin d'étudier l'activité catalytique de ce nanocomposite pour l'OER.[91,92] Ces nanocomposites sont préparés par co-précipitation des précurseurs de Cobalt et de Ruthénium par de la soude sur une surface de Titane, après séchage à 90 °C et calcination à 470 °C. Un maximum d'activité électrocatalytique est trouvé pour une composition en RuO_2 comprise entre 20 % et 40 % .[91]

Il existe de nombreux autres exemples de nanocomposites avec l'oxyde de Ruthénium. Dans le cadre de cette thèse, nous étudierons spécifiquement les oxydes mixtes ou oxydes dopés de RuO_2 multimétalliques. Quelques travaux concernant des oxydes trimétalliques, tels que $RuIrCoO_{2-y}$[93] ou $RuO_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Ce_xO_2$[94]. Ils ont notamment été développés dans le but de diminuer la surtension de RuO_2 pour l'électrocatalyse de l'OER. Mais dans le cadre cette thèse nous ne reviendrons pas sur ces exemples, seuls les oxydes bimétalliques seront abordés.

Afin de synthétiser des oxydes mixtes bimétalliques, deux voies principales sont possibles : une voie dite « dure » ou céramique, ayant recours à un mélange souvent mécanique et un chauffage à haute température, et une voie dite « douce » passant par un intermédiaire liquide et des températures basses.

a. Voie céramique

Une solution solide est un mélange issu de la dissolution d'un élément dans un réseau cristallin hôte d'un autre élément. Pour en réaliser une, il est nécessaire que les éléments introduits soient miscibles, cette miscibilité est facilitée lorsque les oxydes cristallisent dans une phase de même type structural. À pression ambiante RuO_2 cristallise dans une phase rutile. De nombreux autres oxydes cristallisent également en cette même phase rutile, tels que SnO_2, IrO_2, VO_2 et TiO_2, ouvrant des possibilités de solutions solides.

Une des premières solutions solides à base de Ruthénium fut synthétisée en 1969 par l'équipe de Schneider.[95] RuO_2-IrO_2 est obtenu par un mélange mécanique de RuO_2 et IrO_2 et chauffage au minimum pendant 18 h à des températures comprises entre 800 et 1500 °C. Cette étude a permis d'établir le diagramme de phase RuO_2/IrO_2, qui montre qu'une solution solide se forme seulement à partir de 1100 °C.

Les premiers à reporter les solutions solides entre RuO_2 et SnO_2 ont été Iwakura *et al.* pour la préparation d'électrodes et l'étude de la CER et l'OER sur des films anodiques. Le film est formé par la mise en présence des précurseurs $RuCl_3.xH_2O$ et $SnCl_4$ dans du HCl 20 %. Cette solution est déposée sur une électrode de Titane puis chauffée pendant 10 min à 450 °C. Cinq dépôts successifs sont suivis d'une calcination à 450 °C pendant 1 h.[96] La mise en évidence de la solution solide est faite par la mesure des différences d'activités électrochimiques pour l'OER.[97] Des calcinations similaires permettent l'obtention de solutions solides RuO_2-TiO_2[98].

Plus tard, la solution solide (rutile-rutile) de RuO_2 et SnO_2[99] a été également synthétisée par la méthode HEBM (High-Energy Ball Milling), un mélange mécanique homogène. $RuO_2.xH_2O$ est chauffé à 700 °C pendant 16 h à 40 h afin de cristalliser. Le $RuO_2.xH_2O$ cristallin obtenu et SnO_2 ensuite sont mélangés par HEBM, avec des billes en carbures de Tungstène. La solution solide est mise en évidence par un suivi DRX en fonction du temps de mélange à une composition massique de 50:50. (*Figure 28 A*) Sans mélange ou à un faible temps de mélange, les pics de diffraction des phases SnO_2 et de RuO_2 sont bien distincts. Après 40 h de mélange, on observe la fusion entre les pics, ce qui signifie la formation d'une phase unique de type rutile, la miscibilité étant donc complète. Plusieurs mélanges de ratio SnO_2 :RuO_2 différents ont été synthétisés, leur analyse par diffraction des RX est présentée en *Figure 28 B*. Pour chacun des diffractogrammes, un unique pic (110) est observé, sans dédoublement de pics qui appartiendraient soit au RuO_2 soit au SnO_2. Il y a bien une phase unique. La miscibilité est donc totale quel que soit la composition de la solution solide. On observe le pic de Bragg (110) se déplace vers des 2Θ plus grands lorsque plus la proportion en RuO_2 augmente. Ainsi, on peut suivre l'évolution du paramètre de maille (*Figure 28 C*) : le paramètre de maille diminue lorsque la proportion en RuO_2 augmente. D'après l'analyse Scherrer des diffractogrammes RX, les NPs obtenues ont une épaisseur comprise entre 6 et 14 nm, Le mélange mécanique forme toutefois de gros agglomérats micrométriques.

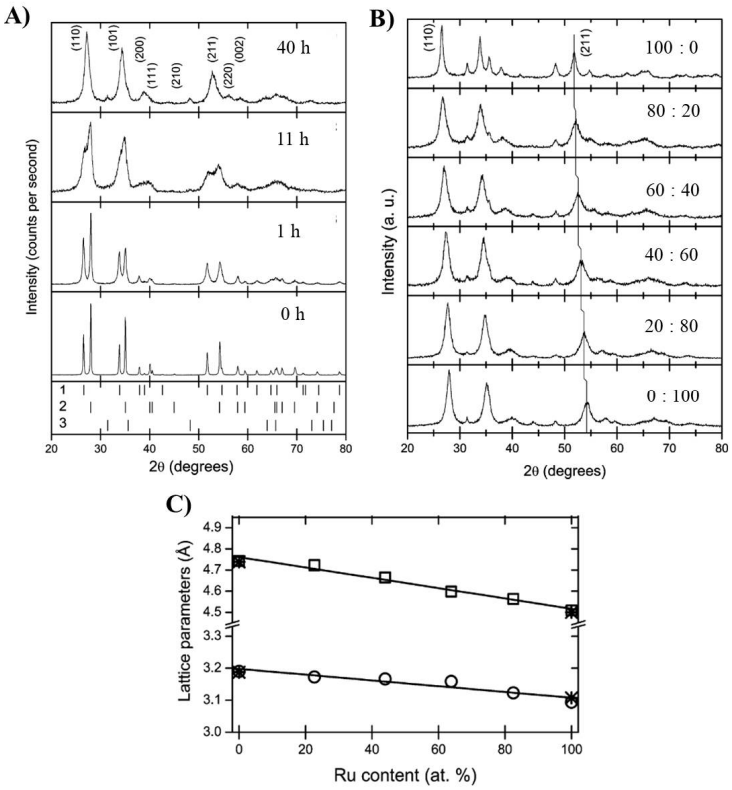


Figure 28 : A) Suivi DRX mélange SnO_2 RuO_2 (50%/50%) en fonction du temps de mélange. En bas les pics de diffractions de SnO_2 (1) RuO_2 (2) et WC (des billes de mélange) (3) ; B) DRX obtenus pour différents ratio SnO_2 :RuO_2 ; C) Evolution des paramètres de maille (a et c) en fonction du pourcentage de Ru dans la structure. [99]

Il est important de souligner que la synthèse de ces composés se fait à haute température et qu'ils ne présentent pas l'aspect nanométrique recherché de nos jours dans tous les domaines. Afin d'obtenir des objets à cette échelle, il est nécessaire d'utiliser une voie de chimie plus douce.

b. Voie douce

De nombreux chercheurs ont développé par chimie douce des protocoles opératoires qui permettent de synthétiser des oxydes mixtes $Ru_xM_{(1-x)}O_{(2-y)}H_z$ de compositions plus variées M (M = Cu, Mn, Zn, Ni, Fe, Co …). Un certain nombre de ces oxydes sont présentés dans la partie qui suit, ainsi que les méthodes de caractérisation qui confirment un dopage homogène.

i. Décomposition thermique

L'équipe de Chialvo *et al.* a comparé deux méthodes de synthèse de $Ru_xMn_{1-x}O_2$ à partir de $Ru(NO)(OH)_y(NO_3)_{3-y}$ et de $Mn(NO_3)_2$ sur un substrat de Titane: la décomposition thermique et la technique de spray couplé à de la pyrolyse.[100] Une fois les dépôts effectués par ces deux méthodes, un traitement thermique pendant 48 h à 370 °C est effectué pour s'assurer de l'uniformité du dépôt. Un traitement de l'électrode en milieu acide (HCl) est effectué afin de dissoudre une potentielle phase de β-MnO_2. Les diffractogrammes RX des solides obtenus

par les deux voies de synthèses pour différentes compositions sont comparés. (*Figure 29 A*) Dans le cas de la décomposition thermique, une proportion de Ru inférieure à 0,7 révèle la présence des pics de diffractions de la phase β-MnO_2. Ces pics ne sont pas présents sur les diffractogrammes des solides issus de la méthode par spray. (*Figure 29 B*) . Cette dernière permet donc l'obtention d'un film de $Ru_xMn_{1-x}O_2$ de toute composition. Toutefois, aucune autre caractérisation n'est présentée pour conclure à l'homogénéité du dopage au sein du film.

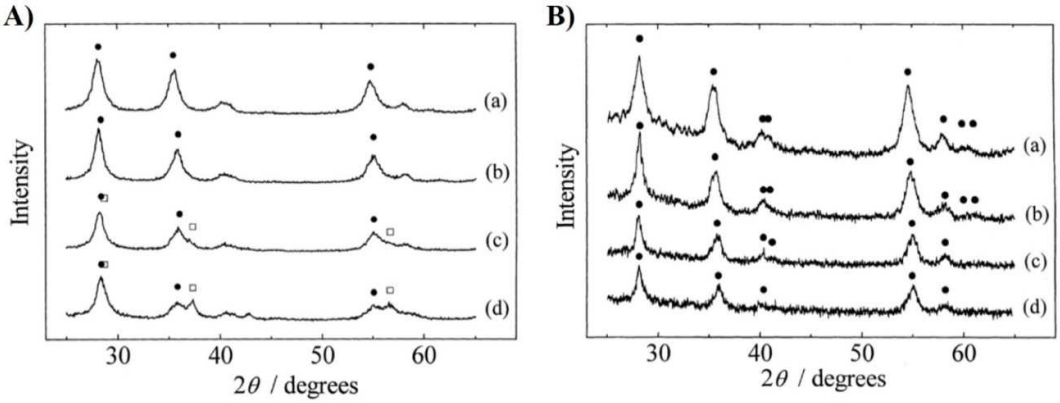


Figure 29 : Diffractogrammes RX des solides $Ru_xMn_{1-x}O_{2-y}$ (a) x = 0,9 (b) x = 0,7 (c) x = 0,5 (d) x = 0,3, ; A) Obtenus par décomposition thermique, ; B) Obtenus par spray – Les pics indiqués par un disque noir correspondent à $Ru_xMn_{1-x}O_{2-y}$ et ceux par un carré vide à β-MnO_2.[100]

La méthode de décomposition thermique peut se faire à partir d'un précurseur commercial mais aussi à partir d'un solide hybride poreux de type MOF (Metal Organic Framework). L'équipe de Chen *et al.* utilisent un MOF à base de Cu et de ligand (Benzène-1,3,5-tricarboxylate), dénommé le Cu-BTC, et effectuent un échange de cations métalliques par immersion avec du $RuCl_3.xH_2O$, puis une pyrolyse. Cette pyrolyse a lieu à des températures comprises entre 300 et 600 °C pendant 4 h. À 400 °C, elle conduit à la formation de NPs de RuO_2 dopé au Cu[101]. Les NPs ont une taille moyenne de 2,6 nm. Le diffractogramme RX (*Figure* 30 *A*) des NPs révèle la phase rutile de RuO_2, sans pic de diffraction caractéristique d'une phase d'oxyde de Cuivre. De plus des clichés HR-MET mettent en évidence les plans réticulaires (*Figure 30 C et D*) (110), (200), (111), (210) et (101) de la phase rutile de RuO_2. De la cartographie EDX-STEM a aussi été réalisée sur les échantillons ayant subi un recuit à 300 °C, (*Figure 30 F, G, H*) avec en rose le Ru, en bleu l'O et en violet le Cu (à peine discernable étant donné la faible quantité – quantités non fournies). À partir de ces cartographies, additionnées aux autres méthodes de caractérisations, les auteurs en déduisent un dopage homogène de RuO_2 au Cuivre. On notera cependant que la résolution de la cartographie ne permet pas de discerner individuellement les éléments chimiques à l'échelle d'une seule particule. D'autre part la juxtaposition des petites NPs impliquées, compliquerait l'analyse quand bien même le Cu serait détecté. Le pourcentage de Cu inséré au sein de la structure de RuO_2 n'est pas mentionné.

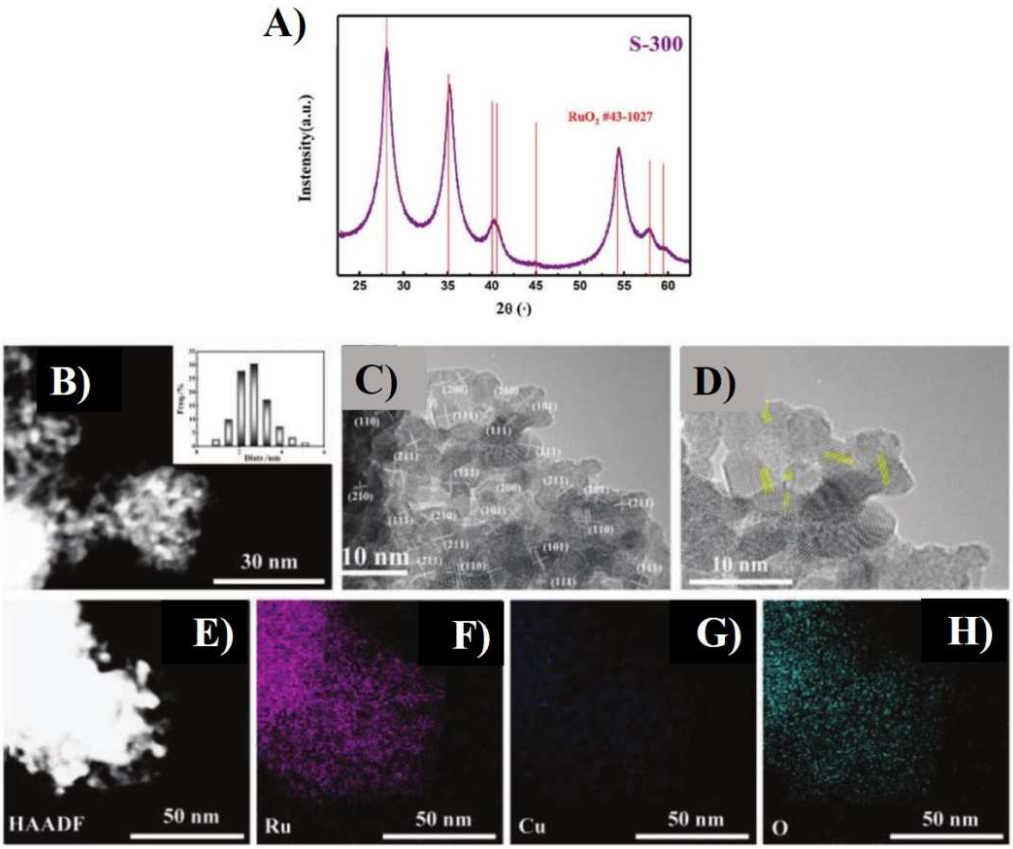
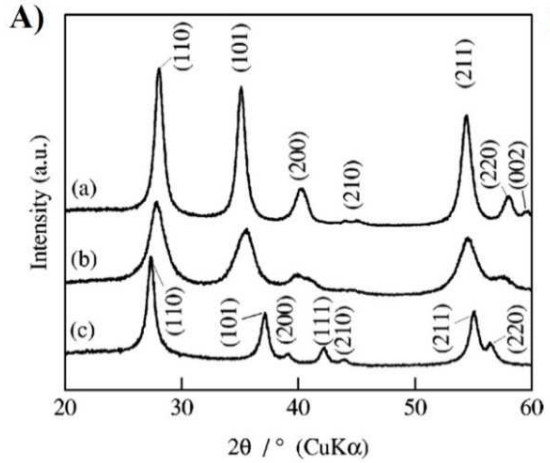


Figure 30 : A) Diffractogramme des NPs de RuO_2 dopées au Cu comparé à la phase rutile ; B) C) D) HR-MET des NPs de RuO_2 dopées Cu E) HAADF-SMET des NPs de RuO_2 dopées Cu ; F) G) H) Cartographie EDX sur HAADF-SMET des NPs de RuO_2 dopées Cu (Rose :Ru, Violet :Cu, Bleu :O).[101]

Ce protocole destructif de MOF est une méthode insolite pour réaliser des NPs dopées de RuO_2, et ne permet qu'un pourcentage de dopage supposé très faible par la cartographie. D'autres techniques plus directe et permettant l'augmentation du taux de dopage, peuvent être utilisées, notamment une méthode adaptée de la méthode polyol.

ii. Méthode polyol M/MO_x

Par la méthode polyol, il est possible de synthétiser des solutions solides avec du Titane avec la synthèse d'aérogels de type RuO_2-TiO_2 [40] ou encore avec du Vanadium avec des NPs de RuO_2 –VO_2 [102] Ces dernières subissent une pyrolyse à 350 °C suivie d'une calcination à 400 °C. L'insertion de Vanadium se traduit par un déplacement des pics de diffraction de la phase rutile, qui confirme la substitution du Ruthénium. (*Figure 31 A*) Le pic de Bragg (100) se déplace vers de plus bas angles avec l'insertion de Vanadium, traduisant une augmentation du paramètre de maille *a*. De même le pic de diffraction (101) se déplace vers de grands angles, reflétant une diminution du paramètre de maille *c*. Il est intéressant de constater qu'il y a une différence importante entre la quantité introduite de précurseur et le ratio Ru :V mesuré au sein du solide. (*Figure 31 B*) La solution solide rutile : rutile VO_2 :RuO_2 se forme donc aisément.



B)

Cation ratio (Ru : V)		Lattice parameter/nm	
Nominal	Observed	*a*	*c*
100 : 0	100 : 0	0.4493(6)	0.3101(8)
50 : 50	85 : 15	0.4518(9)	0.304(2)
10 : 90	35 : 65	0.4605(7)	0.2840(6)

Figure 31 : A) Diffractogrammes RX pour différents ratio préparés Ru:V (a) 100 :0 (b) 50 :50 (c) 35 :65 ; B) Comparaison des ratio Ru:V introduits et mesurés expérimentalement.[102]

Par une méthode adaptée de la méthode polyol, l'équipe de Wang *et al.* synthétise des nanofils métalliques à partir de $RuCl_3.H_2O$ et de $Fe(acac)_3$, $Co(Ac)_2$ et $Ni(Ac)_2$, de PVP, NaBr et de glucose, l'ensemble étant dissous dans de l'éthylène glycol. Le mélange est maintenu à 190 °C pendant 4 h, puis lavé par un mélange acétone/ethanol. Les nanofils métalliques ainsi obtenus sont ensuite oxydés par un recuit à 200 °C sous air pendant 30 min afin de former des nanofils de RuO_2 non dopés ou dopés à $5\%_{atomique}$ au Co, Fe ou Ni.[103] Ce dopage est mis en évidence par des analyses EDX-MEB, DRX et des cartographies par STEM-EDX. Les diffractogrammes RX montrent la présence de la phase rutile uniquement, ce qui signifie que l'ensemble du Ruthénium métallique initial a bien été oxydé par le traitement thermique. De plus, aucune phase d'oxyde de type MO_x avec M = Fe, Co ou Ni n'est observée. (*Figure 32 A*) La microscopie MET montre des morphologies similaires de nanofils quel que soit la nature du dopant introduit, avec des particules de taille moyenne 2,2 ± 0,3 nm. (*Figure 32 B C D*). L'EDX-MEB permet de remonter à une composition de 5 % en dopant. Grâce à l'HAADF et à la cartographie STEM-EDX, ils mettent en évidence la répartition homogène des atomes de Co et de Ni au sein des nanofils. Ainsi l'équipe de Wang *et al.* ont réussi à synthétiser des nanofils d'oxydes mixtes supposés homogènes de $Ru_{0,95}Co_{0,05}O_{2-y}$, $Ru_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-y}$ et $Ru_{0,95}Ni_{0,05}O_{2-y.}$

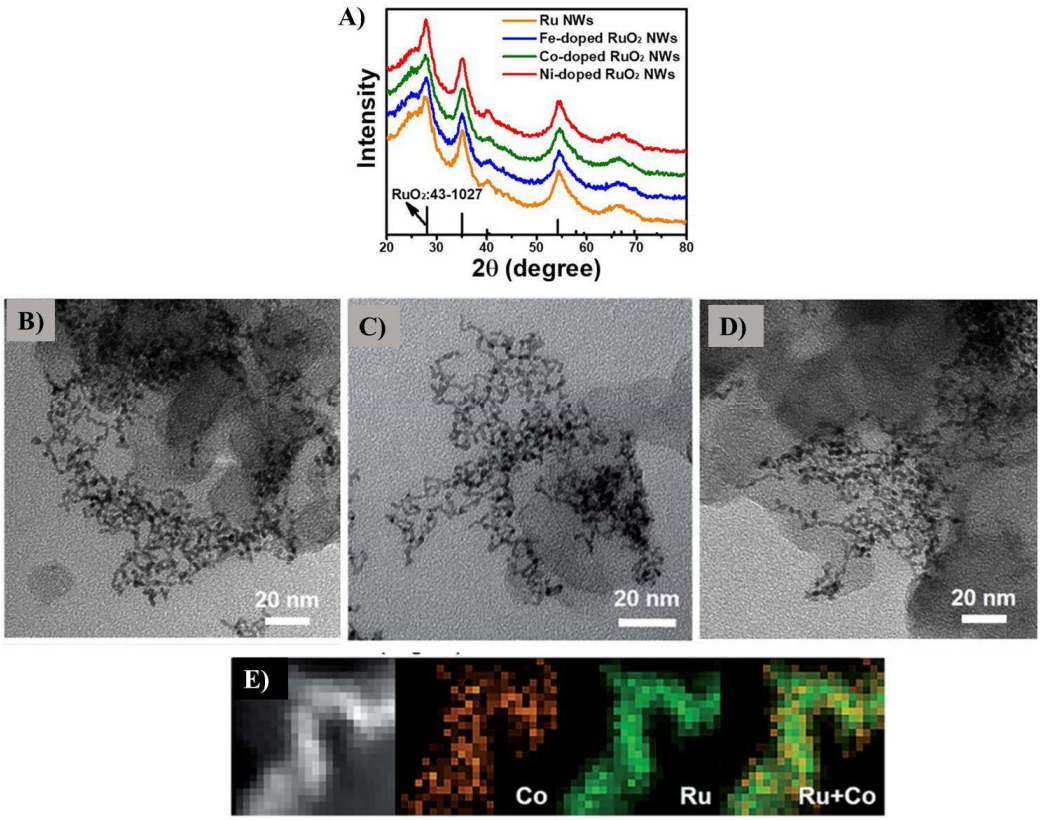


Figure 32 : A) Diffractogramme RX des différents types de nanofils synthétisés avec ou sans métal dopant ; B) Clichés MET des Ru nanofils C) Clichés MET des Co-doped RuO_2 nanofils ; D) Clichés MET des Fe-doped RuO_2 E) Cartographie par HAADF et SMET-EDX des Co-doped RuO_2[103] *(les auteurs ne fournissent pas la barre d'échelle pour la figure E).*

iii. Méthode sol-gel

La solution solide rutile :rutile RuO_2-SnO_2 obtenue par voie céramique précédemment décrite, peut aussi être obtenue par voie douce. Elle a notamment été synthétisée par l'intermédiaire de la technique CVD.[104] Ito *et al.* développent une technique sol-gel par voie alcoxyde sur ce même système.[105] $RuCl_3.xH_2O$ est dissous dans de l'éthanol, une quantité stœchiométrique de solution éthanoïque d'éthylate de sodium est ajouté puis mélangée à 78 °C pendant 3 h sous N_2. L'éthoxyde de Ruthénium produit est mélangé à $Sn(OC_2H_5)$, puis le mélange est hydrolysé par une solution d'ammoniac. Le précipité obtenu est oxydé par un ajout lent de H_2O_2. La poudre est ensuite séchée à 100 °C et calcinée à 450 °C. Les compositions élémentaires obtenues sont analysées par MEB-EDX, révélant des rapports Ru-Sn en bon accord avec les quantités introduites. (*Figure 33 A*) L'analyse MEB montre des tailles de grain comprises entre 0,3 et 1,3 µm. (*Figure 33 B*) Pour des ratios plus élevés que 60 % de Ru, la phase de Ruthénium métallique est détectée sur les diffractogrammes RX. (*Figure 33 C*) De plus, une démixtion est observée à partir de 600 °C lors de cette préparation.

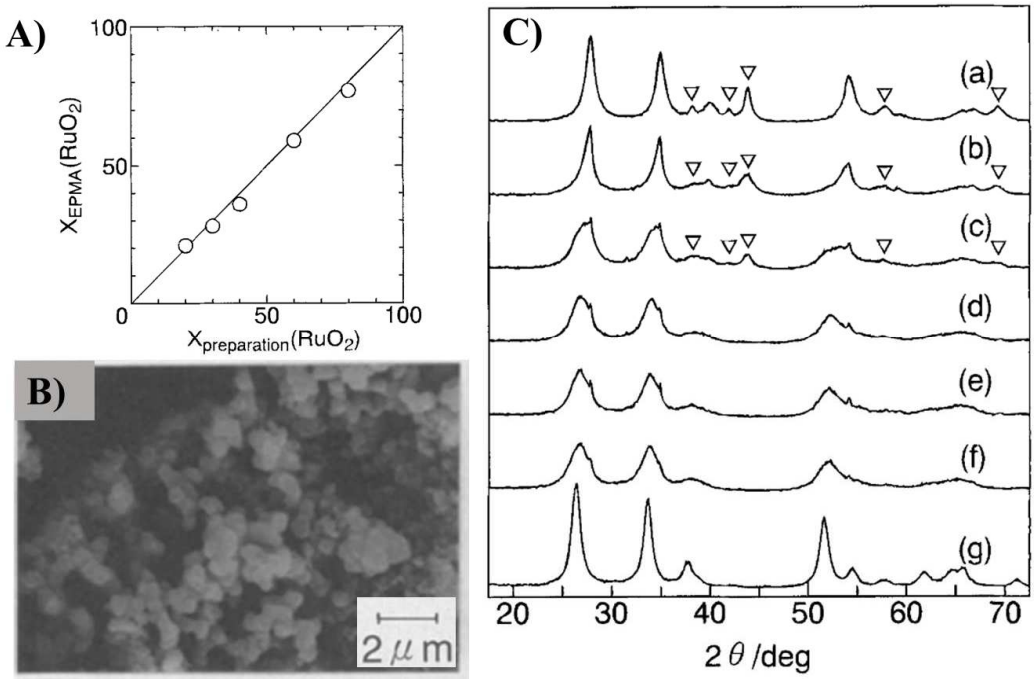


Figure 33 :A) Composition de l'oxyde mixte RuO_2-SnO_2 en fonction de la quantité introduite. Les compositions sont déterminées par EDX. B) Cliché MEB de RuO_2(80%)-SnO_2 C) Diffractogramme RX de a) RuO_2(100%) b) RuO_2(80%)-SnO_2 c) RuO_2(60%)-SnO_2 d) RuO_2(40%)-SnO_2 e) RuO_2(30%)-SnO_2 f) RuO_2(20%)-SnO_2 g) SnO_2.

iv. Co-précipitation d'un hydroxyde sous l'effet d'une base

L'équipe de Krtil *et al.* utilise une voie de synthèse par co-précipitation. $Ru(NO)(NO_3)_3$ et le précurseur nitré du métal dopant ($Ni(NO_3)_2$[106–108], $Co(NO_3)_2$[109], $Fe(NO_3)_2$[110]) sont dissous dans un mélange d'éthanol et de propa-2-ol (proportion 1 :1). L'ajout de $N(CH_3)_4OH$ permet la formation des précipités d'hydroxyde. Ces précipités sont vieillis dans un autoclave pendant 40 h à 100 °C.

Dans le cas de la synthèse de $Ru_xNi_{1-x}O_{2-y}$ et de $Ru_xFe_{1-x}O_{2-y}$, les précipités sont oxydés par une faible concentration de H_2O_2 puis recuit à 400°C sous air pendant 4h. La substitution avec le Nickel est possible entre 2 à 30 %. La substitution des atomes de Ru par du Nickel est confirmée par diffraction des RX, qui par des affinements de Rietveld permettent de déterminer les paramètres de mailles de la structure dopée. (*Figure 34*) À partir des diffractogrammes RX, il est possible d'évaluer la taille des domaines cristallins, comprise entre 12 et 21 nm. En revanche, l'analyse des clichés MEB donne des tailles de particules comprises entre 50 et 180 nm, attestant d'un certain degré d'agglomération des NPs. À partir de 15 % en Ni, les échantillons ne sont plus monodisperses. Ils présentent deux types de tailles caractéristiques, qui ne sont pas détaillées dans les publications. De plus, à partir de 15 %Ni, un changement de tendance est observé dans l'évolution des paramètres de maille, attribué à une modification de la valence autours du Ni, sans que cela soit détaillé dans la publication. Par ailleurs, ces NPs ne sont pas stables au-dessus de 600 °C, avec une démixtion et la formation d'une phase distincte de NiO. [106,107]

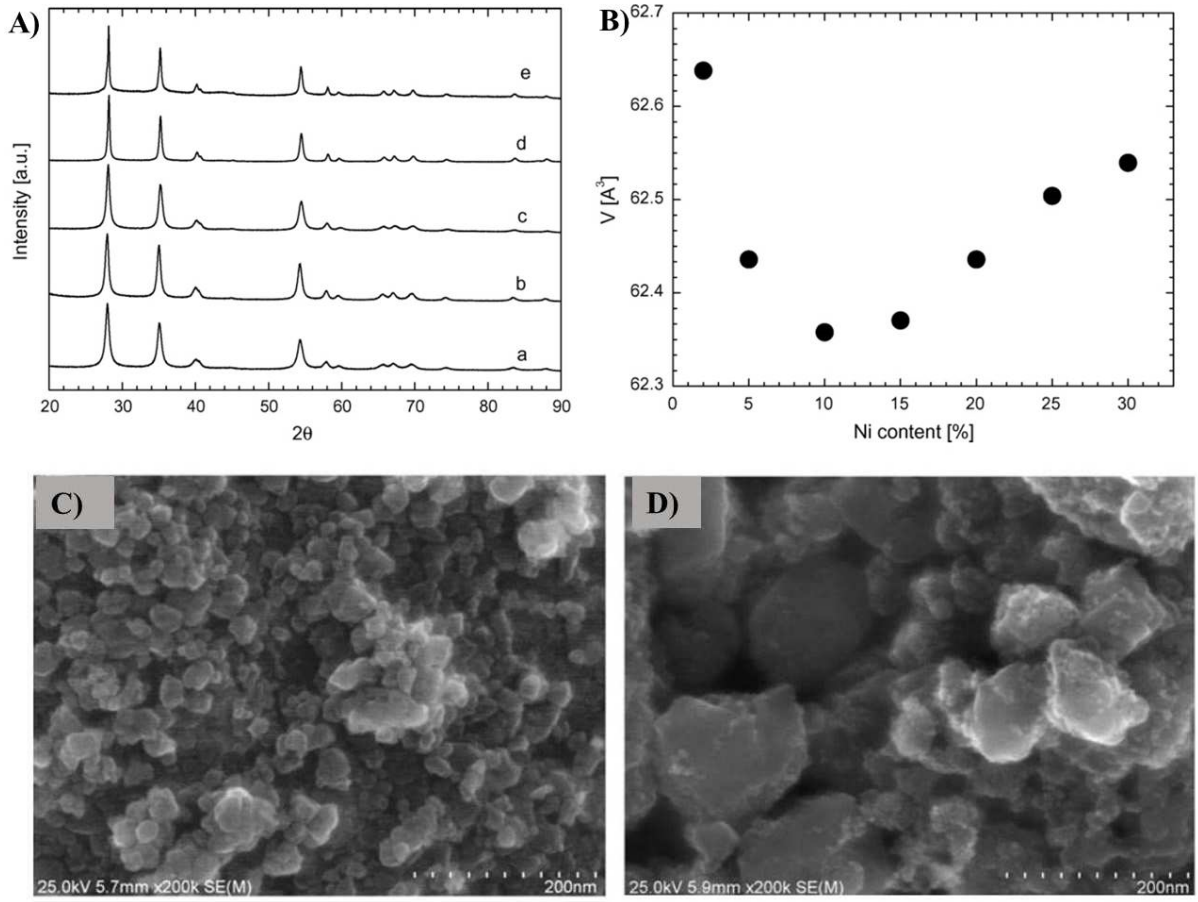


Figure 34 : A) Comparaison des diffractogrammes RX de $Ru_xNi_{1-x}O_{2-y}$ synthétisés par co-précipitation (a) x = 0,02 (b) x = 0,05 (c) x = 0,1 (d) x = 0,20 (e) x = 0,30 ; B) Le volume de la maille issu de l'affinement Rietveld des diffractogrammes, en fonction du pourcentage de nickel introduit[107] ; C) Cliché MEB des NPs pour x = 0,02 ; D) Cliché MEB des NPs pour x = 0,20.[106]

Petrykin *et al.* étudient le dopage de RuO_2 par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine structure).[108] L'EXAFS permet de remonter à l'environnement local des atomes Ru-K et Ni-K. Pour une structure RuO_2 de référence, non dopée : le premier pic à 1,95 Å est attribuable aux liaisons Ru-O de l'octaèdre RuO_6. Le second pic à 3,0 Å correspond aux distances Ru-Ru le long de l'axe c, enfin le troisième pic intense à 3,5-3,7 Å comprend de nombreuses composantes dont une des plus importante est la distance Ru-Ru le long de la diagonale de la maille primitive de RuO_2. En ce qui concerne l'environnement des atomes de Ruthénium pour $Ru_xNi_{1-x}O_{2-y}$: le premier pic, Ru-O, ne semble pas affecté par la présence de Ni, quelle que soit la proportion. Le second pic (Ru-Ru selon l'axe c) ne change ni de position ni d'intensité lorsque la proportion de Ni augmente. Ceci signifie que l'insertion du Ni ne se fait pas selon la direction de l'axe *c*. Enfin le troisième pic à 3,5 Å voit son intensité diminuer lorsque la quantité de Ni augmente. La répartition du Ni dans la structure rutile de RuO_2 n'est pas homogène, mais se fait par regroupement des atomes de Nickel selon la direction [111]. (*Figure 35 A-C)*) En ce qui concerne l'environnement du Ni, l'EXAFS montre que les distances Ni-O, au sein de l'octaèdre NiO_6, sont de 1,94 Å pour les liaisons axiales et 2,01 Å pour les liaisons équatoriales, ce qui est plus petit que dans NiO (2,09 Å).

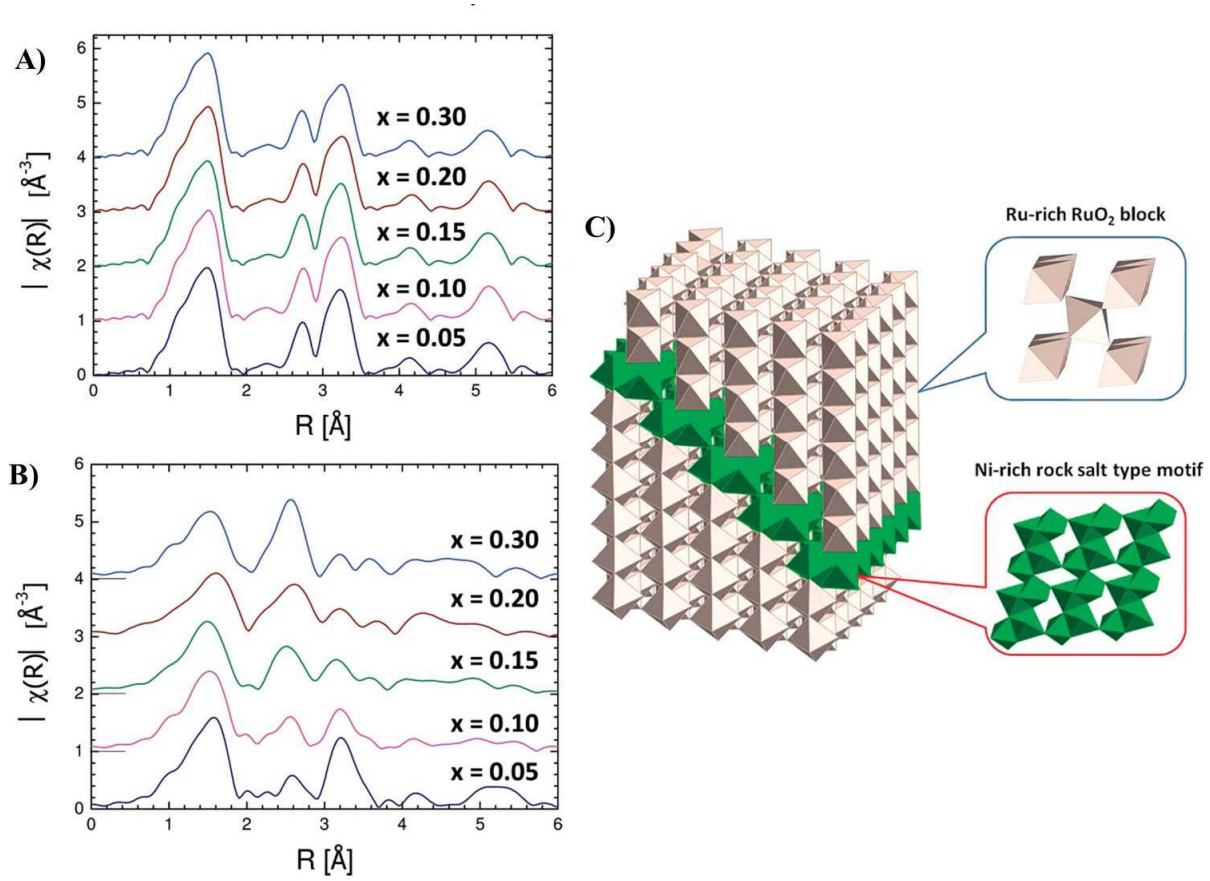


Figure 35 : Analyse EXAFS de $Ru_{(1-x)}Ni_xO_{(2-y)}$ A) Pour Ru-K ; B) Pour Ni-K ; C) Modèle proposé pour $Ru_xNi_{1-x}O_{2-y}$ avec x > 0,10. Le plan riche en atome de Nickel se situe selon le plan (121) du cristal.[108]

En ce qui concerne l'étude menée sur le dopage au Fer, elle est plus restreinte. Seules deux compositions sont synthétisées à 2 % et 30 %. Pour ces deux compositions, les NPs obtenues sont constituées de deux populations de distribution en taille de 10 et 40 nm pour $Ru_{0.98}Fe_{0.02}O_{2-y}$ et de 10 et 100 nm pour $Ru_{0,70}Fe_{0,3}O_{2-y}$.[110]

Enfin pour le dopage au Co exploré par l'équipe de Krtil *et al.*, la synthèse publiée ne fait pas mention de l'utilisation d'un oxydant. [111] Après vieillissement des précipités pendant 40 h à 100 °C, ils sont filtrés et recuits sous air pendant 4 h à des températures comprises entre 400 et 900 °C. Plusieurs ratio Ru:Co (9 :1, 4 :1, et 1 :2) sont étudiés avec un recuit à 400 °C. Pour des ratio inférieurs à 4 :1, il y a présence d'une phase de Ru métallique (*Figure 36 A*). Pour le ratio 4 :1, à partir de 900 °C, les diffractogrammes révèlent la présence de la structure cubique spinelle de Co_3O_4 sur. Il y a donc une démixtion. (*Figure* 36 *B*) Ce type de synthèse permet la formation de cristallite de tailles comprises entre 10 et 45 nm, d'après la méthode de Scherrer. L'analyse MET fournit une taille de NPs de $Ru_{0,8}Co_{0,2}O_{(2-x)}$ comprise entre 20 et 60 nm. (*Figure 36 C* et *D*)

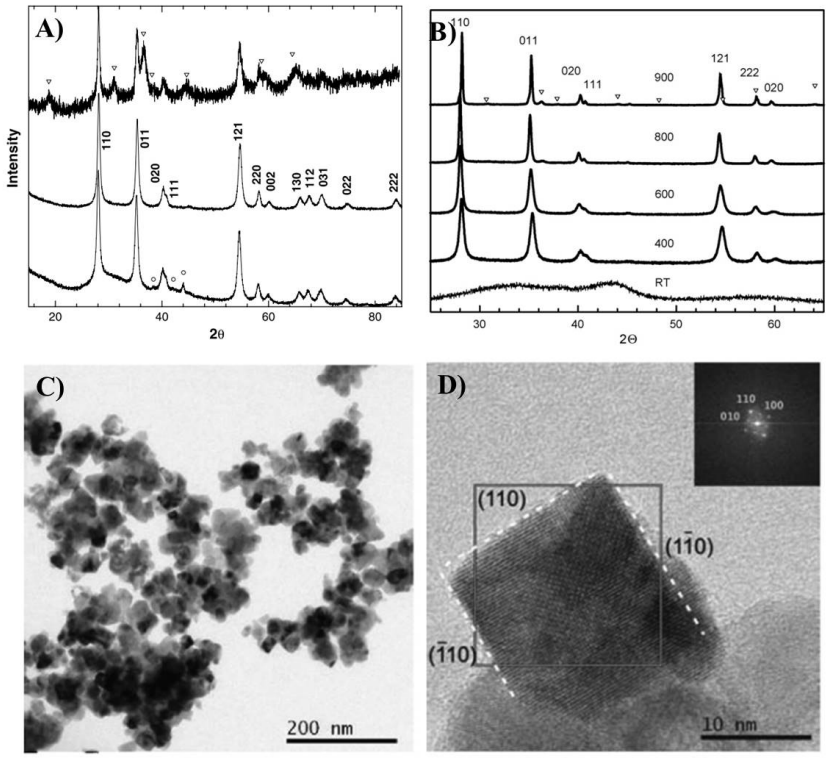


Figure 36 : A) Comparaison des DRX des différents ratio Ru :Co (de haut en bas 1 :2, 4 :1, 9 :1) à 400°C où les pics de diffractions marqués par des triangles sont attribués à la phase de Ru métallique[112] ; B) Comparaison des DRX de $Ru_{0,8}Co_{0,2}O_{2-y}$ à différentes températures de recuit ; C) et D) Clichés MET de $Ru_{0,8}Co_{0,2}O_{2-y}$.[111]

Afin de vérifier l'homogénéïté des NPs formées, ils utilisent la spectroscopie de photoélectron à rayon X (XPS). Cette technique permet l'accès aux degrés d'oxydation des atomes de surface des NPs. Cette analyse permet de mettre en évidence la présence de Co^{II} et Co^{III} à la surface de l'échantillon, ainsi qu'une majorité de Ru^{IV}. La subsitution d'un Ruthénium par un Cobalt entraine donc un déficit de charge positive. Il est montré que deux mécanismes sont possibles pour compenser le déficit de charge : la formation de lacunes d'oxygène et/ou la présence de Ru^{VI}. Il semblerait que cet état élevé d'oxydation du Ruthénium soit d'autant plus présent que les recuits sont faits à haute température (800 °C), alors qu'à plus faible température les lacunes en oxygène sont majoritaires.[111] Pour caractériser les NPs dopées au Co, Petrykin *et al.* utilisent l'EXAFS à la raie K du Ru et à la raie K du Co. Comme décrit précédemment pour une structure RuO_2 non dopée : les pics à 1,95 Å, 3,0 Å et à 3,5-3,7 Å sont respectivement attribuables aux distances Ru-O de l'octaèdre RuO_6, Ru-Ru le long de l'axe *c*, et Ru-Ru le long de la diagonale. L'introduction de Co dans la structure n'entraine pas de changements drastiques de l'environnement des atomes Ru car la position de l'ensemble des pics ne change pas. (*Figure 37 A*) L'environnement local des atomes Co est quant à lui assez différent de celle des atomes Ru principalement au niveau des distances M-M. Notamment il n'y a pas de contribution associé à la distance Co-Co selon l'axe *c*, cependant on trouve bien celle liée à la distance Co-Co selon la diagonale à 3,5-3,7 Å. (*Figure 37 B*) Il est ainsi possible d'en déduire que la majorité des atomes Co sont placés selon la diagonale de la maille. Par ailleurs, les

distances Co-O (1,87 et 1,93 Å) sont plus courtes que les distances Ru-O (1,93 et 1,99 Å) dans les octaèdres respectifs, il y a donc une contraction moyenne de l'octaèdre en présence de Co. En revanche cet environnement est constant quel que soit la quantité de Co dans la structure.[109] (*Figure 37 C*)

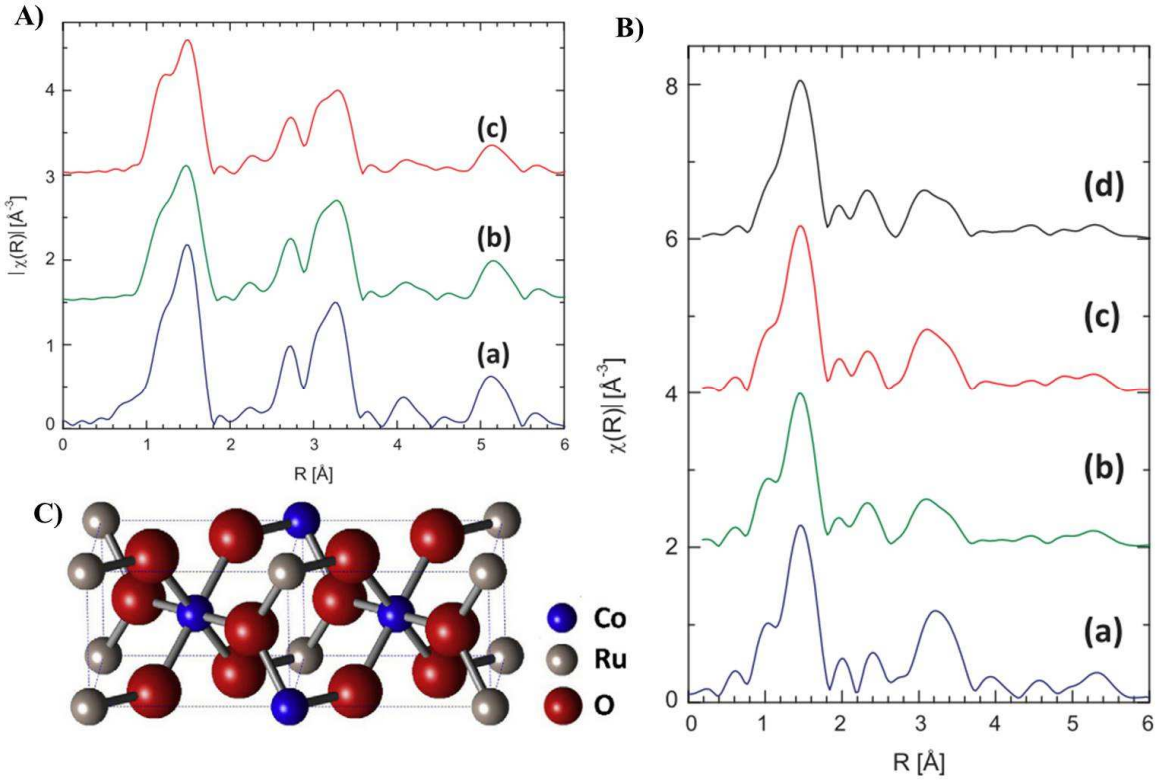


Figure 37 : Analyse EXAFS de $Ru_{(1-x)}Co_xO_{(2-y)}$ (a) x = 0,05 (b) x=0,10 (c) x=0,15 (d) x=0,20 pour ; A) Ru-K ; B)Co-K ; C) Représentation schématique de l'arrangement local de la structure dopée au Co pour x=0,20.[109]

4. Conclusion

Les équipes de Krtil *et al.* et de Wang *et al.* ont donc réussi à synthétiser du RuO_2 dopés au Nickel, Fer ou Cobalt par des voies dites de chimie douce, grâce à la méthode polyol ou par une méthode de co-précipitation. Dans les deux cas, elles utilisent des solvants organiques et des températures de recuits relativement élevées (190 °C pour la synthèse par la méthode des polyols et 400 °C pour le recuit pour la méthode par co-précipitation). Les NPs obtenues ont des tailles comprises entre 2 et 100 nm, ces tailles de particules plus importantes s'expliquant par les températures de recuit assez élevées. Le "dopage" effectif de ces composés a été prouvé par diverses techniques de caractérisation. En particulier, on notera l'utilisation récurrente de la diffraction des rayons X et du MET. De plus, on peut remarquer l'utilisation de l'XPS comme analyse de surface, ou encore dans le cas de l'équipe de Wang *et al.* celle de la cartographie EDX, qui leur permet d'en déduire un dopage homogène des composés. L'utilisation de l'EXAFS par Petrykin permet de déterminer l'arrangement local des centres métalliques. Dans le cadre de cette thèse, nous nous baserons principalement sur les mêmes techniques de

caractérisation dans un premier temps. Comme il a été montré précédemment (dans la partie I. 2.) la taille des NPs est un enjeu majeur pour l'efficacité de leurs propriétés qu'elles soient électrochimiques ou catalytiques. Les synthèses sélectionnées dans cette thèse ont pour but d'obtenir des NPs les plus petites possibles, de tailles comprises entre 1 et 2,5 nm. Seules les voies de chimie douce en solvant aqueux seront explorées, et le dopage sera limité aux atomes de Fe et de Co.

Il est nécessaire, dès à présent, de préciser certaines notations choisies afin de faciliter la lecture et la compréhension du manuscrit.

D'après la bibliographie explicitée précédemment, il est montré la présence d'Hydrogène au sein de la structure d'oxyde de Ruthénium. Ainsi une certaine proportion des atomes de Ruthénium au degré d'oxydation +IV est réduit au degré d'oxydation +III. Cependant par la suite l'oxyde de Ruthénium sera noté RuO_2 sans prendre en compte cette proportion difficilement quantifiable d'Hydrogène. De même dans le cas de très petites NPs la stœchiométrie de l'oxyde peut être remise en cause, mais la notation RuO_2 sera maintenue. D'autre part afin de mettre en évidence la présence de molécules d'eau de structure la notation $RuO_2 \bullet xH_2O$ sera largement adoptée.

Dernièrement, dans le cas des NPs dopées au Co ou au Fe, une discussion sur l'insertion de différents types de défauts sera menée au cours du chapitre 2 de ce manuscrit, par soucis de rigueur et de simplification la notation adoptée sera $Ru_{1-x}Co_xO_{2-y}H_z$ et $Ru_{1-x}Fe_xO_{2-y}H_z$.

II. Résultats des synthèses des NPs dopées et non dopées

Dans le cadre de cette thèse, nous avons tout d'abord abordé la synthèse des NPs de RuO_2, et l'influence du protocole de synthèse sur le dopage par les atomes de Co ou de Fe. Dans cette partie seront présentés trois modes de synthèses de chimie douce dans l'eau ainsi que les variations de paramètres de synthèse afin d'étudier la possibilité de dopage des NPs au Cobalt ou Fer : la synthèse par voie sol-gel à basse température, la voie hydrothermale et la méthode par co-précipitation. Les trois voies de synthèses ont été étudiées en parallèle, et leur comparaison sera faite en fin de partie II. Les caractérisations (DRX, MET, EDX, ATG) y seront présentées, hormis les analyses PDF qui seront présentées séparément afin d'y aborder les aspects structuraux de façon plus spécifiques. (Chapitre 3)

1. Synthèses sol-gel

La méthode sol-gel est une méthode de chimie douce. Elle permet la formation de NPs en solution, dans notre cas, en solution aqueuse, à basse température et à pression atmosphérique. Cette voie de synthèse se fonde sur un mécanisme d'hydrolyse-condensation des précurseurs métalliques en solution.[113] Dans le cas de précurseurs inorganiques en solution aqueuse, l'eau est aussi un réactif. Pour les éléments de transition les étapes de formation des oxydes ou oxyhydroxydes solides sont des basées sur des réactions hydroxylation et de condensation. Ce sont généralement des substitutions nucléophiles de type SN_2 couplées ou non avec des additions nucléophiles (olation).[113,114] Il est important de souligner que ces conditions de synthèses sont simples, peu coûteuses et respectueuses de l'environnement pour l'obtention de NPs.

a. Choix du protocole de synthèse

Plusieurs protocoles de synthèses utilisant la méthode dite sol-gel ont été présentés en première partie. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes restreints à l'utilisation de l'eau comme solvant et reprenons le protocole initial décrit par Sassoye *et al.* et développé au sein du LCMPC.[82]

En effet, cette synthèse présente de multiples intérêts, sa réalisation étant très simple et l'oxydant H_2O_2 très facile à éliminer. L'oxydation de Ru(III) en Ru(IV) par l'action de H_2O_2 augmente la vitesse des réactions d'hydrolyse/condensation. Les nucléations secondaires sont ainsi évitées et les NPs obtenues sont réellement monodisperses et de très petites tailles, égales à 2 ± 0,2 nm. Le choix du précurseur chloré s'explique par la bonne solubilité dans l'eau et par la facilité d'éliminer les ions Cl^- de la surface via un traitement thermique à 450 °C sous air.

Le but de notre étude est d'étudier le dopage au Cobalt ou au Fer de très petites NPs de RuO_2. Un intérêt supplémentaire de ce protocole de synthèse choisi ici est que les NPs sont fortement hydratées. Les analyses thermogravimétriques (ATG) montrent une perte en masse d'eau de quasiment 28 %. Cette hydratation entraine un désordre au moins de surface, voire de cœur avec la présence potentielle d'une eau de structure. La substitution à de faibles taux du

Ru^{4+} ($R_{ionique}$ = 62 pm) par du Co^{3+} ($R_{ionique}$ = 65 pm) et du Fe^{3+} ($R_{ionique}$ = 55 pm) a déjà été démontrée [112][111][109][110] pour des NPs de taille comprise entre 12 et 25 nm mais pas sur des particules aussi petites. dont la taille est très proche de celle des clusters de nucléation.

Nous avons fait varier certains paramètres initiaux afin de trouver les conditions optimales de dopage, tels que le temps de synthèse ou encore la nécessité d'un recuit post-synthèse de durées variées. Un autre facteur essentiel a été modifié : la nature de l'oxydant. Le précurseur de Cobalt utilisé apporte un Co(II), la structure rutile est constitué de Ru(IV). Il sera donc d'autant plus facile de substituer un atome de Ruthénium par un atome de Cobalt si la différence de charge entre ces deux éléments est réduite. Ainsi il y aurait avantage à oxyder le Co pour faciliter le dopage. Or, d'après les potentiels standards présentés dans le *Tableau 2*, l'oxydant H_2O_2 n'est pas assez fort pour réaliser l'oxydation recherchée ; un autre oxydant, $Na_2S_2O_8$, sera donc essayé. La durée et la température seront aussi variées dans le cas de ce nouvel oxydant.

Tableau 2 : Potentiels standards des couples mis en présence dans la synthèse sol-gel basse température.

Couple	**Co^{3+}/Co^{2+}**	**$S_2O_8^{2-}/SO^{4-}$**	**H_2O_2/H_2O**
E° (V/ESH)	+1,82	+2,010	+1,78

b. Protocole expérimental

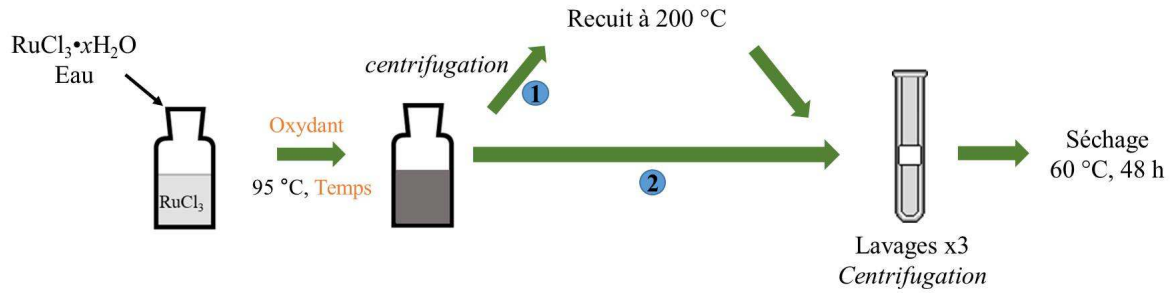


Figure 38 : Schéma du mode opératoire de synthèse par voie sol-gel des NPs de RuO_2 non dopées - les éléments en orange sont les paramètres qui ont été variés. – Le 1 et 2 représentent les deux voies possibles.

La synthèse par voie sol-gel a été réalisée dans des flacons en borosilicate de 100 mL ; $8{,}45.10^{-4}$ mol de $RuCl_3.xH_2O$ ont été introduit dans 65 mL d'eau. La concentration en précurseur métallique a donc été fixée à $1{,}3.10^{-2}$ mol.L^{-1}. L'oxydant choisi a été ajouté en large excès:[82] 4 mL de H_2O_2 30%wt ($3{,}9 \times 10^{-2}$mol ; 46 équivalents de sels métalliques) ou $1{,}7 \times 10^{-3}$ mol de $Na_2S_2O_8$ (2 équivalents de sels métalliques). Le chauffage a été réalisé à l'étuve à 95 °C pour des durées comprises entre 2 h et 10 h. Les NPs ont été ensuite récupérées par centrifugation et ont subi soit directement un lavage à l'eau (3 fois à 5 °C pendant 15 min à 16 500 rpm) suivi d'un séchage à 60 °C pendant 48 h, soit une étape intermédiaire de recuit à 200 °C de 1 h 30 ou de 16 h avant d'être lavées puis séchées. Elles ont été ensuite caractérisées.

Pour plus de clarté, les échantillons synthétisés par la voie sol-gel sont notés en adoptant la notation « SG_*temps de synthèse_température de synthèse_oxydant_rtemps de recuit_rtempérature de recuit* ». Par exemple, l'échantillon noté SG_2h_95_H_2O_2 a été synthétisé pendant 2 h à 95°C par l'action de H_2O_2. De même, SG_2h_95_H_2O_2_r1h30_r200 a été synthétisé pendant 2 h à 95°C par l'action de H_2O_2 puis d'un recuit de 1 h 30 à 200 °C. L'ensemble des synthèses réalisées par voie sol-gel est reporté dans le l'Annexe 1 .

Dans le cas des NPs dopées, le protocole de synthèse est exactement le même. Les précurseurs choisis pour les éléments métalliques dopés sont aussi les précurseurs chlorés, afin de minimiser la diversité des contre-ions : $CoCl_2.6H_2O$ et $FeCl_3.6H_2O$. (*Figure* 39) La concentration métallique totale reste égale à $1{,}3.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

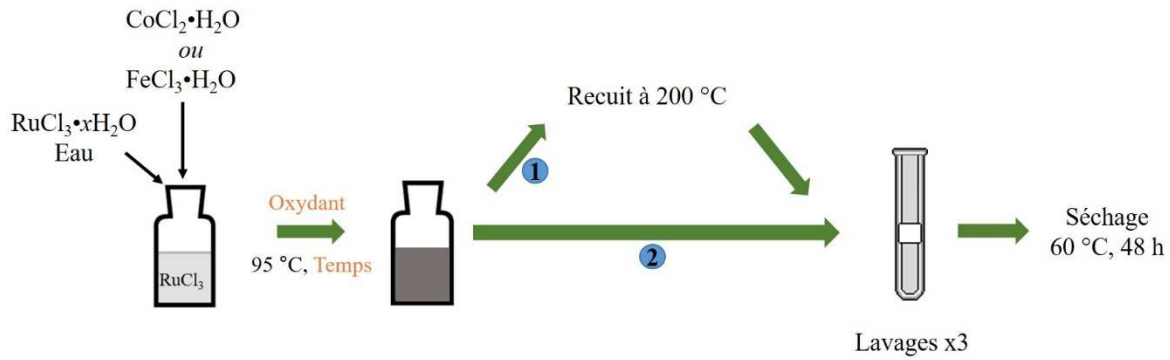


Figure 39: schéma du mode opératoire de synthèse par voie sol-gel des NPs de $Ru_{(1-x)}M_xO_y$ dopées - les éléments en orange sont les paramètres qui ont été variés.

De même pour plus clarté, l'échantillon SG_2h_95_H_2O_2_«5%Co» a été synthétisé pendant 2h à 95 °C par l'action de H_2O_2 avec $5\%_{atomique}$, taux visé, de Cobalt introduit. De même pour SG_2h_95_H_2O_2_«5% Fe» avec $5\%_{atomique}$, taux visé, de Fer. L'ensemble de ces échantillons est reporté dans l'Annexe 1 – Le 1 et 2 représentent les deux voies possibles.

c. Caractérisation des NPs de référence RuO_2 non dopées

L'échantillon SG_2h_95_H_2O_2 a servi de référence pour l'ensemble de l'étude. Sa caractérisation est donc présentée en détail.

La diffraction des rayons X (RX) ne montre pas de pic bien défini. (*Figure 40*) Seules deux bosses sont discernables sur le diffractogramme, l'une centrée à 34° (2θ) et l'autre à 57° (2θ). Il n'est pas possible d'attribuer ce diffractogramme à une phase cristalline quelconque avec certitude ; on peut tout au plus remarquer que les deux bosses correspondent aux pics de Bragg attendus les plus intenses de la phase rutile ([110], [101] et [211]). L'analyse de ce diffractogramme constituée de diffractions très larges peut être associée à une très faible cristallinité dont l'origine peut être le désordre (structure amorphe) ou à la petite taille des domaines cristallins très contraints. Ce dernier argument est confirmé par le diagramme calculé à partir de la structure RuO_2 pour une taille de cristallite de 1 nm.

On peut tout de même noter que le diffractogramme nous informe de l'absence d'impureté cristalline.

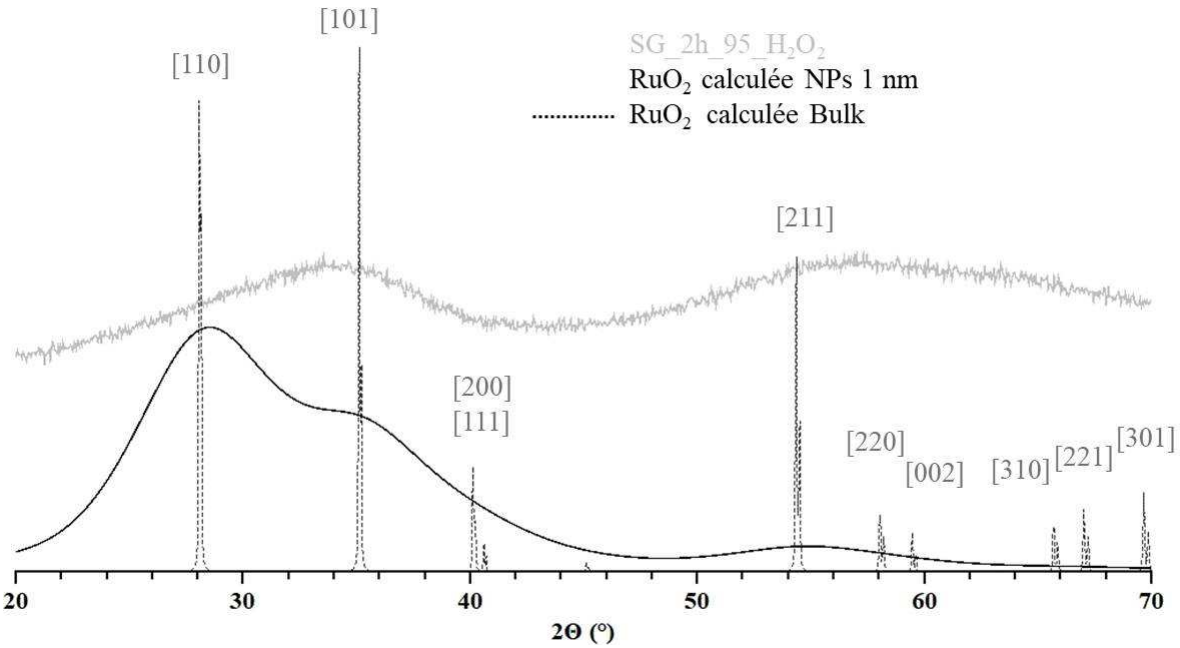


Figure 40 : Diffractogramme RX des nanoparticules de RuO_2, SG_2h_95_H_2O_2 et diffractogramme calculé à partir de la phase RuO_2 bulk (trait pointillé) et avec un facteur d'élargissement du à une taille de domaine cristallin de 1 nm (ICDS-84575) sur une anode au Cu $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54059 Å), $K_{\alpha 2}$ (λ = 1.54432 Å) (intensité relative 1 :0,5) (logiciel Material Studio).

Pour plus d'informations sur la structure de l'échantillon, une autre méthode de caractérisation a été utilisée, l'acquisition de la fonction de distribution de paires (PDF). Cette technique permet d'avoir accès à l'arrangement local des atomes à partir de l'analyse de la diffusion totale des rayons X. La courbe obtenue représente un histogramme des distances interatomiques présentes dans le système étudié. Une explication plus poussée de cette technique de caractérisation et de nos résultats seront présentés dans le chapitre 3. On se contentera ici de l'exploitation qualitative de l'analyse PDF pour identifier la structure rutile.

La comparaison de la PDF expérimentale de l'échantillon et de celle calculée sur une NP d'une structure de référence de type rutile RuO_2 (ICDS-84575) de taille 2 nm est présentée *Figure 40*. Celle-ci permet de prouver que les NPs présentent bien un arrangement local de type rutile.

Cette taille de NPs est aussi visible par MET. (*Figure 41*).

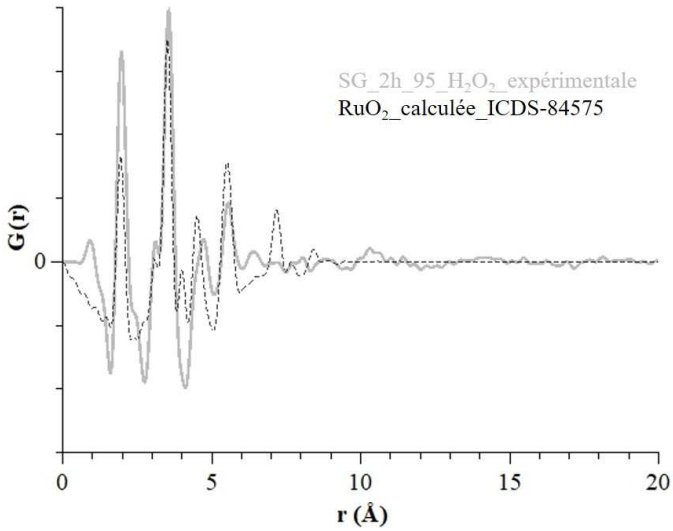


Figure 41 : Comparaison entre la fonction de distribution de paires (PDF) expérimentale de l'échantillon SG_2h_95_H_2O_2 (1) (trait plein) et de la PDF calculée pour une NP RuO_2 de 1 nm de diamètre de structure rutile (ICDS-84575) (trait pointillé).

D'après les clichés MET, les NPs RuO_2 ont une taille moyenne de 1,3 ± 0,2 nm. (*Figure* 42) La taille des NPs de rutile a été évaluée ici à partir d'une mesure manuelle, par l'intermédiaire du logiciel ImageJ, sur un ensemble statistique de 150 NPs. Cette taille est en accord avec les résultats reportés dans la littérature.[82]

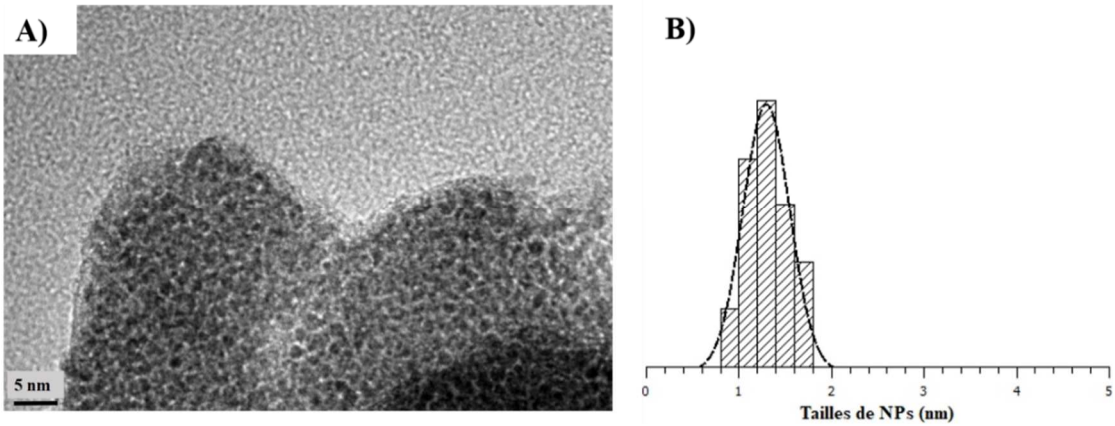


Figure 42 : A) Cliché MET de SG_2h_95_H_2O_2 (1) (x 350k) B) Courbe de distribution en taille des NPs de SG_2h_95_H_2O_2 (1) issue des clichés MET.

L'ATG permet de déterminer une perte de masse totale de 24 %. (*Figure 43 A*) Elle est couplée à une spectrométrie de masse. (*Figure 43 B*) Le *Tableau 3* présente les m/z recherchées lors de l'analyse. On peut constater que la perte majoritaire constatée est une perte d'eau. Il y existe aussi une perte progressive des ions Cl^-Cette dernière est toutefois 100 fois moins importante que la perte d'eau. Grâce à la dérivée de la perte de masse, il est possible de mettre en évidence trois pertes successives d'eau. Une première perte intervient à 80 °C, une seconde entre 100 et 200 °C (15 $\%_{massique}$ d'eau cumulés) et une troisième entre 350 et 400°C

(9 $\%_{massique}$). Ces trois pertes d'eau peuvent être attribuées successivement à l'eau de solvatation (entre NPs), l'eau de surface (surface des NPs H_2O-Ru) et l'eau de structure avec des interactions plus fortes qui peuvent être attribuées à des liaisons Ru-OH de surface ou des ponts hydroxo O-H au cœur de la NP. Il est assez difficile de clairement discriminer les deux premiers types d'eau, leur départ se fait à des températures proches. Grâce à cette analyse, et en prenant ne prenant pas en compte l'eau de solvatation, il est possible d'en déduire la formule moléculaire des NPs étudiée : RuO_2•1,6 H_2O, en ne prenant pas en compte l'eau de solvatation. L'ensemble des formules moléculaire au cours de ce manuscrit ne prendront pas en compte l'eau de solvatation.

Tableau 3 : Récapitulatif des m/z recherchées avec l'analyse thermogravimétrique

Fragments	**$[H_2O]^+$**	**$[SO]^+$**	**$[SO_2]^+$**	**$[SO_3]^+$**	**$[SO_4]^+$**	**$[RuO_4]^+$**	**$[CS]^+$**	**$[Cl]^+$**	**$[Na]^+$**
m/z	18	48	64	80	96	165	44	35/37	23

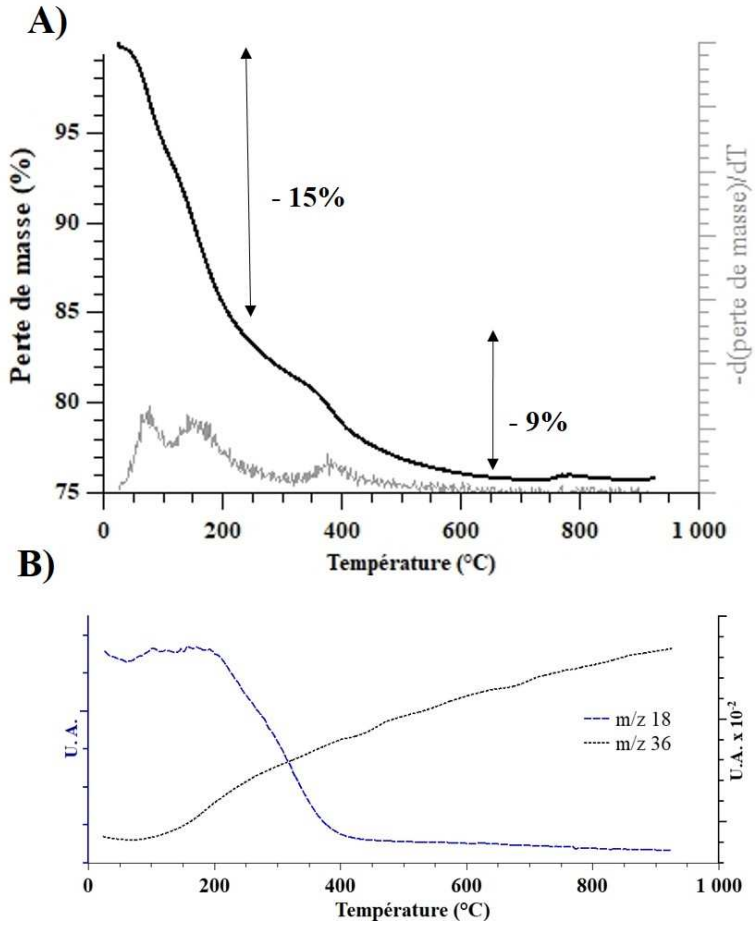


Figure 43 : A) ATG de SG_2h_95_H_2O_2 sous air à 5 °C/min de 25 à 900 °C ; B) Détection du courant en spectrométrie de masse de la température à m/z=18 et m/z = 36.

À l'issue de cette analyse, une collecte des données de diffraction des rayons X a été réalisée sur le résidu de poudre (chauffé à 950°C sous air). Celle-ci montre bien une phase RuO_2 rutile caractéristique (*Figure* 44) avec une taille de NP estimée à 22,2 ± 1,6 Å par une analyse

de type Debye-Scherrer. Les paramètres de mailles expérimentaux ont été calculés par pattern matching et sont $a = b = 4{,}4996(5)$ et $c = 3{,}0998(0)$ Å, donc d'un volume V = 62,76 Å^3.

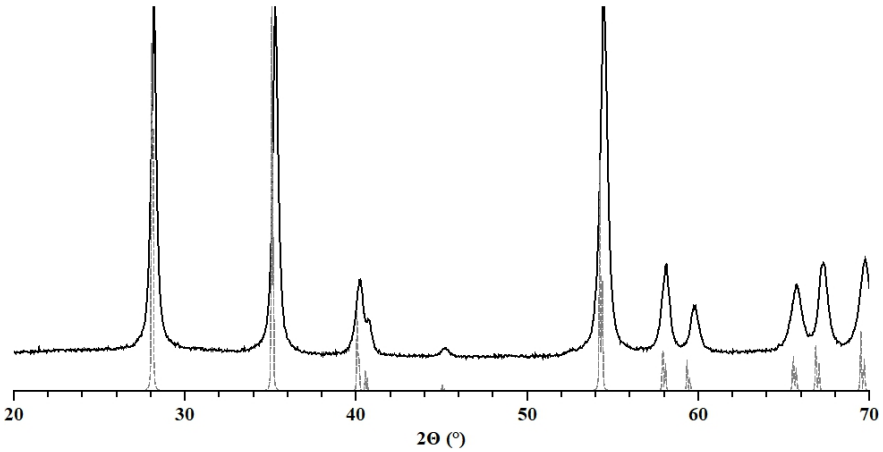


Figure 44 : Diffractogramme RX du résidu de poudre issu de l'analyse ATG de SG_2h_95_H_2O_2 et comparaison avec RuO_2 de l'ICDS-84575.

Ces NPs de SG_2h_95_H_2O_2 (1) ont une surface spécifique BET de 64,7 ± 1,3 m².g^{-1}, en accord avec la littérature.[82] Une estimation simple et rapide de la surface spécifique de RuO_2, avec une densité d = 6,97 g.cm^{-3}, et l'approximation d'un rayon moyen de NP de 1,5 nm, la surface spécifique devrait être de l'ordre de grandeur de 300 m².g^{-1}. La valeur mesurée largement en dessous de celle estimée peut s'expliquer par une agglomération importante des NPs lors de la mesure, un dégazage pas assez efficace avant la mesure avec des ligands de surface (l'eau) liés par des interactions fortes.

L'analyse EDX-MEB de SG_2h_95_H_2O_2 (1) confirme la présence de chlorure (8 %$_{massique}$) malgré les lavages successifs et met en évidence qu'il n'y a pas d'autre impureté.

Cet échantillon et ses caractérisations ont servi de référence à des fins de comparaison avec tous les autres échantillons pour lesquels les paramètres de synthèses ont varié ou un dopage effectué.

d. Variations des paramètres de synthèse – RuO_2 non dopées

Pour faciliter le dopage, explicité en II.1.e, certaines variations des paramètres par rapport à la synthèse de référence ont été envisagées:

- L'utilisation de $Na_2S_2O_8$ à la place de H_2O_2 comme oxydant
- Le temps de synthèse (2 h, 5 h et 10 h) toujours à 95 °C
- L'ajout d'une étape de recuit à 200 °C post-synthèse pendant 1 h 30 ou 16 h.

Les références de l'ensemble des échantillons de cette thèse sont détaillées en Annexe 1 et dans l'insert, les échantillons utilisés pour cette partie sont reportés dans le *Tableau 4*. Afin de faciliter la lecture et de pouvoir s'y référer, un numéro est attribué à chacun des échantillons et disposé entre parenthèse à la suite de la référence. Ce nombre correspond seulement à l'ordre d'apparition dans le manuscrit et est référencé dans les différents tableaux au sein du manuscrit.

Tableau 4 : Référence des échantillons de RuO_2 non dopés synthétisés par voie sol-gel basse température.

Numéro d'échantillon	Référence des échantillons	Oxydant	Temps de synthèse à 95 °C (h)	Temps de recuit à 200 °C
1	SG_2h_95_H_2O_2	H_2O_2	2	-
2	SG_2h_95_H_2O_2_r1h30_r200	H_2O_2	2	1 h 30
3	SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200	H_2O_2	2	16 h
4	SG_5h_95_H_2O_2	H_2O_2	5	-
5	SG_10h_95_H_2O_2	H_2O_2	10	-
6	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	2	-
7	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_r1h30_r200	$S_2O_8^{2-}$	2	1 h 30
8	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_r16h_r200	$S_2O_8^{2-}$	2	16 h
9	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	5	-
10	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	10	-

Plusieurs techniques de caractérisation (DRX, MET, EDX, ATG) ont été utilisées afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur la synthèse des NPs de RuO_2. Les diffractogrammes de l'ensemble de ces synthèses sont présentées dans la *Figure 45*.

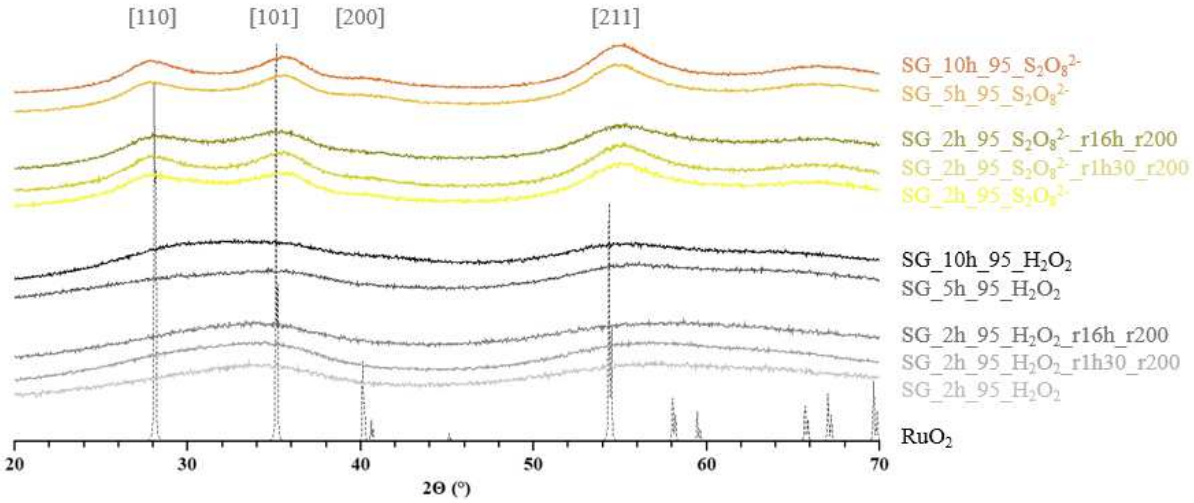


Figure 45 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des échantillons synthétisés par voie sol-gel soit par H_2O_2 soit par $S_2O_8^{2-}$ Le diffractogramme de RuO_2 est calculé à partir de la fiche ICDS-84575 sur une anode au Cu K_α,K_β.

Une première observation permet de constater que, lors de l'utilisation de $Na_2S_2O_8$ comme oxydant, les diffractogrammes présentent 3 bosses, certes très larges, mais mieux définies que dans le cas de l'emploi de H_2O_2 comme oxydant. Ces trois bosses, présentes à 28,0°, 35,0° et 54,2° (2θ), correspondent clairement aux trois pics les plus intenses de la phase rutile de RuO_2 indexées respectivement par les plans [110], [101] et [211]. De fait, la cristallinité des NPs semble plus importante lorsque cet oxydant plus fort est utilisé. En

revanche, comme décrit dans la littérature, l'augmentation du temps de synthèse de 2 h à 10 h n'affecte pas les diffractogrammes des rayons X.[82] Que ce soit avec $Na_2S_2O_8$ ou H_2O_2 à 2 h, 5 h ou 10 h, les pics de diffractions ne sont pas mieux définis. Ainsi la cristallinité des NPs formées ne change pas avec le temps de synthèse. Il en est de même pour le recuit à 200 °C : que ce soit avec $Na_2S_2O_8$ ou H_2O_2, 1 h 30 ou 16 h de recuit, tous les diffractogrammes sont similaires. Nous en concluons que la cristallinité ne dépend pas du type de recuit choisi.

L'étude des clichés MET de ces échantillons permet de proposer une taille moyenne des NPs (*Figure 47*). Celle-ci semble légèrement supérieure dans le cas de l'oxydant plus fort : SG_2h_95_H_2O_2 (1) révèle une taille moyenne de NPs de $1,3 \pm 0,2$ nm alors que SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6) présente une taille moyenne de NPs de $1,8 \pm 0,6$ nm, ce qui d'ailleurs explique les pics de diffraction légèrement mieux définis dans ce dernier cas.

La combinaison des résultats de la diffraction des rayons X et de l'étude de taille des NPs par clichés MET montre que les NPs oxydées par $S_2O_8^{2-}$ sont plus cristallines et légèrement plus grandes que celles préparées en présence de H_2O_2. (*Figure 47 A* et *B*). Le changement de temps de synthèse ou de recuit n'affecte ni la taille ni la morphologie des NPs (*Tableau 5*). Elles sont sphériques et leur taille est comprise entre $1,2 \pm 0,3$ et $1,9 \pm 0,5$ nm. L'influence du recuit à 200°C semble variable selon les échantillons, et il est difficile d'établir une tendance claire.

Tableau 5 : Tailles des NPs estimées à partir de clichés MET en fonction du type d'oxydant.

Echantillon (oxydant H_2O_2)	**Tailles de NPs (nm)**
SG_2h_95_H_2O_2 (1)	$1,3 \pm 0,2$
SG_2h_95_H_2O_2_r1h30_r200 (2)	$1,7 \pm 0,4$
SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200 (3)	$1,9 \pm 0,5$
SG_5h_95_H_2O_2 (4)	$1,7 \pm 0,3$
SG_10h_95_H_2O_2 (5)	$1,3 \pm 0,2$

Echantillon (oxydant $S_2O_8^{2-}$)	**Tailles de NPs (nm)**
SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6)	$1,8 \pm 0,6$
SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_r1h30_r200 (7)	$1,2 \pm 0,3$
SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_r16h_r200 (8)	$1,6 \pm 0,3$
SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$ (9)	$1,3 \pm 0,4$
SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$ (10)	$1,4 \pm 0,5$

Le changement d'oxydant a d'autres impacts sur les NPs, il influence notamment les contre-ions présents en surface des NPs. Comme expliqué précédemment, les NPs oxydées par H_2O_2 présentent un pourcentage atomique de 8 $\%_{atomique}$ de Cl^-. Dans le cas de l'échantillon SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6), l'analyse EDX mesure un pourcentage atomique de Cl^- de seulement 0,9 $\%_{atomique}$ et de Soufre de 1,9 $\%_{atomique}$.

RuO_2, noir, absorbe dans le visible, mais absorbe aussi complètement dans l'IR. Pour pouvoir obtenir un spectre IR par transmission il faut le diluer. C'est ce qui a été réalisé avec Françoise Maugé au laboratoire Catalyse & Spectrochimie à l'ENSICAEN, Université de Caen. Les NPs de RuO_2 ont été déposées/diluées sur de l'alumine sèche Al_2O_3. Une pastille a été réalisée, elle a ensuite été subi une activation sous vide en chauffant à 150 °C pendant 16 h. Un spectre IR a été mesuré avant et après activation. (*Figure 46 A* et *B*)

L'attribution des pics avant activation met en évidence la présence d'eau en surface par des bandes larges et composites correspondant aux vibrations d'élongation de liaisons νO-H à 3490 cm^{-1} (nommé A en *Figure 46*) des groupes hydroxyles et 1641 cm^{-1} (B) de molécule d'eau

non dissociées. La bande de vibration d'élongation à 1467 cm^{-1} (C) est associée aux liaisons S=O. Après activation, le spectre est mieux défini. La largeur de la bande d'élongation de vibration A diminue mais est toujours présente. L'activation diminue l'intensité de cette bande mais il reste encore différents vibrateurs associés aux groupements OH. Les bandes comprises entre 1310 et 1480 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation des liaisons S=O, caractéristiques des groupements sulfates.[115–118] (*Tableau 6*) Il serait intéressant d'envisager un échange avec D_2O afin de mettre en évidence les différents types de liaisons O-H du système.

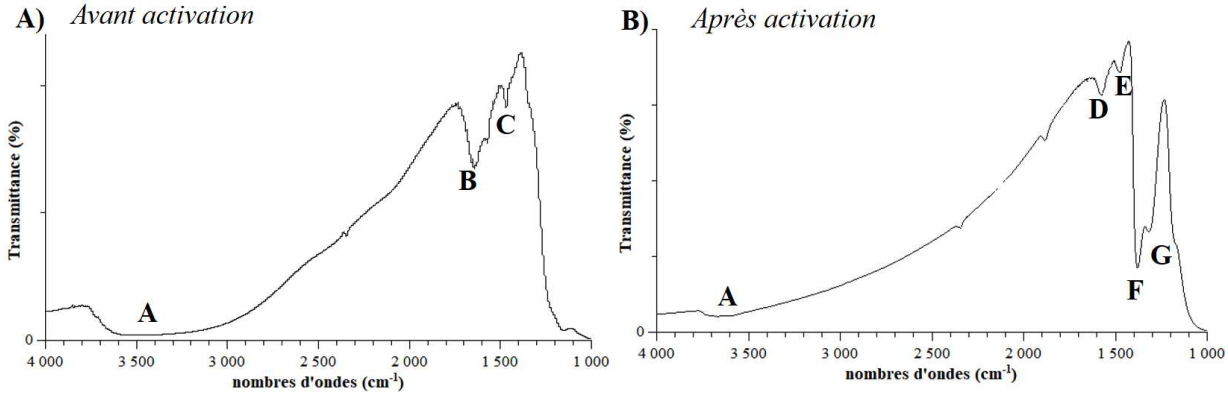


Figure 46 : Spectre IR par transmission de RuO_2 sur Al_2O_3 : A) Avant activation ; B) Après activation

Tableau 6 : Attribution des pics des spectre IR de RuO_2/Al_2O_3 avant et après activation[115–118]

Label du pic	Nombre d'onde (cm-1)	Attribution
A	3200-3600	ν_{O-H}
B	1641	ν_{O-H} (H_2O)
C	1467	$\nu_{S=O}$
D	1576	ν_{O-H}
E	1473	$\nu_{S=O}$ (S=O)
F	1379	$\nu_{S=O}$ (O=S=O)
G	1318	$\nu_{S=O}$ (S---O)

En couplant l'analyse de la spectroscopie IR et celle de l'EDX-MEB on peut en déduire que le Soufre détecté par EDX correspond bien à des contre ions de surface attribuable à des sulfates, de réels complexants de surface, que ni les lavages ni l'activation sous vide en chauffant n'enlève.

Les surfaces spécifiques BET des échantillons SG_2h_95_H_2O_2 (1) et SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6) sont respectivement de 64,7 ± 1,3 $m^2.g^{-1}$ et de 118,5 ± 3,3 $m^2.g^{-1}$, toujours largement en deçà de la valeur estimée, par un rapide calcul, de 300 $m^2.g^{-1}$. Bien que les particules restent agrégées, cette différence peut aussi s'expliquer par la présence de sulfate en surface pour le deuxième échantillon. Les sulfates sont connus pour être de bons complexants. Ainsi en leur présence, l'eau développe des interactions plus faibles avec la surface. Le traitement avant la mesure BET consiste en un dégazage pendant 16h sous vide à 100 °C. Les molécules d'eau en interactions faibles seront donc retirées. En revanche dans le cas de l'échantillon SG_2h_95_H_2O_2 (1), où il n'y a pas de sulfate, les molécules d'eau sont liées par

des interactions fortes avec la surface, pour lesquelles ce type de dégazage n'est pas suffisant. Ainsi le traitement précédant la mesure est sûrement plus efficace pour SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6) que pour SG_2h_95_H_2O_2 (1), ce qui peut aussi expliquer la différence de valeurs de surface spécifique.

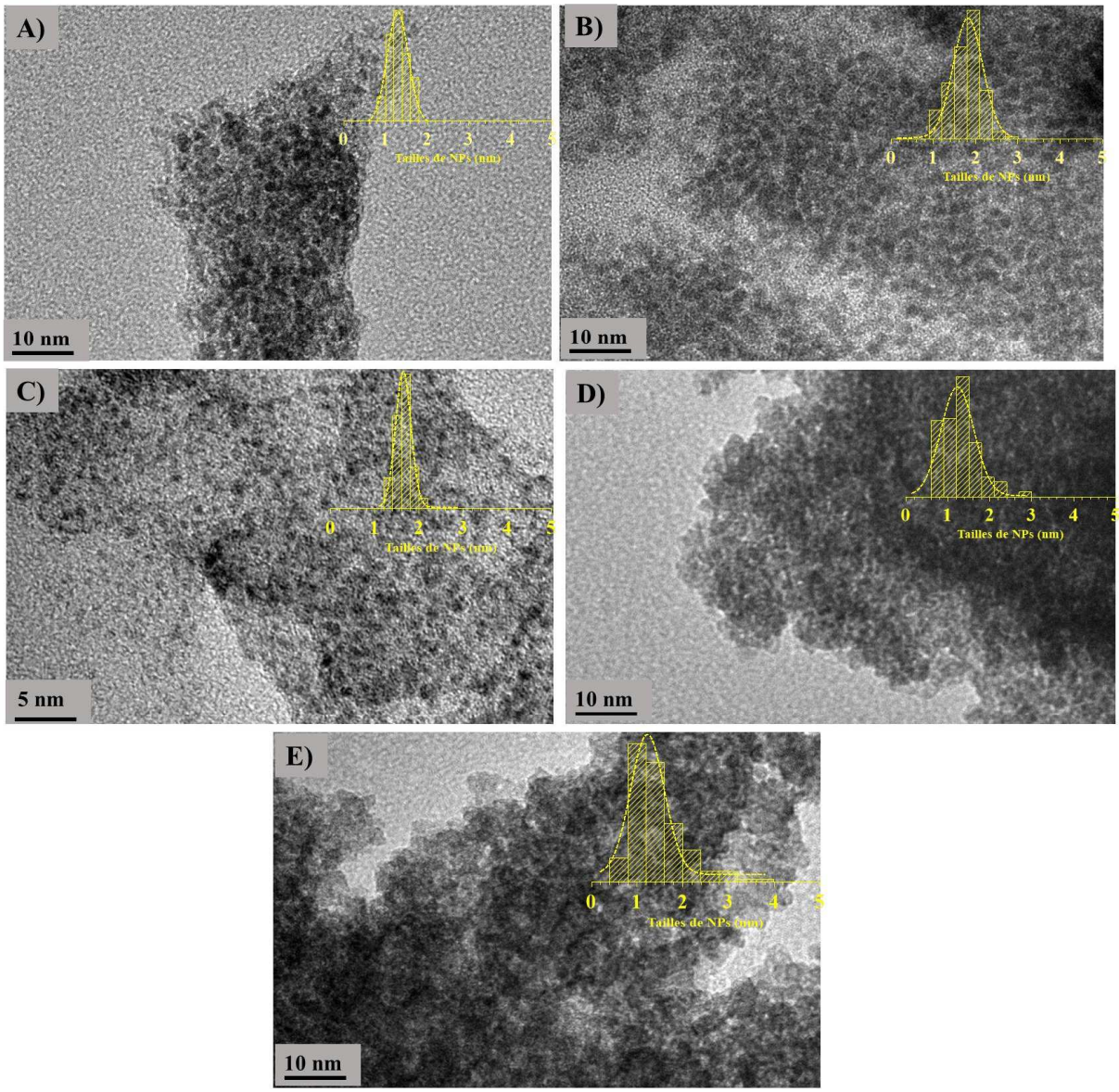


Figure 47 : Clichés MET A) SG_2h_95_H_2O_2 (1) B) SG_2h_95_H_2O_2_r1h30_r200 (2) ; C) SG_5h_95_H_2O_2 (4) ; D) SG_5h_95_ $S_2O_8^{2-}$ (9) E) SG_10h_95_ $S_2O_8^{2-}$ (10) - Les insertions sont les histogrammes de distributions en tailles des NPs.

L'ATG de l'échantillon SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6) montre trois pertes de masse successives à 80 °C, entre 100 et 200 °C et la dernière entre 550 et 650 °C. (*Figure* 48 *A*) Grâce à la spectrométrie de masse les deux premières pertes sont attribuables à une perte d'eau (perte de 13% en masse) et la troisième à des dérivés soufrés (perte de 6% en masse). (*Figure 48 B* et *Tableau 3*). Ainsi SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6) présente des dérivés soufrés en surface et est moins hydraté que le solide obtenu avec l'oxydant H_2O_2 (13% d'eau contre 24% pour

SG_2h_95_H_2O_2 (1)). On peut donc lui attribuer la formule moléculaire suivant RuO_2•0,9H_2O. Sachant que l'eau de structure augmente le désordre structural interne à la NPde RuO_2 (voir I.2.), ce résultat est en accord avec le plus faible cristallinité des échantillons oxydés avec H_2O_2 visible en diffraction des RX.

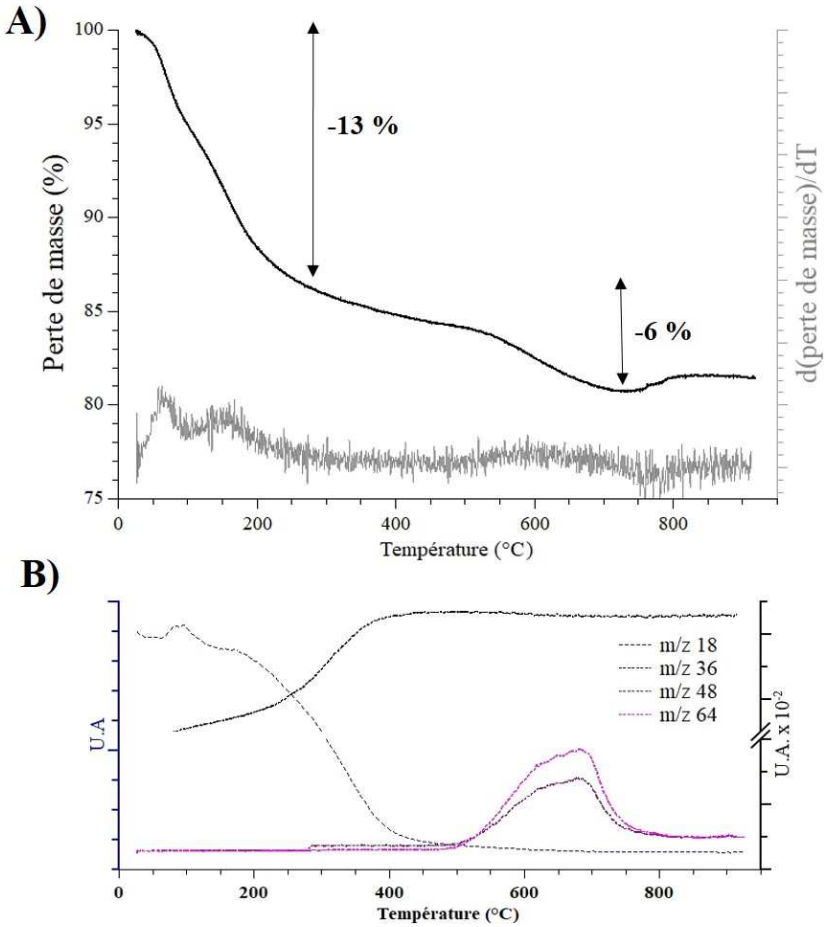


Figure 48 : A) ATG de SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6) ; B) Détection en spectrométrie de masse

L'ensemble des échantillons oxydés par $S_2O_8^{2-}$ est analysé par ATG et les mesures sont comparées en *Figure 49 A* et *B*. L'ensemble de ces mesures sont similaires, elles présentent toutes trois pertes de masses successives, dont les deux premières sont attribuables à l'eau et la dernière à des dérivés soufrés d'après l'étude en spectrométrie de masse auparavant effectuées. La comparaison de ces mesures montre un taux d'hydratation toutefois différents en fonction des conditions opératoires. Le temps de synthèse (*Figure 49 A*), a peu d'impact sur le taux d'hydratation. En effet, il y a une perte de masse équivalente pour les échantillons 12% SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$(10) et SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6) ce qui conduit au formule respectivement de RuO_2•1,0H_2O et RuO_2•0,9H_2O. En revanche les différences d'hydratation sont plus grandes en fonction de la durée du recuit (*Figure* 49 *B*).Celui-ci diminue avec l'augmentation du temps de recuit. L'échantillon qui a subi un recuit pendant 16h à 200 °C présente une perte de masse d'eau de seulement 9% (RuO_2•0,5H_2O) contre 12 % à 1 h 30 de recuit (RuO_2•0,7H_2O). L'ensemble des formules brutes est présenté dans le *Tableau 7* pour plus de clarté.

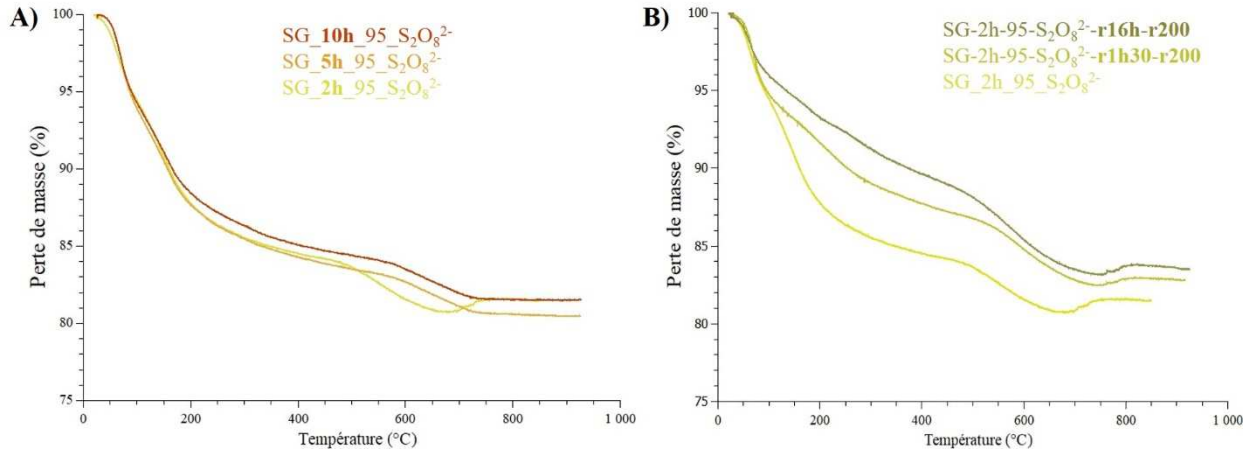


Figure 49 : Comparaison des ATG des échantillons oxydés par $Na_2S_2O_8$ A) avec différents temps de synthèse B) avec différents temps de recuit

Tableau 7 : Formule brute des échantillons déterminée par analyse ATG.

N°	Echantillon	Formule brute
6	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$	RuO_2•1,4H_2O
7	SG_2h_95_ $S_2O_8^{2-}$_r1h30_r200	RuO_2•1,0H_2O
8	SG_2h_95_ $S_2O_8^{2-}$_r16h_r200	RuO_2•0,8H_2O
9	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$	RuO_2•1,6H_2O
10	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$	RuO_2•1,5 H_2O

La synthèse sol-gel basse température utilisée est donc répétable et robuste avec des variations notables de conditions de synthèses que sont le temps de recuit et le temps de synthèse. Ni l'un ni l'autre n'influence fortement la cristallinité ou la taille des NPs, comprise entre 1,3 et 2,0 nm, seul le taux d'hydratation varie sensiblement.

En ce qui concerne la synthèse de NPs de RuO_2 non dopées, l'utilisation de $Na_2S_2O_8$ apporte uniquement une légère meilleure cristallinité et donc un taux d'hydratation plus faible. Il convient de garder en tête que la présence de sulfate en surface peut être problématique pour de futurs tests catalytiques. Les recuits n'ont pas une grande influence et il ne parait pas forcément nécessaire de rajouter cette étape de synthèse. Cependant toutes ces modifications de paramètres de synthèses ont été menées dans le but d'étudier le futur dopage de RuO_2.

e. Etude du dopage des NPs de RuO_2 par du Cobalt et du Fer

L'étude de l'insertion de dopant (M = Co ou Fe) a été menée en utilisant le protocole développé dans le paragraphe II.b., Nous avons décidé de ne doper RuO_2 qu'à hauteur de 5 $\%_{atomique}$ en Co ou en Fe, taux visé, et de comparer les échantillons correspondant à des temps de synthèse de 2 h, 5 h ou 10 h à 95 °C sans recuit, ou de 2 h à 95 °C avec un recuit de 16 h à 200 °C, avec les deux oxydants. Les références de tous les échantillons présentés dans cette partie sont explicitées dans le *Tableau 8* ainsi qu'en Annexe 1. Après l'analyse des synthèses

précédentes où le temps de recuit influence peu les NPs obtenues, seules les synthèses avec des recuits les plus longs de 16h ont été menées dans le cas des NPs dopées. Les études sur le dopage au Co ou Fe ont été menées en parallèle. De plus, il faut noter qu'un essai de dopage à hauteur de 15 $\%_{atomique}$, taux visé, a été mené. Cet échantillon, noté *SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co»* est présenté en italique dans le tableau de référence. Au vu des résultats de cet échantillon, qui seront présentés par la suite, le choix d'un dopage supérieur à 5 $\%_{atomique}$ n'a pas paru judicieux. Cet échantillon a permis de déterminer la restriction du pourcentage de 5$\%_{atomique}$ de dopant pour cette étude.

Tableau 8 : Référence des échantillons de RuO_2 dopés à théoriquement à 5%Co ou 5%Fe synthétisés par une voie sol-gel à basse température.

N°	Référence de l'échantillon	Oxydant	Temps de synthèse à 95 °C (h)	Temps de recuit (h)	Pourcentage visé de dopant
11	SG_2h_95_H_2O_2_«5%Co»	H_2O_2	2	-	5 % Co
12	SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200_«5%Co»	H_2O_2	2	16	5% Co
13	SG_5h_95_H_2O_2_«5%Co»	H_2O_2	5	-	5 % Co
14	SG_10h_95_H_2O_2_«5%Co»	H_2O_2	10	-	5 % Co
15	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	$S_2O_8^{2-}$	2	-	5 % Co
16	*SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co»*	*$S_2O_8^{2-}$*	*2*	-	*15 % Co*
17	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_r16h_r200_«5%Co»	$S_2O_8^{2-}$	2	16	5 % Co
18	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	$S_2O_8^{2-}$	5	-	5 % Co
19	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	$S_2O_8^{2-}$	10	-	5 % Co
20	SG_2h_95_H_2O_2_«5%Fe»	H_2O_2	2	-	5 % Fe
21	SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200_«5%Fe»	H_2O_2	2	16	5 % Fe
22	SG_h_95_H_2O_2_«5%Fe»	H_2O_2	5	-	5 % Fe
23	SG_2h_95_H_2O_2_«5%Fe»	H_2O_2	10	-	5 % Fe
24	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	$S_2O_8^{2-}$	2	-	5 % Fe
25	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_r16h_r200_«5%Fe»	$S_2O_8^{2-}$	2	16	5 % Fe
26	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	$S_2O_8^{2-}$	5	-	5 % Fe
27	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	$S_2O_8^{2-}$	10	-	5 % Fe

Dans un premier temps, l'acquisition des données de diffraction des rayons X a été réalisée sur tous ces échantillons. Aucune phase cristalline d'oxyde de Fer ou de Cobalt n'est détectée, ce qui montre clairement l'absence d'une séparation de phase $RuO_2/Fe_xO_y/Co_xO_y$. (*Figure 50 A et B*)

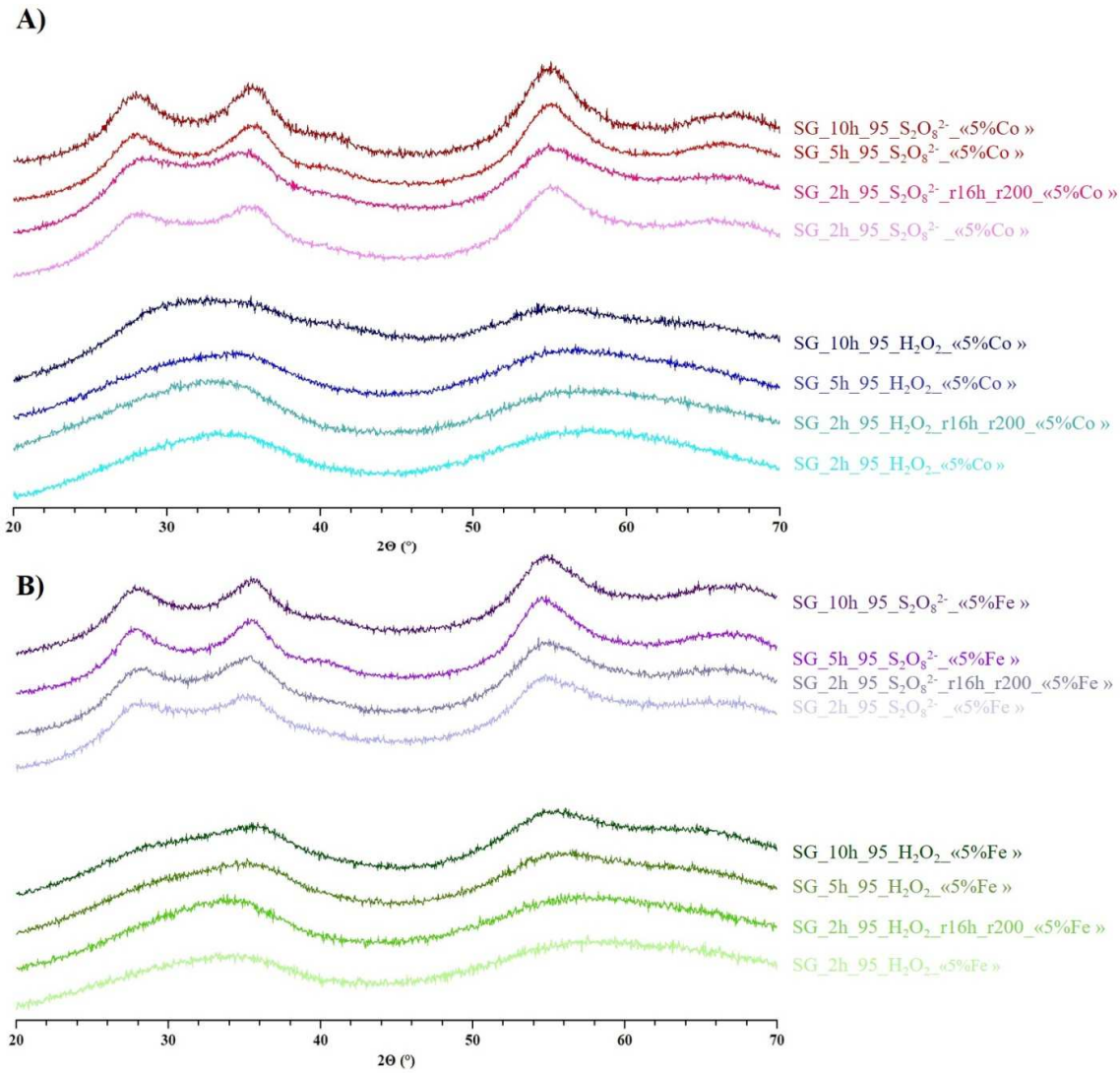


Figure 50 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des échantillons synthétisés par voie sol-gel basse température après variation des paramètres de synthèse : A) pour les solides dopés au cobalt; B) pour les solides dopés au fer,

Les observations sont les mêmes pour les deux familles d'échantillons, *i.e.* $Ru_{1-x}Co_xO_{2-y}H_z$ et $Ru_{1-x}Fe_xO_{2-y}H_z$. Les diffractogrammes présentent des allures similaires à ceux obtenus lors de la synthèse de RuO_2 dans les mêmes conditions : complètement amorphe dans le cas de l'utilisation de H_2O_2 assortis de trois bosses larges à 28,0°, 35,0° et 54,2° (2θ) qui peuvent de nouveau s'indexer par les plans [110], [101] et [211] ; ces pics de la phase rutile de RuO_2 sont plus intenses, dans le cas de l'utilisation de $Na_2S_2O_8$ et révèlent une meilleure cristallinité des NPs, sans pour autant donner d'information structurale sur le caractère effectif du dopage.

L'allongement du temps de synthèse ou l'ajout d'une étape de recuit n'ont pas d'impact sur la cristallinité des NPs, et n'engendre pas de démixtion visible par diffraction des RX.

L'ajout des précurseurs de Fer ou de Cobalt ne change pas la morphologie des NPs. (*Figure 51*) Elles sont toutes sphériques et de taille comprise entre 1,0 ± 0,3 et 1,9 ± 0,5 nm, déterminées par analyse des clichés MET. (*Tableau 9*)

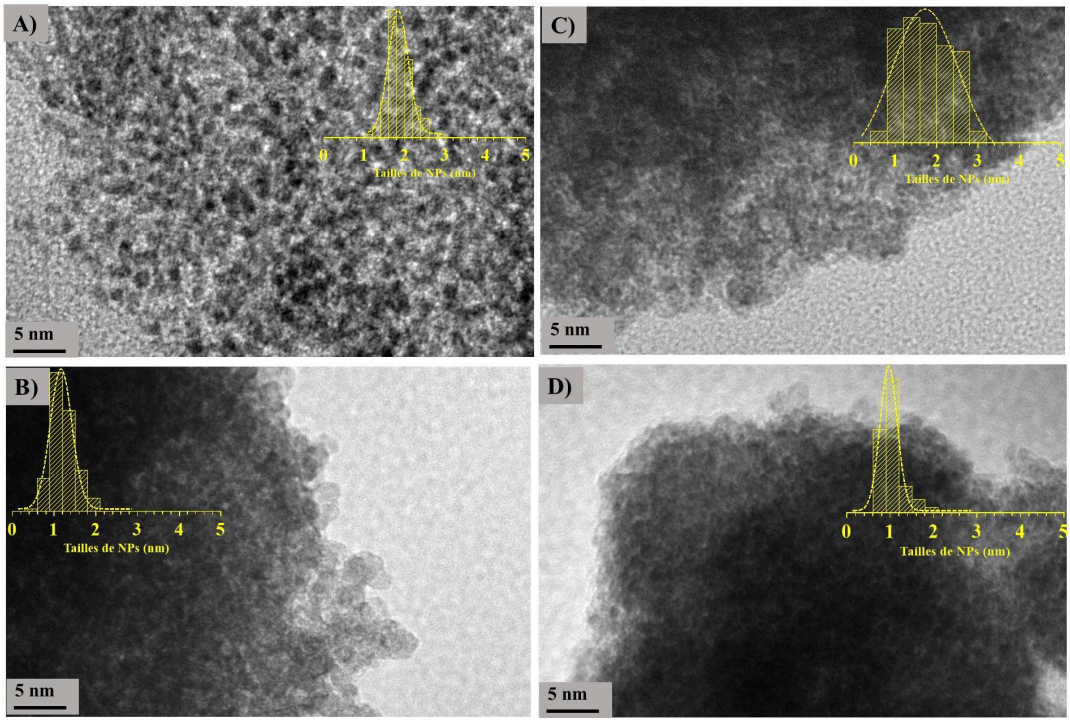


Figure 51 : Clichés MET : A) SG_10h_95_H_2O_2_«5%Co» (14) ; B) SG_5h_95_ $S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (18 ;) C) SG_2h_95_ H_2O_2_r16h_r200_« 5%Fe » (21) ; D) SG_2h_95_ $S_2O_8^{2-}$_« 5%Fe » (24).

Tableau 9 : Tailles des NPs dopées au Fer et au Cobalt estimées à partir de clichés MET.

Echantillon (oxydant H_2O_2– dopées Co)	**Tailles (nm)**	**Echantillon (oxydant H_2O_2 – dopées Fe)**	**Tailles (nm)**
SG_2h_95_H_2O_2_«5%Co»(11)	1,8 ± 0,3	SG_2h_95_H_2O_2_«5%Fe»(20)	1,1 ± 0,2
SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200_«5%Co»(12)	1,1 ± 0,3	SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200_«5%Fe»(21)	1,7 ± 0,6
SG_5h_95_H_2O_2_«5%Co»(13)	1,0 ± 0,3	SG_5h_95_H_2O_2_«5%Fe»(22)	1,8 ± 0,6
SG_10h_95_H_2O_2_«5%Co»(14)	1,9 ± 0,3	SG_10h_95_H_2O_2_«5%Fe»(23)	1,3 ± 0,2

Echantillon (oxydant $S_2O_8^{2-}$ – dopées Co)	**Tailles (nm)**	**Echantillon (oxydant $S_2O_8^{2-}$ – dopées Fe)**	**Tailles (nm)**
SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»(15)	1,6 ± 0,4	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_« 5%Fe »(24)	1,0 ± 0,3
SG_2h_95_ $S_2O_8^{2-}$ r16h_r200_«5%Co»(17)	1,9 ± 0,5	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ r16h_r200_«5%Fe»(25)	1,3 ± 0,2
SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»(18)	1,2 ± 0,3	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»(26)	1,5 ± 0,4
SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»(19)	1,3 ± 0,4	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»(27)	1,9 ± 0,3

Afin d'étudier l'insertion des dopants Co et Fe, des analyses EDX-MEB ont été menées sur chaque échantillon. Afin de déterminer le ratio atomique M_{dopant}/Ru réellement présent dans l'échantillon, un minimum de cinq spectres a été collecté sur chaque échantillon, dans des zones différentes de la préparation. Le pourcentage atomique donné finalement est une valeur moyenne issue de ces cinq spectres. Pour considérer que l'échantillon était dopé, une différence

comprise 0,5 % et 1,0 % sur le ratio M_{dopant}/Ru entre chacun des cinq spectres a été considérée comme acceptable. Au-dessus de cette valeur, l'échantillon a été considéré comme non-homogène et donc comme un échec du dopage. De plus les échantillons avec des moyennes comprises entre 0,0 et 0,5%, au vu de l'incertitude de la mesure EDX, n'ont pas été considérés comme dopés. Les résultats de l'EDX-MEB sont résumés dans le tableau suivant. (*Tableau 10*)

Tableau 10 : Pourcentage atomique en cobalt et en fer des échantillons dopés, déterminé à partir des mesures EDX-MEB. .(case rose : invalidation du dopage, case verte : validation du dopage)

N°	Nom de l'échantillon	Moyenne des %M mesurés	déviation maximale (%)	Validation de l'insertion	Formule brute
11	SG_2h_95_H_2O_2_«5%Co»	0,0 %Co	0,0	Non	-
12	SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200_«5%Co»	0,2 %Co	0,7	Non	-
13	SG_5h_95_H_2O_2_«5%Co»	0,0 %Co	0,0	Non	-
14	SG_10h_95_H_2O_2_«5%Co»	0,0 %Co	0,0	Non	-
15	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	0,3 %Co	1,0	Non	-
16	*SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co»*	*5,0 %Co*	*2,0*	*Non*	-
17	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_r16h_r200_«5%Co»	0,0 %Co	0,0	Non	-
18	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	1,1 %Co	0,4	Oui	$Ru_{0,99}Co_{0,01}O_{2-y}H_z$
19	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	1,8 %Co	0,3	Oui	$Ru_{0,98}Co_{0,02}O_{2-y}H_z$
20	SG_2h_95_H_2O_2_«5%Fe»	5,0 %Fe	0,6	Oui	$Ru_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-y}H_z$
21	SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200_«5%Fe»	4,7 %Fe	0,6	Oui	$Ru_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-y}H_z$
22	SG_5h_95_H_2O_2_«5%Fe»	4,9 %Fe	0,3	Oui	$Ru_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-y}H_z$
23	SG_10h_95_H_2O_2_«5%Fe»	4.1 %Fe	0,9	Oui	$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$
24	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	2,8 %Fe	0,5	Oui	$Ru_{0,97}Fe_{0,03}O_{2-y}H_z$
25	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$-r16h_r200_«5%Fe»	2,5 %Fe	0,5	Oui	$Ru_{0,98}Fe_{0,02}O_{2-y}H_z$
26	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	4,0 %Fe	0,3	Oui	$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$
27	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	4,6 %Fe	0,4	Oui	$Ru_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-y}H_z$

L'analyse EDX-MEB de *SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_« 15%Co » (16)* donne une moyenne de 5 $\%_{atomique}$ effectif de Co dans le système avec une dispersion très grande des mesures (2 %). Nous en avons déduit une capacité limite de dopage de taux égal à 5 $\%_{atomique}$. À partir de ce résultat il a été décidé que le taux de dopage préférentiel pour les synthèses serait de 5 $\%_{atomique}$ les NPs étudiées. Pour tous les autres échantillons, l'analyse EDX-MEB met en évidence que les deux métaux utilisés, Co et Fe, ne se comportent pas de la même façon vis-à-vis de l'insertion. Les différences de ratio Fe/Ru entre les différents spectres sont très faibles, aucun échec de dopage n'est montré pour ce dopant. Pour le Fer, le pourcentage mesuré est dans la majorité des échantillons très proche du pourcentage visé (5 $\%_{atomique}$), le taux de dopage mesuré est compris entre 2,5 et 4,9 $\%_{atomique}$. Les pourcentages les plus élevés sont notamment obtenus pour les synthèses faites avec H_2O_2. Dans le cas du dopage au Co, aucune des synthèses ayant utilisées H_2O_2 comme oxydant ne détecte de Co ($\%Co_{mesuré} < 0,2$ %), donc aucune ne permet

de supposer une insertion de Co dans la structure RuO_2, même en présence d'un recuit. Dans le cas de l'utilisation de $Na_2S_2O_8$, l'insertion de Cobalt semble possible dès lors que le temps de synthèse est au minimum de 5 h. Les échantillons SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (18) et SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (19) montrent la présence d'un dopage à hauteur respectivement de 1,1 et 1,8 $\%_{atomique}$. En deçà de 5 h de temps de synthèse, il n'y a pas d'insertion de Co, et ce malgré l'ajout d'une étape de recuit. Les ratios obtenus par EDX-MEB sont égaux à zéro, ou présentent une dispersion en valeur bien trop importante pour qu'il s'agisse d'un dopage. Ces valeurs pourraient plus s'apparenter à des atomes isolés en surface ou encore une phase soit amorphe de Co, soit cristalline mais de tailles de particule trop petite pour être détectée par la diffraction des rayons X. Dans l'ensemble, nous observons donc une plus grande difficulté à insérer du Cobalt que du Fer dans la structure RuO_2.

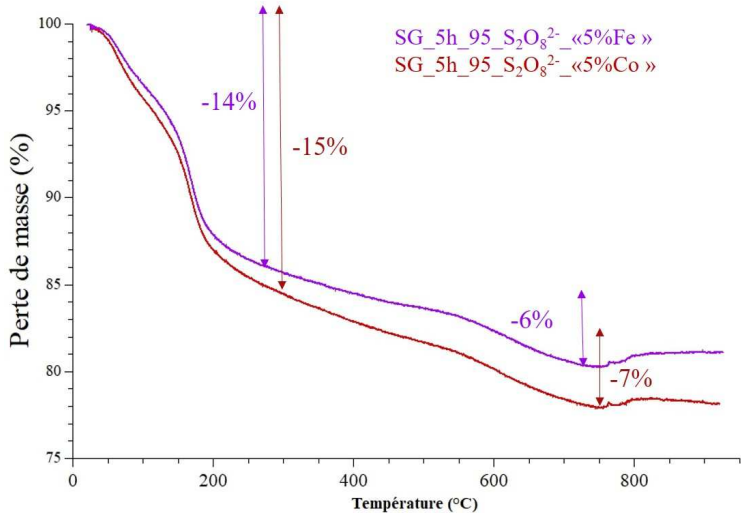


Figure 52 : ATG des échantillons SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_ «5%Fe» (26) et SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (18)

L'analyse thermique des échantillons SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (26) et SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (18) (*Figure 52*) montre que les taux d'hydratation sont relativement similaires dans les deux cas, respectivement de 14 ($Ru_{0,96}Fe_{0,4}O_{2-y}H_z$•0,8$H_2O$) et 15 % ($Ru_{0,99}Co_{0,1}O_{2-y}H_z$•0,9$H_2O$), malgré une importante différence de pourcentage de dopant entre les deux échantillons. La deuxième perte de masse est attribuable à une perte de dérivés soufrés d'après la spectrométrie de masse décrite dans la partie précédente. On en déduit que les taux de sulfate sont proches avec Fe ou le Co. Après l'ATG, et donc une calcination sous air à 950 °C, les poudres sont analysées par diffraction des rayons X. Ces diagrammes de poudre sont comparés à des diffractogrammes calculés d'oxydes de Ruthénium, de Cobalt et de Fer. (*Figure 53 A* et *B*) Dans les deux cas de dopage, la structure cristalline RuO_2 rutile est l'unique phase cristalline présente. Ni les phases d'oxydes (Annexe 3) ni les phases d'oxyhydroxydes, présentées en Annexe 4 ne sont visibles. Il n'y a donc pas eu de démixtion, l'insertion du dopant au sein de la structure est stable à haute température. (*Figure* 53)

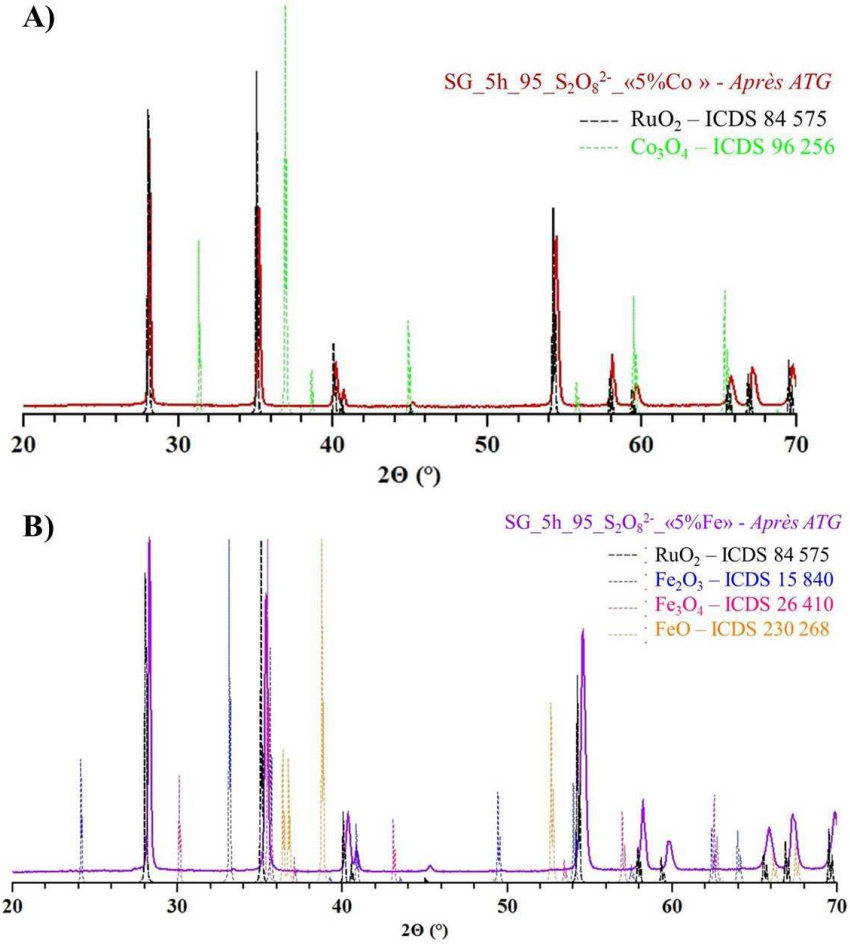


Figure 53 : A) Comparaison du diffractogramme de SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (18)-après ATG avec celui calculé des oxydes de Ru et de Co ; B) Comparaison du diffractogramme de SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (26)-après ATG avec celui calculé des oxydes de Ru et de Fe.

Les paramètres de maille pour SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (26) après calcination à 950 °C par le traitement ATG, sont estimés à $a = b = 4{,}4936$ Å et $c = 3{,}1014$ Å, pour un volume V = 62,63 Å^3 pour un taux de Co mesuré par EDX-MEB de 1,1 $\%_{atomique}$. Le volume de maille estimé par la même méthode des NPs de RuO_2 non dopées est de V = 62,75 Å (voir II.1.c). Il y a donc une contraction de la maille. De plus Petrykin *et al.* mettent en évidence une contraction du volume de maille en fonction de l'augmentation du taux de Co, avec V = 62,55 Å^3 pour un dopage à 5 $\%_{atomique}$ Co.[109] La valeur trouvée pour les paramètres de maille est en accord avec la littérature, et est compatible avec un dopage effectif à hauteur de 1,1 $\%_{atomique}$ Co de RuO_2, sans démixtion à 950 °C.

De même pour l'échantillon dopé au Fer, de SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (26), les paramètres trouvés par l'étude des diffractogrammes sont $a = b = 4{,}4952$ et $c = 3{,}1027$, donc un volume de V = 62,69 Å^3. Il y a un donc une contraction par rapport au RuO_2 non dopé. Et cette valeur est comparable à celles trouvées par Krtil *et al.*[107] Donc ce résultat est aussi compatible le dopage de RuO_2 par 4$\%_{atomique}$ de Fer.

Il est intéressant de présenter comme contre-exemple, le diffractogramme de l'échantillon *SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co» (16),* après calcination à 950 °C. Il y a des pics de diffraction d'une autre phase qui pourrait être attribuée à la phase spinelle de Co_3S_4 (avec un léger décalage en 2θ) attestant d'une démixtion, du moins d'une instabilité thermique du dopant. (*Figure 54*)

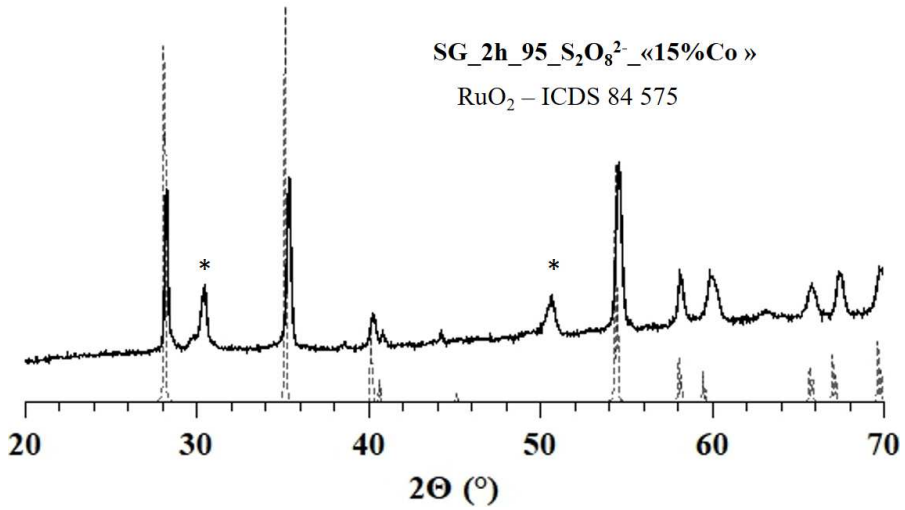


Figure 54 : Diagramme de diffraction des rayons X de SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co» (16) après calcination ATG à 950 °C. Les pics indexés par les étoiles peuvent être attribués à la phase Co_3S_4 (ICSD 24 212) avec un décalage en 2θ.

f. Résultats/Discussion

La synthèse de NPs de RuO_2 par voie sol-gel à basse température, permet d'obtenir de petites NPs monodisperses de taille comprise entre 1 et 2,5 nm. Cette synthèse initialement décrite avec H_2O_2 comme oxydant fonctionne dans des conditions similaires avec $Na_2S_2O_8$ sans que ni la taille ni la morphologie ne soient trop impactées. Ces NPs présentent une structure de type rutile RuO_2. La diffraction des RX montre que les NPs obtenues avec $Na_2S_2O_8$ comme oxydant sont plus cristallines. Les analyses thermiques mènent à un taux d'hydratation de plus faible lors de l'utilisation de cet oxydant. Les molécules d'eau étant liées au désordre local, ce résultat est cohérent. Par ailleurs, l'allongement du temps de synthèse ou l'ajout de recuit à 200 °C n'affecte ni la morphologie ni la taille des NPs, mais permet de diminuer légèrement le taux d'hydratation.

En ce qui concerne le dopage de RuO_2, il semble possible de synthétiser par cette voie des NPs dopées avec M = Co ou Fe de composition $Ru_{0,95}M_{0,05}O_{2-y}H_z$. Cependant ces deux métaux de transition ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis du dopage. L'insertion du Fer dans la structure cristalline de RuO_2 semble facile, l'ensemble des variations de paramètres de synthèse semblent mener de façon systématique à des NPs dopées. Cette synthèse semble donc efficace et elle est répétable. Des tests de répétabilité sont présentés en Annexe 5. En revanche, l'insertion de Cobalt ne se fait jamais avec l'oxydant H_2O_2 et semblent pouvoir

se faire à un très faible taux (entre 1 et 1,6 $\%_{atomique}$) en augmentant le temps de synthèse à 5 h et 10 h et avec l'oxydant $S_2O_8^{2-}$. Ceci peut s'expliquer par des différences de degré d'oxydation (DO). Dans la structure rutile RuO_2, le DO(Ru)est de +IV. Pour la synthèse, les précurseurs des métaux dopants utilisés sont $FeCl_3$ et $CoCl_2$ pour lesquels le DO(Fe) et le DO(Co) sont respectivement +III et +II. Le Co^{2+} est la seule forme du Cobalt stable en solution aqueuse, le Co^{3+} ne peut être stabilisé qu'en présence de ligands chélatants ou dans des solvants organiques. Un atome au degré d'oxydation +III peut aisément s'insérer dans une structure rutile RuO_2, comme il a été montré dans la partie I.3., car il existe de nombreuses possibilités pour compenser le déficit de charge. Cependant, l'insertion de Co^{2+} dans une NPs de 2 nm semble plus difficile. Une oxydation préalable du Co^{2+} en Co^{3+} est alors nécessaire afin de favoriser son insertion dans la structure rutile de RuO_2. D'après les potentiels standards présentés dans le *Tableau 2,* l'oxydation de Co^{2+} par H_2O_2 n'est pas thermodynamiquement favorisée, en revanche celle de Co^{2+} par $S_2O_8^{2-}$ l'est. Ceci explique la possibilité d'insertion du Cobalt dans les NPs de RuO_2 uniquement lorsque ce dernier oxydant est utilisé.

Toutefois, même en utilisant l'oxydant le plus fort, l'insertion n'est pas complète avec un maximum de 1,6 %Co introduit pour 5 $\%_{atomique}$ visé. (Annexe 5) Cette différence peut s'expliquer par la grande instabilité du Co^{3+} en solution, qui défavorise son insertion. On pourrait supposer la présence d'un oxyde ou oxyhydroxyde amorphe de Co dont la présence ne serait pas détectable au MET, ou encore un dépôt de Co(II)/Co(III) en surface des NPs mais dispersé aléatoirement.

Par cette étude, il est mis en évidence que le temps de synthèse et le choix de l'oxydant sont des facteur clés dans le cadre du dopage des NPs de RuO_2. Mais ils ne semblent pas suffire à permettre l'insertion de 5% de Cobalt dans les nanoparticules étudiées. Un autre facteur clé est la température de synthèse. Afin de favoriser l'insertion de dopant dans une structure, il faut augmenter la température.[95–102] Les températures élevées sont réputées pour favoriser l'insertion, par l'apport d'énergie, via la chaleur, au système. Cette énergie permet d'augmenter la mobilité des espèces et permet d'avoir accès à des états métastables. Dans ce cadre, nous avons développé une synthèse sol-gel haute température, appelée ici synthèse hydrothermale.

2. Synthèses hydrothermales de NPs dopées au Cobalt et au Fer

De nombreux protocoles par voie solvothermale ont été développés dont une partie a été présentée en partie I.[74] Dans le cadre de cette thèse, seule la voie aqueuse, donc la voie hydrothermale a été étudiée[76,77]. Les conditions hydrothermales correspondent aux conditions de températures et de pressions supérieures à 100 °C et 1 bar, respectivement. Elles favorisent la formation de structures métastables, plus variées que les structures favorisées thermodynamiquement. Elles se font dans une enceinte close ou un autoclave. L'augmentation de la température de synthèse permet l'abaissement de la constante diélectrique de l'eau, ce qui favorise la formation de paires d'ions. La viscosité de l'eau diminue également fortement avec la température, entrainant une plus grande mobilité des espèces dissoutes.[119] Ce sont par ces

processus physico-chimiques que la voie hydrothermale permet d'obtenir de nombreuses structures, parfois différentes de celles obtenues par voie sol-gel à basse température.

a. Protocole expérimental

Le nombre de moles de sels métalliques est pris constant par rapport à la voie sol-gel. La synthèse a été réalisée dans des autoclaves d'une capacité de 18 mL. $8{,}45 \times 10^{-4}$ mol au total de sels métalliques ($RuCl_3.xH_2O$, $CoCl_2.6H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$) sont introduits dans une chemise en téflon. 4 mL de H_2O_2 30%wt (3.9×10^{-2}mol ; 46 équivalents de sels métalliques) ou $1{,}7 \times 10^{-3}$ mol de $Na_2S_2O_8$ (2 équivalents de sels métalliques) dans un volume d'eau ajusté à 15 mL au total. L'ensemble est agité pendant quelques minutes afin de dissoudre les sels et d'homogénéiser le milieu. La chemise en téflon est insérée dans l'autoclave en acier avant d'être mis à l'étuve pendant 16 h à 150 °C. L'échantillon est ensuite centrifugé et lavé jusqu'à l'obtention d'un surnageant de pH neutre (3 lavages à l'eau pendant 15 min à 5 °C à 16 500 rpm). Puis, il est mis à sécher à 60°C à l'étuve avant d'être broyé puis caractérisé. *Figure 55*

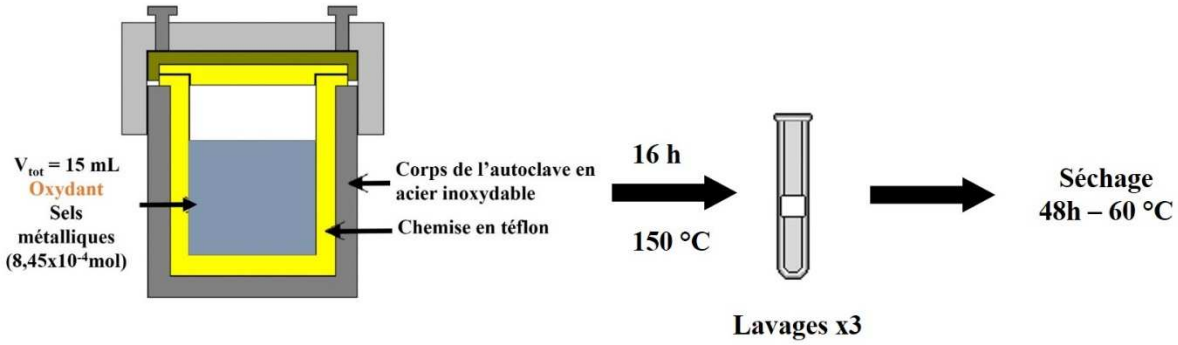


Figure 55 : Schéma du protocole expérimental de synthèse par voie hydrothermale des NPs de RuO_2 dopées ou non.

Les échantillons sont répertoriés de la manière suivante : une synthèse réalisée par voie hydrothermale à 150 °C pendant 16h avec l'oxydant H_2O_2 portera le nom de H_16h_150_H_2O_2. Si on y introduit dans le milieu réactionnel 5% de Co, il sera noté H_16h_150_H_2O_2_ « 5%Co ».

b. Caractérisations

L'influence de l'oxydant par cette voie a été le seul paramètre étudié, tout d'abord pour la formation de NPs de RuO_2 non dopées, puis pour l'étude d'un dopage visé à 5% en Co et Fe. Les échantillons étudiés dans cette partie sont présentés dans le *Tableau 11* ainsi que dans les Annexe 1.

Tableau 11 : Références des échantillons synthétisés par voie hydrothermale

N°	Référence de l'échantillon	Oxydant	Temps de synthèse	Température de synthèse	Pourcentage visé de dopant
28	H_16h_150_H_2O_2	H_2O_2	16	150	-
29	H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	16	150	-
30	H_16h_150_H_2O_2_«5%Co»	H_2O_2	16	150	5 %Co
31	H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	$S_2O_8^{2-}$	16	150	5 %Co
32	H_16h_150_$H_2O_2^{-}$_«5%Fe»	H_2O_2	16	150	5 %Fe
33	H_16h_150_$S_2O_8^{2--}$_«5%Fe»	$S_2O_8^{2-}$	16	150	5 %Fe

Les échantillons H_16h_150_H_2O_2 (28) et H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29) présentent en diffraction des rayons X quatre bosses à 28,0°, 35,0°, 40,1° et 54,2° (2θ), indexés respectivement par [110], [101], [200] et [211] de la phase rutile de RuO_2. (*Figure 56*) Les deux diffractogrammes sont assez similaires, cependant l'échantillon H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29) présente des bosses légèrement mieux définies (notamment la [200]) et plus fines que pour l'échantillon oxydé avec H_2O_2. La cristallinité est donc meilleure avec l'oxydant plus fort.

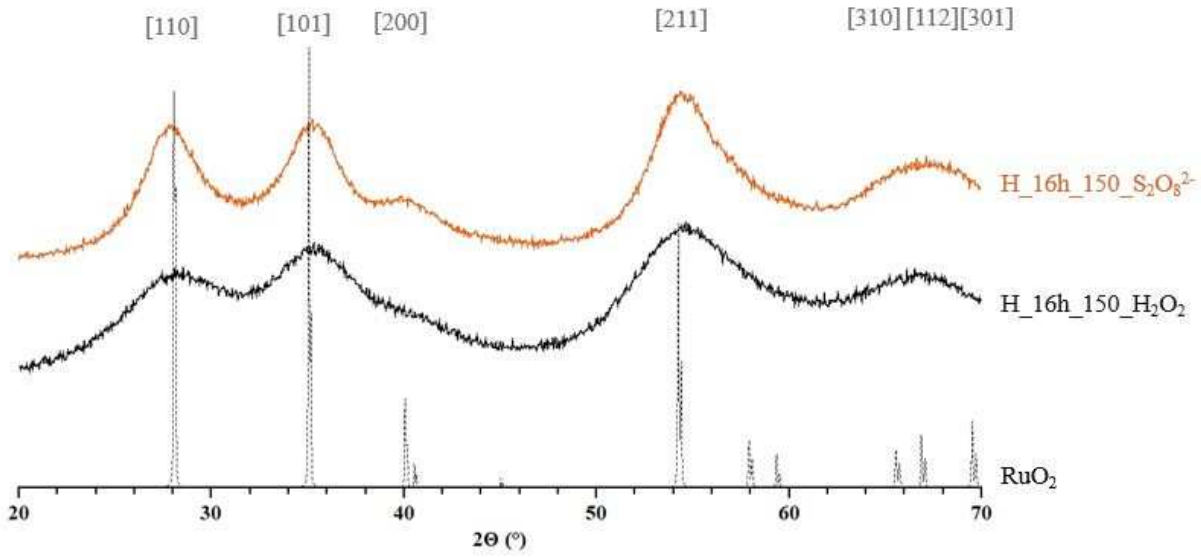


Figure 56 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des NPs de RuO_2 synthétisées par voie hydrothermale avec H_2O_2 ou $S_2O_8^{2-}$ et du diffractogramme calculé de RuO_2(ICDS-84575).

La mesure des tailles de particules par les clichés MET donne une taille moyenne de 1,3 ± 0,3 nm pour H_16h_150_H_2O_2 (28) et H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29). Les deux échantillons sont similaires, aucune anisotropie n'est observée, les NPs sont toujours sphériques comme le confirme les clichés MET. (*Figure 57*)

Les mesures BET donnent des surfaces spécifiques de 70,8 ± 1,2 $m^2.g^{-1}$ pour H_16h_150_H_2O_2 (28) et de 176,7 ± 2,5 $m^2.g^{-1}$ pour H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29). La différence entre ces deux valeurs peut s'expliquer de la même manière que dans le cas de la voie sol-gel. La présence de complexants de surface, les sulfates, le dégazage est surement plus efficace et permet *in fine* l'accès à une plus grande surface spécifique.

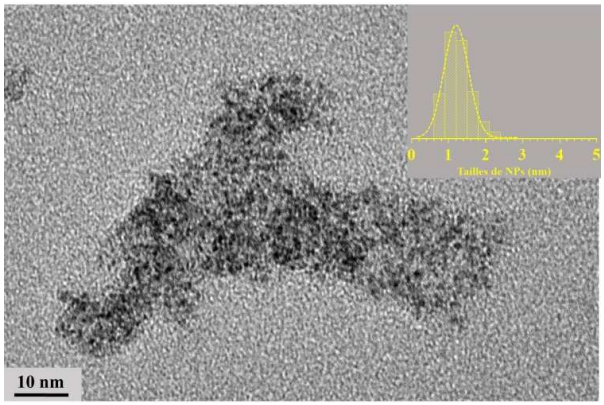


Figure 57 : Clichés MET des NPs synthétisées par voie hydrothermale H_16h_150_H_2O_2 (28)

Les ATG de ces deux composés permettent de déduire que l'échantillon H_16h_150_H_2O_2 (28) est constitué de 23 % d'eau, et H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29) de 16 % d'eau. (*Figure 58 A et C*). Ce qui correspond à des formules brutes de respectivement RuO_2•1,4H_2O et RuO_2•1,1H_2O. En plus des pertes d'eau, les deux échantillons présentent une perte de Cl, d'après la spectrométrie de masse. Seul H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29) montre un départ de dérivés soufrés entre 600 et 750 °C à hauteur de 3%$_{massique}$ attestant la présence de sulfate. (*Figure* 58 *B et D*)

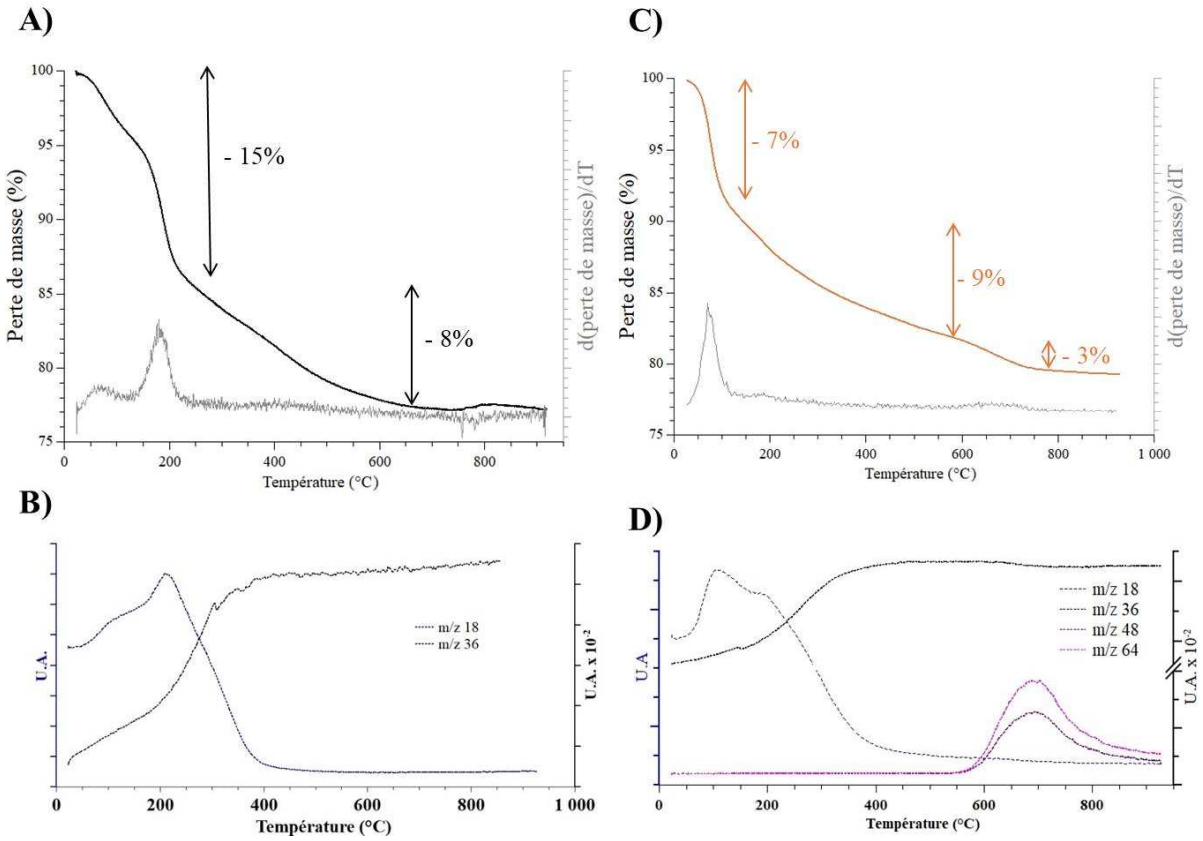


Figure 58 : Analyse thermogravimétrique de de 25 à 950°C, à 5 °C/min sous air, couplée à la spectrométrie de masse A) H_16h_150_H_2O_2 (28) B) Spectrométrie de masse associé à l'échantillon

H_16h_150_H_2O_2 (28) C) H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29) d) Spectrométrie de masse associé à l'échantillon H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29)

Les analyses EDX-MEB confirment la présence de ces deux éléments. Les deux échantillons présentent des Cl^- en surface à hauteur de 6% et H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29) montre un pourcentage massique en Soufre de 1%.

Dans les mêmes conditions de synthèses, l'insertion visée de $5\%_{atomique}$ de Co et de Fe a été étudiée. Les diffractogrammes des rayons X sont présentés en

Figure 59. Ils sont similaires en présence ou absence de dopant ou quelque soit la nature du métal inséré. On remarque comme attendu une meilleure cristallinité pour les synthèses utilisant $S_2O_8^{2-}$, les bosses étant plus fines. Il n'y a pas de présence d'impuretés cristallines (NaCl, oxyde ou oxyhydroxyde de Cobalt ou deFer).

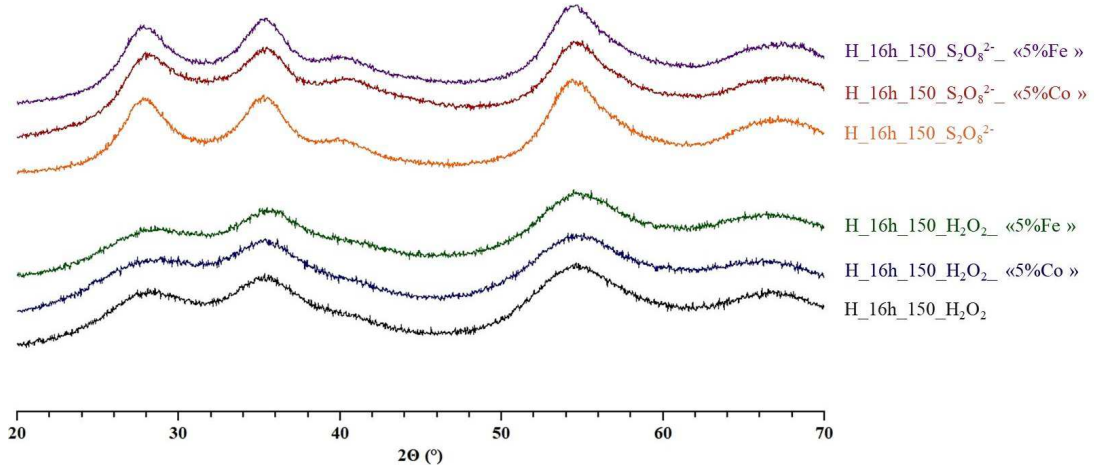


Figure 59 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des NPs dopées et non dopées obtenus par la synthèse hydrothermale.

Les clichés MET (*Figure 60*), montrent que la taille des NPs est comprise entre 1,2 et 2,1 nm.(*Tableau 12.*) Les NPs préparées avec $S_2O_8^{2-}$ sont de tailles légèrement supérieures à celles préparées avec H_2O_2. La meilleure cristallinité pour les synthèses avec $S_2O_8^{2-}$ peut ainsi être en partie reliée à un effet de taille.

Tableau 12 : Tailles mesurées des NPs $Ru_{0,95}M_{0,05}O_{2-y}H_z$ à partir de clichés MET.

N°	Référence de l'échantillon	Tailles de NPs (nm)
28	H_16h_150_H_2O_2	1,3 ± 0,3
30	H_16h_150_H_2O_2_«5%Co»	1,2 ± 0,3
32	H_16h_150_H_2O_2_«5%Fe»	1,6 ± 0,3
29	H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$	1,3 ± 0,3
31	H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	2,1 ± 0,5
33	H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	1,6 ± 0,4

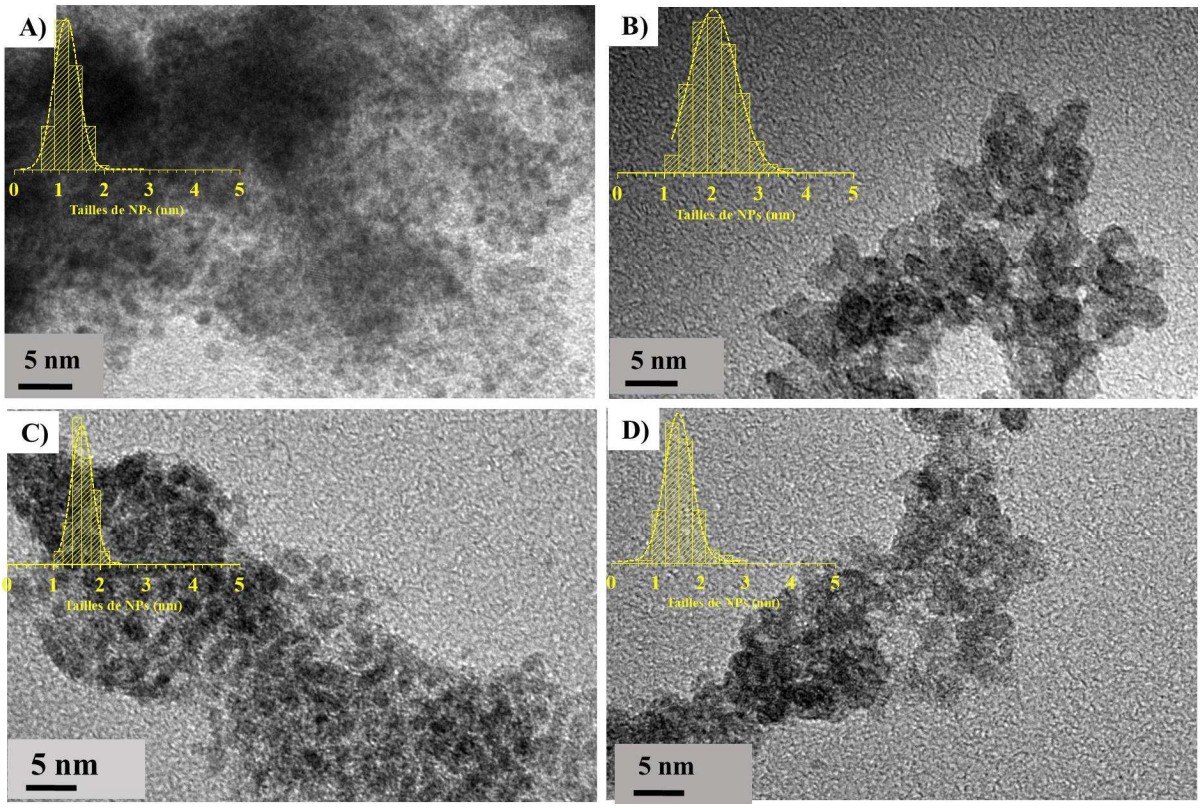


Figure 60 : Clichés MET et distribution en taille des NPs; A) H_16h_150_H_2O_2_«5%Co» (30) ; B) H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (31) ; C) H_16h_150_H_2O_2_«5%Fe»(32) ; D) H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (33)

Les analyses EDX-MEB permettent de mettre en évidence qu'il y a bien insertion du dopant dans les NPs. Les mêmes conditions d'exclusion des échantillons, que dans la partie II.1., sont adoptées. L'insertion du Fer se fait avec l'utilisation des deux oxydants, avec une insertion plus importante avec l'oxydant H_2O_2. En ce qui concerne l'insertion de Co, elle ne semble réussie, *i.e.* à hauteur de 2,5 % en Co, que pour l'utilisation de l'oxydant $S_2O_8^{2-}$.

Tableau 13 : Pourcentage molaire obtenu par EDX-MEB pour les NPs dopées $Ru_{1-x}M_xO_{2-y}$ obtenues par voie hydrothermale

N°	Nom de l'échantillon	Moyenne des %M mesurés	déviation maximale (%)	Validation de l'insertion	Formule brute
30	H_16h_150_H_2O_2_«5%Co»	0,2 %Co	0,7	Non	-
31	H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	2,5 %Co	0,6	Oui	$Ru_{0,98}Co_{0,02}O_{2-y}H_z$
32	H_16h_150_ H_2O_2_«5%Fe»	5,0 %Fe	0,7	Oui	$Ru_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-y}H_z$
33	H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	3,5 %Fe	0,7	Oui	$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$

Les ATG ont été réalisées seulement sur les échantillons dont la synthèse a utilisé $S_2O_8^{2-}$ comme oxydant : H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (31) et H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (33) Ces analyses sont comparées à l'échantillon non-dopé H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$. (*Figure 61*) Les trois

courbes présentent la même allure, avec comme explicité précédemment trois pertes de masse successives. Les deux premières avant 400 °C sont attribuées à l'eau par la spectrométrie de masse et la troisième entre 600 et 700 °C correspond à une perte de dérivés soufrés, attribuable au sulfate. L'échantillon H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co » (31) a une perte de masse d'eau de 14% ($Ru_{0,98}Co_{0,2}O_{2-y}H_z$•0,8$H_2O$) alors que celle de H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe » (33) est de 19% ($Ru_{0,96}Fe_{0,4}O_{2-y}H_z$•1,2$H_2O$). Les NPs dopées au Fer sont plus hydratées que celles au Cobalt.

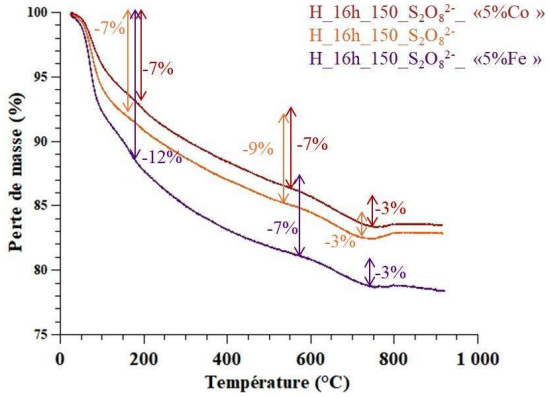


Figure 61 : Comparaison des ATG des échantillons dopés et non-dopés synthétisés par voie hydrothermale

Une analyse par diffraction des rayons X est réalisée sur les échantillons issus de la calcination à 950 °C par ATG. (*Figure 62*) Le diffractogramme de H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (31) présente uniquement des pics de Bragg associés à la phase rutile de RuO_2 et à aucune autre phase cristalline d'oxyde de Co, il est en de même pour H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5% Fe» (33) et l'absence de phase cristalline d'oxyde de Fe. La formation de précipités séparés d'oxyhydroxyde et d'hydroxyde a aussi été écarté par l'étude des diffractogrammes RX, présenté en Annexe 4. Ainsi on en déduit qu'il n'y a pas de démixtion des phases et que l'insertion des dopants dans la structure doit être stable en température.

Les paramètres de maille pour H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (31) après calcination à 950 °C par le traitement ATG, sont estimés à $a = b = 4,4949$ Å et $c = 3,1003$ Å, donc un volume V = 62,64 $Å^3$ pour un taux de Co mesuré par EDX-MEB de 2,5 $\%_{atomique}$. Le volume de maille estimé par la même méthode des NPs de RuO_2 non dopées est de V = 62,75 Å (voir II.1.c). Il y a donc une contraction de la maille. De plus Petrykin *et al.* mettent en valeur une contraction de volume de maille en fonction de l'augmentation du taux de Co, avec pour V = 62,55 $Å^3$ pour un dopage à 5 $\%_{atomique}$ Co.[109] La valeur trouvée pour les paramètres de maille est en accord avec la littérature, et est compatible un dopage effectif à hauteur de 2,5 $\%_{atomique}$ Co de RuO_2, sans démixtion à 950 °C.

De même pour l'échantillon dopé au Fer, de H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (33), les paramètres trouvés par l'étude des diffractogrammes sont $a = b = 4,4948(4)$ et $c = 3,1018(0)$, donc un volume de V = 62,67 $Å^3$. Il y a un donc une contraction par rapport au RuO_2 non dopé. Et cette valeur est comparable à celles trouvées par Krtil *et al.*[107] Dans ce résultat est compatible le dopage de RuO_2 par 4$\%_{atomique}$ de Fer.

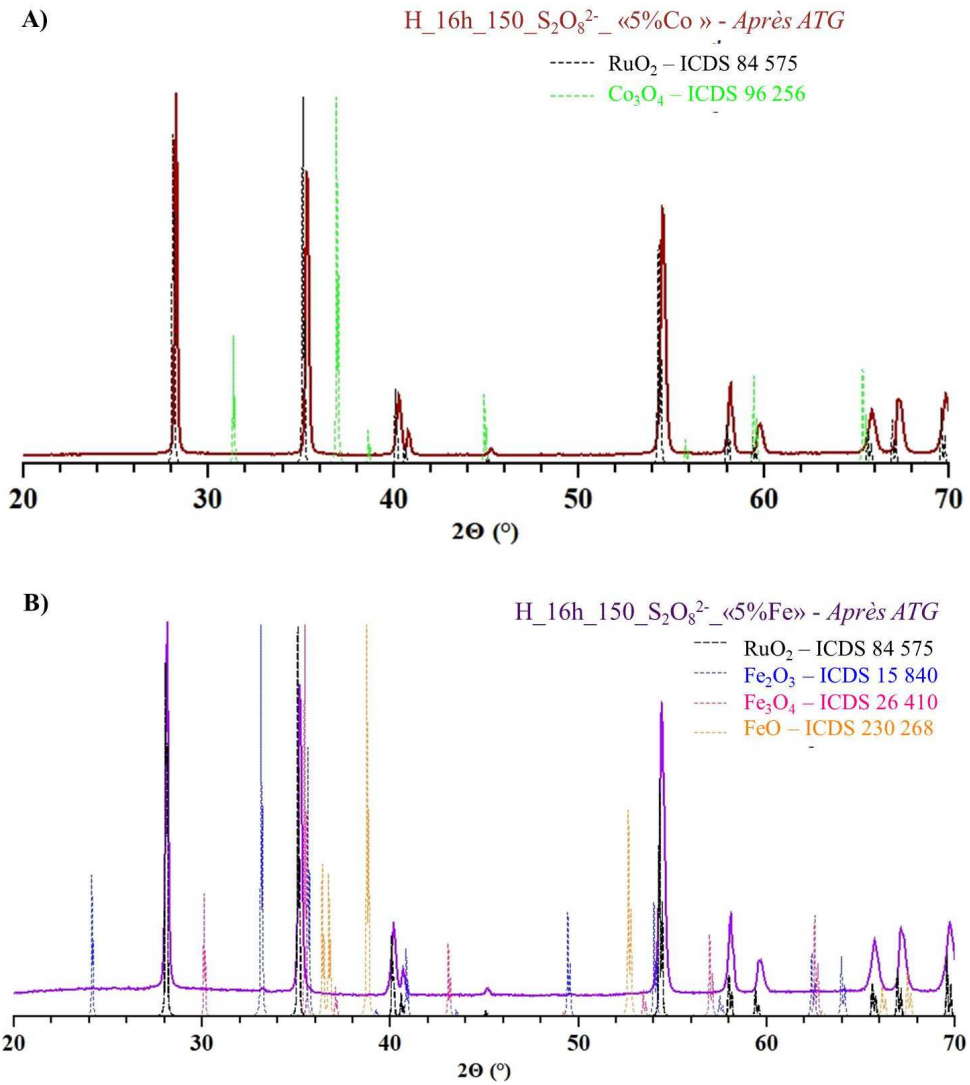


Figure 62 : A) Comparaison du diffractogramme H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (31) - après ATG avec celui calculé des oxydes de Ru et de Co ; B) Comparaison du diffractogramme de H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (33) après ATG avec celui calculé des oxydes de Ru et de Fe.

c. Résultats/Discussion

La voie hydrothermale permet l'obtention de NPs de RuO_2 de tailles comprises entre 1,2 et 2,1 nm.

L'insertion du Fer fonctionne avec l'utilisation des deux oxydants, il y a formation de $Ru_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-y}H_z$, $Ru_{0,9}Fe_{0,03}O_{2-y}H_z$. Pour l'insertion de Cobalt, seule l'utilisation de l'oxydant $S_2O_8^{2-}$ semble permettre l'insertion, il y a dans le cas de la voie hydrothermale formation de $Ru_{0,98}Co_{0,02}O_{2-y}H_z$. Malgré le fait que le taux effectif de Co soit inférieur à celui visé, la synthèse permet tout de même le dopage de RuO_2 par le Fer et le Cobalt à des taux similaire (3 et 2 $\%_{atomique}$) avec l'utilisation de $S_2O_8^{2-}$ comme oxydant. En revanche les analyse EDX-MEB et l'ATG montrent toujours la présence de sulfate et chlorure en surface des NPs.[82] L'ensemble

de ces observations sont faites sur plusieurs séries d'échantillon et les tests de répétabilité sont présentés en Annexe 5.

Afin de limiter la pollution de surface telle que les sulfate, une troisième méthode de synthèse a été étudiée, la synthèse par co-précipitation.

3. Synthèse par co-précipitation

Notre objectif est de trouver une synthèse qui permette l'insertion complète du Cobalt (et du Fer) dans la NPs de RuO_2 de 2 nm environ et qui ne nécessite pas l'utilisation de $Na_2S_2O_8$ mais pour laquelle H_2O_2 serait suffisant. Parmi les méthodes détaillées dans la partie I de ce chapitre, une voie est explorée dans ce sens pour la synthèse de RuO_2 - dopé ou pas - c'est la voie par co-précipitation (CP). Cette voie de synthèse implique les mêmes mécanismes d'hydrolyse/condensation que les méthodes précédentes. Elle se déroule en 3 étapes, une de précipitation, une de nucléation et enfin une de croissance. [113]

a. Protocole expérimental

Dans le cadre du développement de cette voie de synthèse les quantités de matière sont fixées par les valeurs utilisées dans les deux autres protocoles. $8{,}45 \times 10^{-4}$ mol de sels métalliques sont introduits dans 50 mL d'eau distillée dans un flacon en polypropylène. 2 mL d'une solution de NaOH à 1 $mol.L^{-1}$ (2×10^{-3} mol) sont ensuite ajoutés afin d'obtenir un Ph = 11 et permettre l'obtention d'un précipité. La précipitation et son maintien se fait 40 h à 110 °C. Le précipité est centrifugé (15 min à 5 °C – 16 500 rpm). On ajoute ensuite 4 mL de H_2O_2 30%wt (3.9×10^{-2}mol ; 46 équivalents de sels métalliques). Ce mélange est alors maintenu pendant 5 min à température ambiante (TA) ou pendant 5h à 95 °C avant centrifugation (15 min à 5 °C – 16 500 rpm) et séchage pendant 24 h à 60 °C. Puis un recuit suit pendant 1 h 30 ou 16 h à une température comprise entre 200 et 250 °C. Les NPs sont ensuite lavées par centrifugation (3x 15 min 5 °C – 16 500 rpm) avant d'être séchées à 60 °C pendant 48 h. (*Figure 63*) Les NPs ainsi obtenues peuvent ensuite être caractérisées.

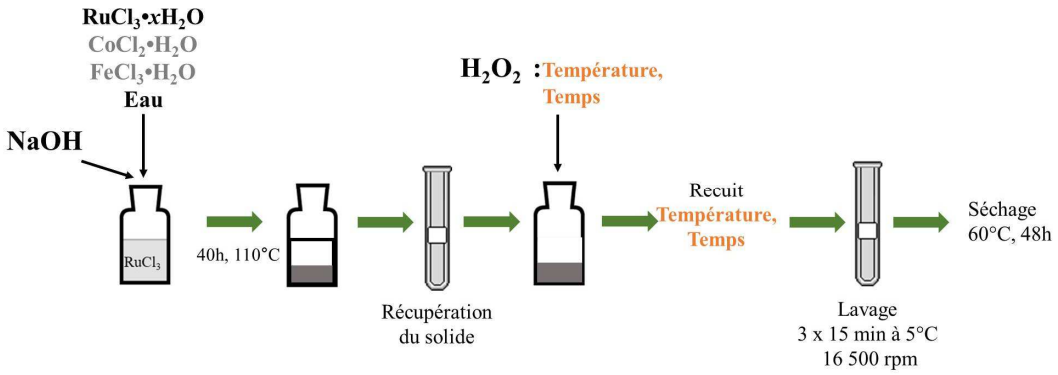


Figure 63 : Schéma du protocole de synthèse des NPs de RuO_2 dopées ou pas par une voie de co-précipitation. Les paramètres en orange sont les paramètres qui ont été varies

b. Variation des paramètres de synthèse – RuO_2 non dopées

Dans un premier temps seuls les échantillons de RuO_2 sans dopant seront étudiés.

Pour plus de clarté, nous adopterons la notation suivante CP_*oxydant*_ox/*temps d'oxydation*/*température d'oxydation*_r*temps d'oxydation*_r*température d'oxydation.* L'échantillon CP_ H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200 (34) a donc été synthétisé par voie de co-précipitation avec H_2O_2 pendant 5min à température ambiante puis un recuit d'1 h 30 à 200 °C. Toutes les références seront présentées en Annexe 1. Les échantillons utilisés dans le cadre de cette partie sont résumés dans le tableau ci-dessous. *Tableau 14.*

Tableau 14 : Référence des échantillons de NPs de RuO_2 synthétisées par co-précipitation

N°	Référence de l'échantillon	Temps d'oxydation	Temps de recuit	Température de recuit (°C)
34	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200	5m/TA	1h30	200
35	CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r16h_r200	5m/TA	16h	200
36	CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r16h_r230	5m/TA	16h	230
37	CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r1h30_r250	5m/TA	1h30	250
38	CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r16h_r250	5m/TA	16h	250
39	CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200	5h/95°C	1h30	200
40	CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200	5h/95°C	16h	200

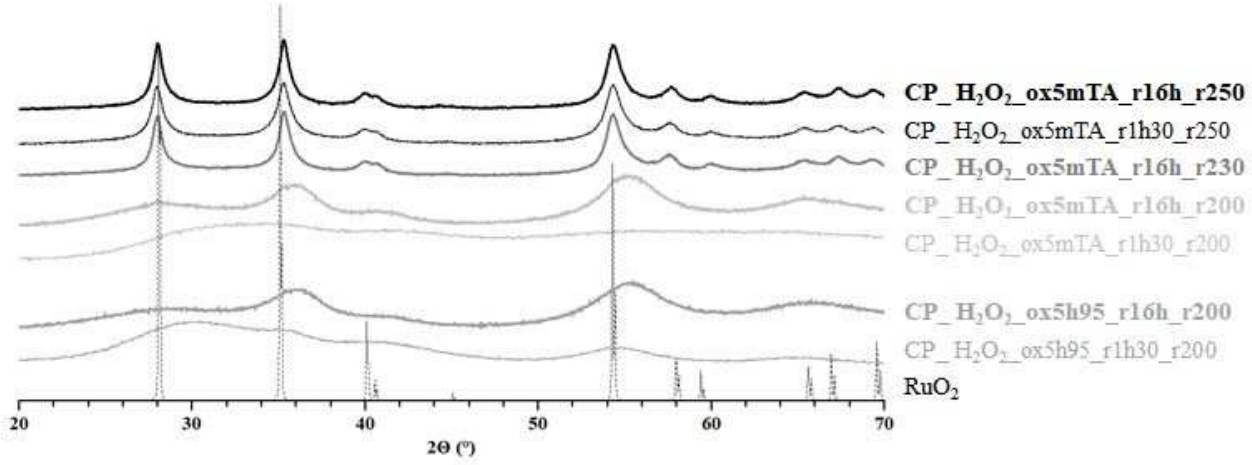


Figure 64 : Diffractogramme des rayons X des échantillons de RuO_2 synthétisés par co-précipitation comparé avec celui calculé de la structure RuO_2 rutile (ICDS-84 575).

Les diffractogrammes des rayons X montrent qu'avec une température de recuit de 200 °C, les bosses observées pourraient correspondre à la phase rutile, comme pour les deux autres types de synthèses, et ce quel que soit le temps de contact avec l'oxydant et le temps de recuit. Cependant, les pics de diffraction sont de mieux en mieux définis lorsque la température de recuit augmente. Pour les échantillons ayant subi une température de recuit 230 °C et 250 °C

(pendant 1 h 30 et 16 h), les pics de diffractions sont mieux définis à 28 et 34 ° (2θ) qui correspondent aux plans [110] et [101] de la structure rutile de RuO_2. La température de recuit est donc un élément essentiel au contrôle de la cristallinité des NPs. Il y a augmentation de la cristallinité pour des températures de recuit entre 200 et 250 °C. (*Figure* 64) Il existe un phénomène de frittage, c'est-à-dire une augmentation de la taille des domaines cristallins, et donc des NPs, à partir de 230 °C lors de l'utilisation de cette voie de synthèse.

Les clichés MET permettent de confirmer ce phénomène de frittage. Les NPs CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35) ont une taille de 1,5 ± 0,3 nm. (*Figure 65 A*) Les clichés MET de CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r230 (36) montrent un mélange entre des NPs et des cristaux en début de formation peu définis. (*Figure 65 B*) Cependant pour CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r250 (37), le MET confirme le frittage avec l'apparition de monocristaux de quelques dizaines de nanomètres. (*Figure 65 C*) Les températures de recuit ne doivent pas atteindre 230 °C afin qu'il n'y ait aucun frittage et que les NPs formées soient toujours monodisperses et de taille comprises entre 1 et 2 nm. Pour les échantillons dont le temps de contact avec l'oxydant H_2O_2 a été de 5h à 95°C, il n'y a pas de frittage observé. Les NPs sont sphériques, bien dispersées et monodisperses avec une taille moyenne de 1,8 ± 0,3 nm quel que soit le temps de recuit (*Figure 65 D* et *E*)

Les mesures de surfaces spécifiques donnent une surface de 131,5 ± 0,5 $m^2.g^{-1}$ pour CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35) et de 117,5 ± 0,9 pour CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200(40). Ces surfaces spécifiques sont bien supérieures à celles décrites dans la littérature.[82][120]

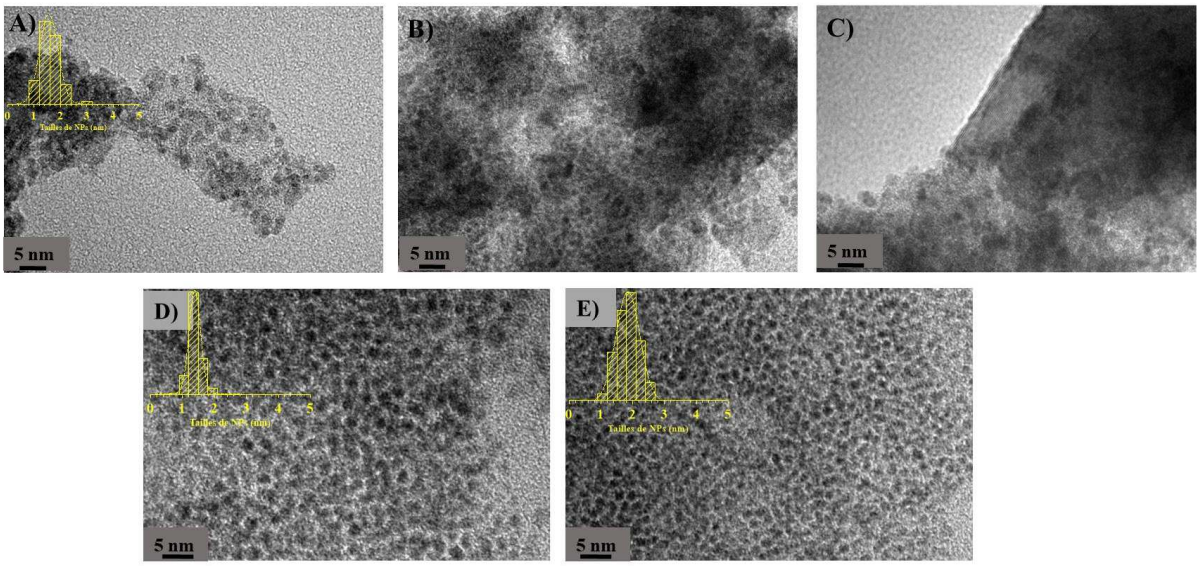


Figure 65 : Clichés MET des échantillons par voie de co-précipitation
A) CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35) ; B) CP_ H_2O_2_ox5min_r16h_r230 (36)
C) CP_ H_2O_2_ox5min_r16h_r250 (36) ; D) CP_H_2O_2_ox5h_ox95_r1h30_r200 (39)
E) CP_ H_2O_2_ox5h_ox95_r16h_r200 (40) – les inserts représentent les distributions en taille des NPs.

Les ATG ont été réalisées sur les échantillons qui n'ont pas présenté de frittage, donc ceux avec un recuit de 200 °C. L'échantillon CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r1h30_r200 (34) présente

deux pertes successives de masse avant 200 °C. Ces pertes de masses sont attribuables à des pertes d'eau, d'après le couplage à la spectrométrie de masse (non présentée ici). Ces résultats sont en accord avec les types de synthèses précédentes. Cet échantillon possède donc 19 % d'eau, ce qui correspond à une formule brute RuO_2•1,1H_2O. (*Figure 66 A)*. La comparaison avec l'ATG de CP_ H_2O_2_ox5mTA _r16h_r200 (35) (*Figure 66 B)* met en évidence que le temps de recuit n'affecte pas fortement le taux d'hydratation des NPs. Les analyses ont la même allure. La perte de masse d'eau pour ce deuxième échantillon est de 18 %, RuO_2•1,0H_2O. Les différences sont plus importantes lors de la comparaison des ATG des échantillons ayant subi un traitement d'oxydation différent : CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r16h_r200 (35) et CP_H_2O_2_ox5h95 _r16h_r200 (40) (*Figure 66 C)*. Pour une durée d'oxydation de 5h à 95 °C la perte d'eau est de seulement 15 % pour CP_ H_2O_2_ ox5h95 _r16h_r200 (40), associée donc à la formule moléculaire suivante RuO_2•0,8H_2O, bien inférieur à l'échantillon présenté initialement RuO_2•1,1H_2O. L'allongement du temps de contact avec H_2O_2 ainsi que le chauffage entraine une diminution de la quantité d'eau dans les NPs de RuO_2.

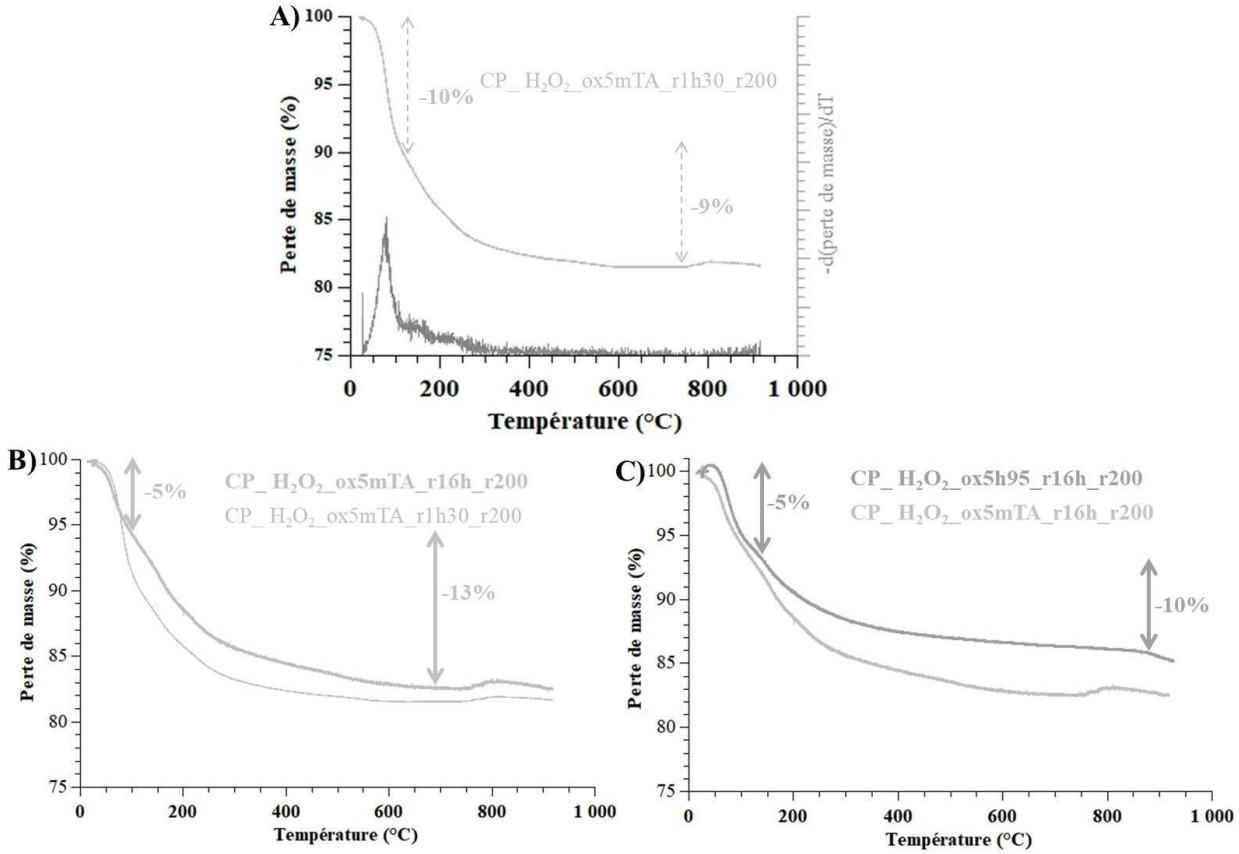


Figure 66 : A) ATG de CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r1h30_r200 (34) avec sa dérivée de perte de masse ; B) Comparaison des ATG des échantillons CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35) et CP_H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200 (34) C) Comparaison des ATG des échantillons CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35) et CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40)

Les analyses EDX-MEB de ces échantillons montrent l'absence totale de Soufre (attendu), mais aussi de Chlore. Cependant ils présentent en moyenne 4% de Sodium, provenant

probablement de l'ajout de soude pour la précipitation. Ce pourcentage ne diminue pas diminuer malgré les lavages successifs.

Par cette voie de synthèse par précipitation puis décomposition thermique, les NPs obtenues sont bien sphériques de taille comprise entre 1 et 2 nm, de structure rutile RuO_2. Il ne faut cependant pas dépasser un recuit de 230 °C, température à partir de laquelle un frittage des NPs est observé conduisant à la perte de la taille nanométrique. Pour étudier l'insertion dans les NPs par cette méthode de synthèse, 230 °C sera donc la température maximale utilisée.

c. Dopages des NPs au Cobalt au Fer

Les dopages ont été étudiés à hauteur de $5\%_{atomique}$ visés en Fer ou en Cobalt. Les échantillons étudiés sont résumés dans *Tableau 15*.

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons dopés au Co et au Fe sont reportés en *Figure 67*. Pour un recuit à 230 °C, il y a les pics fins de diffraction attribuable à la phase rutile, ce qui signifie que les échantillons ont fritté. Il n'y a pas de pics de diffraction d'oxyde autre que celui de ruthénium, ce qui montre que le Fer et le Cobalt n'ont pas provoqué une démixtion sous une forme cristalline. Les diffractogrammes de l'ensemble des échantillons qui ont subi un recuit à 200 °C présentent des bosses qui peuvent s'apparenter à une phase rutile de RuO_2. Il n'y a pas de nouveau pic de diffraction qui puisse correspondre à une impureté cristalline d'oxyde de Fer ou d'oxyde de Cobalt.

Tableau 15 : Références des échantillons de $Ru_{(1-x)}M_xO_{(2-y)}$ synthétisées par co-précipitation

N°	Référence de l'échantillon	Conditions d'oxydation	Temps de recuit	Tempé-rature de recuit (°C)	Pourcentage visé de dopant
41	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200_«5%Co»	5min/TA	1h30	200	5%Co
42	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Co»	5min/TA	16h	200	5%Co
43	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r230_«5%Co»	5min/TA	16h	230	5%Co
44	CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200_«5%Co»	5h/95°C	1h30	200	5%Co
45	CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Co»	5h/95°C	16h	200	5%Co
46	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200_«5%Fe»	5min/TA	1h30	200	5%Fe
47	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Fe»	5min/TA	16h	200	5%Fe
48	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r230_«5%Fe»	5min/TA	16h	230	5%Fe
49	CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200_«5%Fe»	5h/95°C	1h30	200	5%Fe
50	CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe»	5h/95°C	16h	200	5%Fe

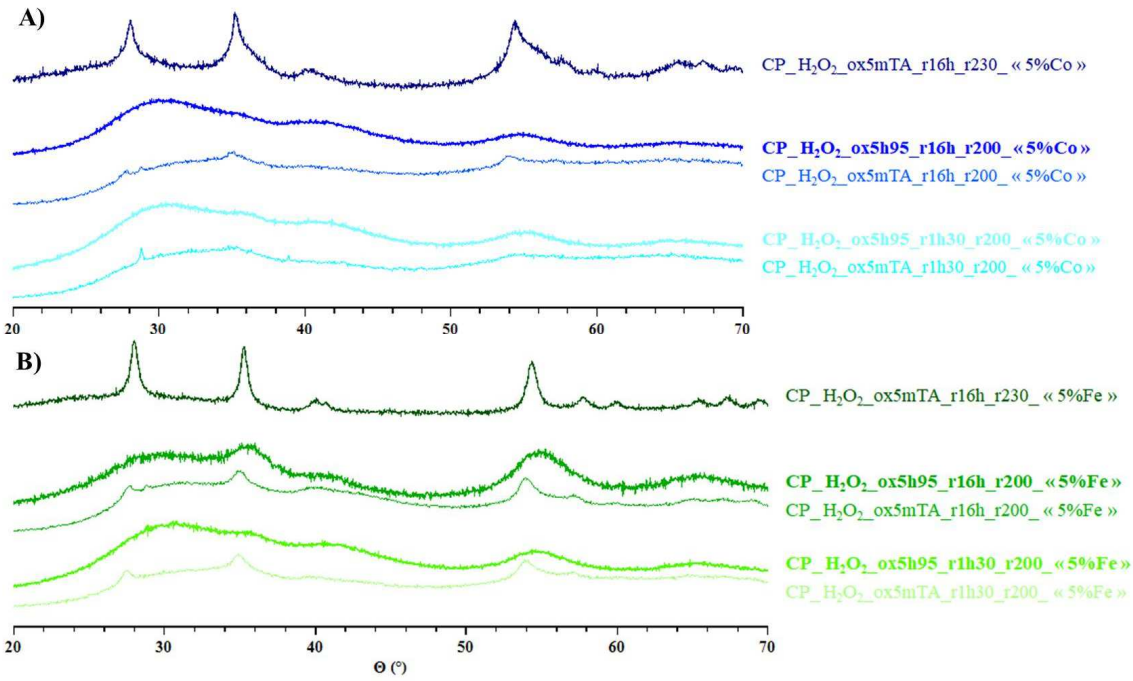


Figure 67 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X : A) pour les NPs RuO_2 dopées au Cobalt B) pour les NPs RuO_2 dopées au Fer.

La faible cristallinité des phases recuites à 200 °C est en accord avec les clichés MET, les tailles des NP sont comprises entre 1,4 et 2,0 nm pour les recuits à 200°C. (*Tableau 16*) Les clichés MET de CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r230_«5%Co» (43) mettent en évidence les NPs frittées de l'oxyde dopés, les distributions de taille n'ont pas été réalisées sur ces échantillons, mais les NPs ont une taille d'environ 25 nm.

Tableau 16 : Récapitulatif des tailles des échantillons dopés déterminées par clichés MET

N°	Référence de l'échantillon	Taille de NPs (nm)
41	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200_«5%Co»	1,1 ± 0,2
42	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Co	1,4 ± 0,3
44	CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200_«%Co»	1,6 ± 0,3
45	CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Co»	1,5 ± 0,2
46	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200_«5%Fe»	2,0 ± 0,4
47	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Fe»	1,9 ± 0,2
48	CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200_«5%Fe»	1,9 ± 0,5
49	CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe»	1,4 ± 0,3

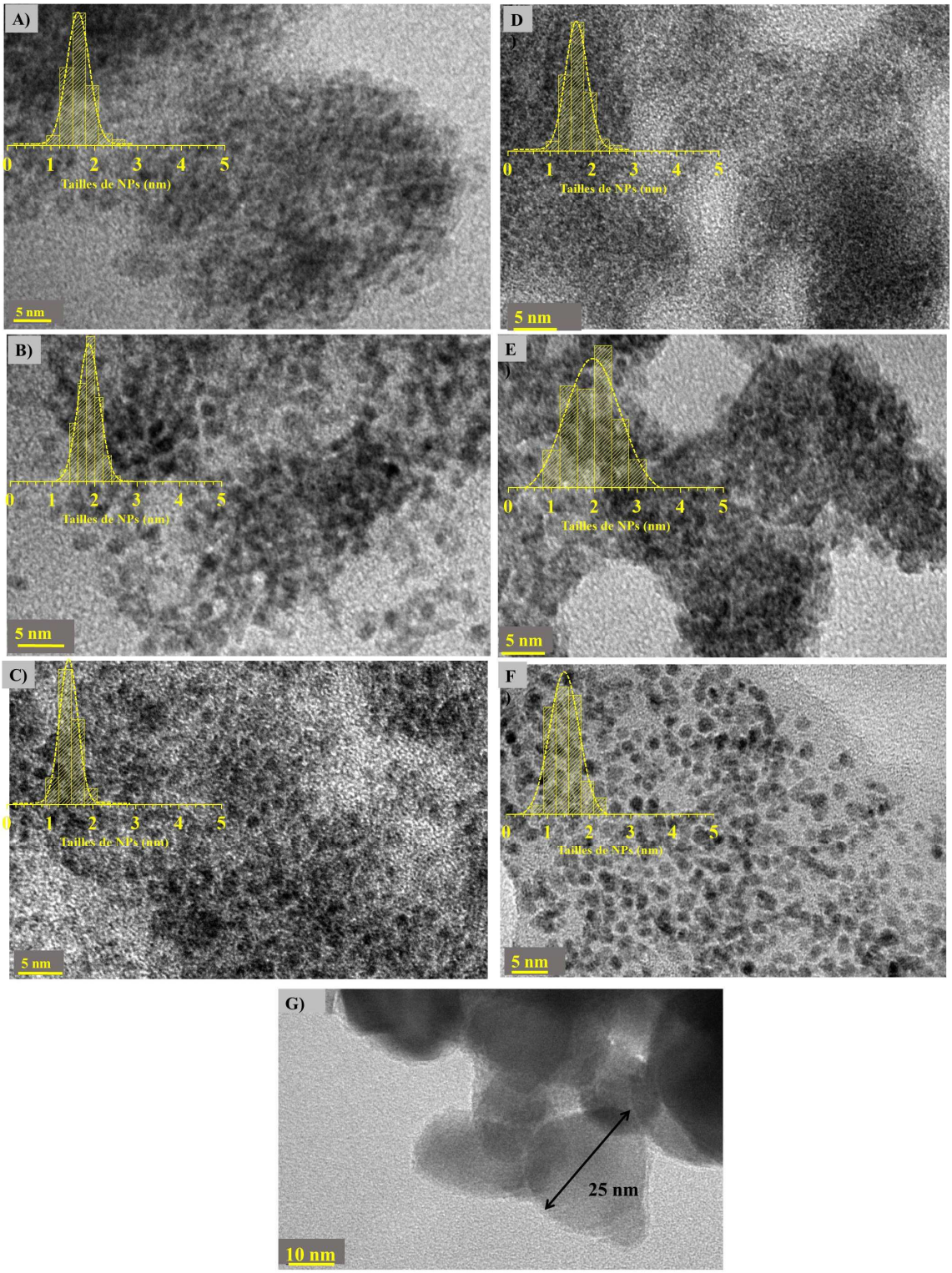


Figure 68 : Clichés MET

A) CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Co» (42) *B) CP_H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200_«5%Co» (44);*
C) CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Co» (45) *D) CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Fe» (47)*
E) CP_H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200_«5%Fe» (49) *F) CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50)*
G) CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r230_«5%Co» (43)

Les analyses EDX-MEB ont de nouveau permis de confirmer l'insertion des dopants. Les règles d'exclusion des échantillons sont les mêmes que pour les deux voies de synthèses précédentes. (*Tableau 17*) Le dopage a fonctionné pour l'ensemble des échantillons, pour le Fer et pour le Cobalt, à hauteur de 4 % effectivement introduits. Ce pourcentage est largement supérieur aux méthodes précédentes, nous reviendrons sur cette comparaison en partie IV de ce chapitre. L'analyse EDX-MEB met aussi en évidence l'absence de Chlore. Cependant, comme dans le cas des NPs non-dopées, du Sodium est présent à hauteur d'environ 2 % sur l'ensemble des échantillons, pourcentage qui ne diminue pas malgré les lavages à l'eau.

Tableau 17 : Pourcentage molaire obtenu par EDX-MEB pour les NPs dopées $Ru_{1-x}M_xO_{2-y}H_z$ synthétisées par voie co-précipitation

N°	Nom de l'échantillon	Moyenne des %M mesurés	déviation maximale (%)	Validation de l'insertion	Formule brute
41	CP_H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200_«5%Co»	4,1	0,8	Oui	$Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$
42	CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Co»	4,0	0,8	Oui	$Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$
43	CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r230_«5%Co»	4,0	0,8	Oui	$Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$
44	CP_H_2O_2_ox5h_ox95_r1h30_r200_«5%Co»	4,1	0,9	Oui	$Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$
45	CP_H_2O_2_ox5h_ox95_r16h_r200_«5%Co»	4,2	0,9	Oui	$Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$
46	CP_H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200_«5%Fe»	4,0	0,9	Oui	$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$
47	CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Fe»	4,3	0,6	Oui	$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$
48	CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r230_«5%Fe»	4,2	0,9	Oui	$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$
49	CP_H_2O_2_ox5h_ox95_r1h30_r200_«5%Fe»	3,6	0,6	Oui	$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$
50	CP_H_2O_2_ox5h_ox95_r16h_r200_«5%Fe»	4,0	0,9	Oui	$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$

Les ATG ont été menées sur les échantillons ayant subi un recuit à 200 °C. Quel que soit le dopant inséré, les échantillons ayant été en contact avec H_2O_2 pendant 5 h à 95 °C présentent une perte de masse plus importante que ceux ayant été en contact pendant 5min à température ambiante (TA). (*Figure 69*) Ils sont donc plus hydratés, ce qui est l'inverse du phénomène observé pour les NPs non dopées. De plus, les échantillons dopés au Cobalt possèdent un taux d'hydratation supérieur à ceux dopés au Fer, avec respectivement 16% pour CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Co» (45) et 12% pour CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_ r200_«5%Fe» (50) d'eau. Pour plus de clarté les formules brutes de ces échantillons ont été déterminées et sont présentés en *Tableau 18.*

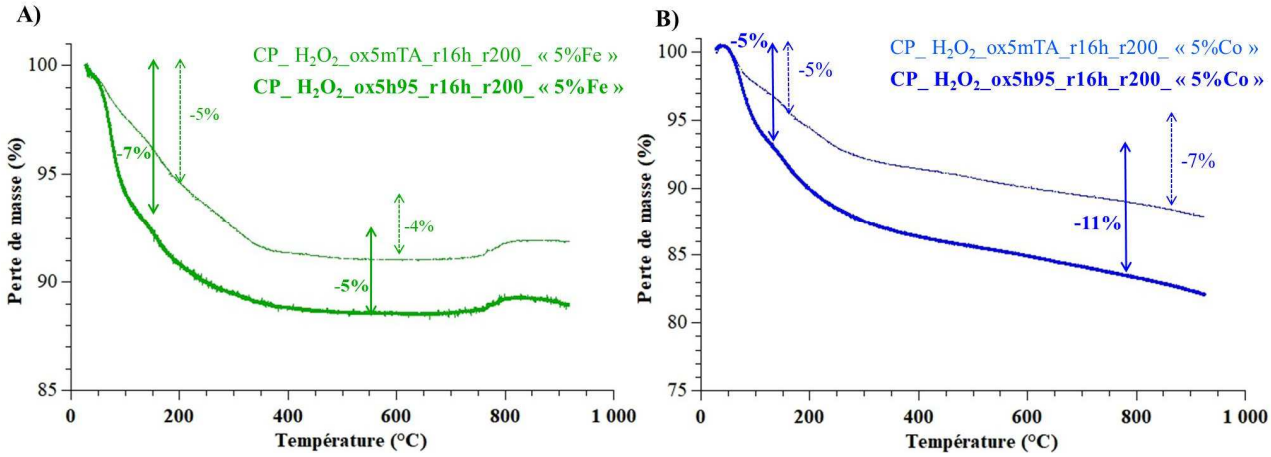


Figure 69 : Comparaison des ATG A) des échantillons dopés Fe B) des échantillons dopés Co

Tableau 18 : Récapitulatif des formules brutes déterminées dont le taux d'eau a été déterminé par ATG

N°	Echantillon	Formule brute
42	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Co»	$Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$•0,7$H_2O$
47	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Fe»	$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$•0,5$H_2O$
45	CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Co»	$Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$•0,8$H_2O$
50	CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Fe»	$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$•0,7$H_2O$

Des analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur les poudres après ATG, donc après calcination à 950 °C.(*Figure 70*) Les pics de diffraction correspondent uniquement à ceux de la phase rutile de RuO_2, et non à d'autres phases d'oxyde de Fe ou de Co. Les pics de diffractions de oxyhydroxydes sont étudiés en Annexe 4, ils ne superposent pas non plus. Il n'y a pas démixtion, même à 950 °C.

Comme précédemment, sur les échantillons CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Co» et CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» après calcination à 950 °C (par mesure ATG) ont été réalisés des « pattern matching » afin d'en déduire les paramètres de maille. Pour l'échantillon dopé au Co le volume de maille obtenu est V = 62,69 $Å^3$ et pour celui dopé au Fe il est de V = 62,68 $Å^3$. Dans les deux cas il y a une contraction par rapport au volume de maille de RuO_2 non dopé (V = 62,75 $Å^3$) et c'est en accord avec les valeurs de la littérature. [109,110] On peut en déduire que les métaux dopants sont donc bien insérés dans la structure rutile.

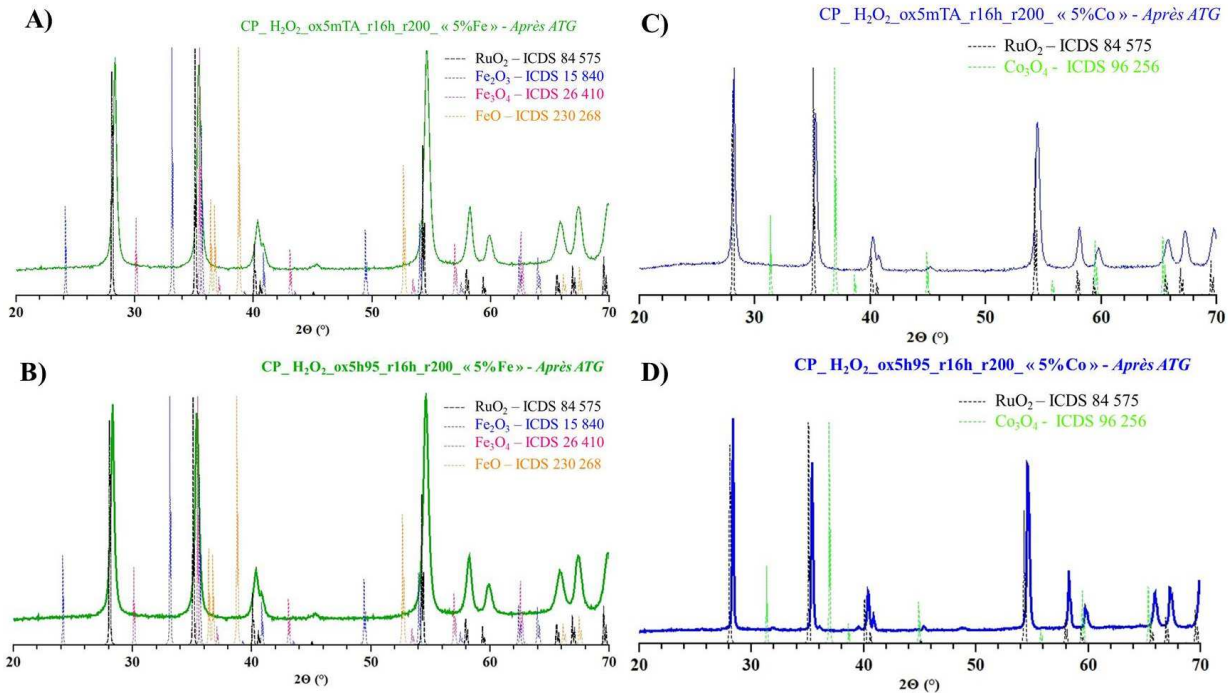


Figure 70 : Comparaison des diffractions RX entre des oxydes de Fe ou de Co et les échantillons après ATG A) CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Fe» (47) B) CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50) C) CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Co» (42) D) CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Co» (45)

d. Résultats/ Discussion

Par cette voie de synthèse, l'insertion de Fer et de Cobalt dans la structure RuO_2 s'avère possible. Les NPs obtenues sont sphériques monodisperses de taille comprise entre 1,3 et 1,6 nm. L'insertion de dopant Fe et Co est confirmée par les analyses EDX-MEB et le dopage se fait à hauteur de 4%$_{atomique}$ pour les deux. Par cette voie, la synthèse de $Ru_{0,96}Co_{0.04}O_{2-y}H_z$ et $Ru_{0.96}Fe_{0.04}O_{2-y}H_z$ est efficace et répétable. (Annexe 5)

Ainsi, au cours de cette étude trois méthodes de synthèse ont été explorées pour l'obtention de NPs de RuO_2 puis de $Ru_{(1-x)}M_xO_{(2-y)}$ H_z avec M = Co ou Fe. L'insertion du Fer semble fonctionner de façon systématique, celle du Cobalt est plus difficile. Chaque voie engendre un pourcentage de dopage différent, compris entre 1 et 4 % pour le Cobalt et entre 2 et 5 % pour le Fer. Il est à présent intéressant de comparer les NPs obtenues à partir des différentes voies de synthèses.

III. Comparaison des voies de synthèses

Pour cette étude comparative, seuls les échantillons pour lesquels l'insertion du dopant est non nulle ont été sélectionnés. Dans le cadre de la synthèse sol-gel (SG) la présence d'un recuit ne semble pas avoir eu d'influence sur les caractéristiques des NPs, seuls le temps de synthèse et l'oxydant utilisé semblent avoir un impact. Il en est de même pour la synthèse hydrothermale (H). En ce qui concerne la synthèse par co-précipitation (CP), un seul oxydant a été utilisé H_2O_2, cependant le protocole d'oxydation a dû être modifié (temps et température). Il a été montré en II.3. que ces modifications ne changeaient pas le taux de dopant introduit. Il ne sera donc étudié par la suite que les protocoles les plus simples : la voie sol-gel sans recuit et la voie co-précipitation (protocole d'oxydation le plus court, à température ambiante pendant 5 min).

1. Comparaison des NPs de RuO_2

Quel que soit le mode de synthèse, les diffractogrammes des NPs de RuO_2 ne présentent pas de pics fins de diffraction. Il n'y a donc en aucun cas d'impureté cristalline. La cristallinité est plus importante dans le cas de l'utilisation de $S_2O_8^{2-}$, par rapport à H_2O_2, par voie sol-gel et par voie hydrothermale, les trois bosses de diffraction sont plus définies. En ce qui concerne la voie de co-précipitation, la cristallisation est meilleure dans le cadre d'un recuit de 16 h à 200 °C que si celui-ci ne dure que 1 h 30.

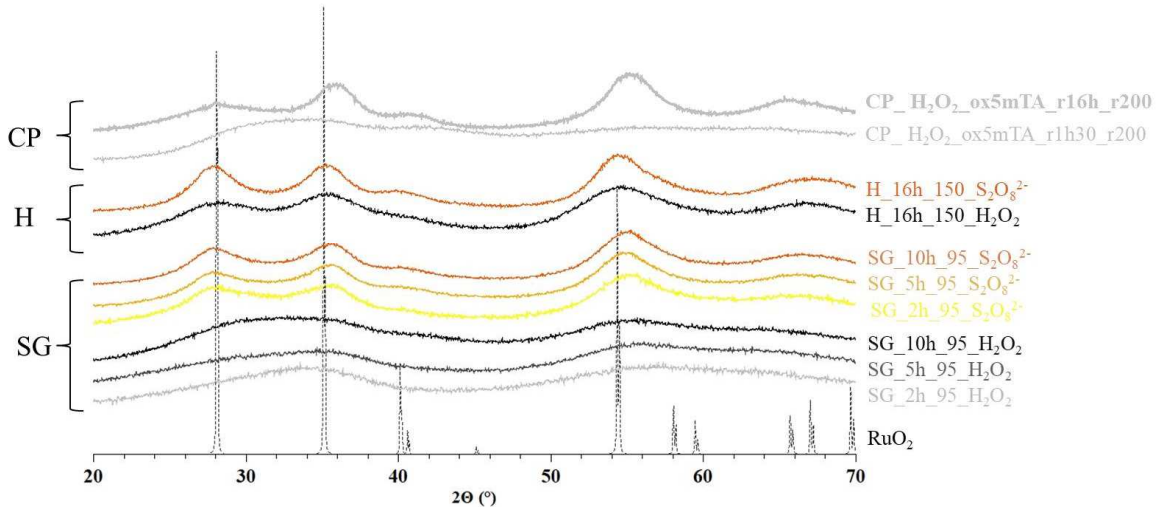


Figure 71 :Comparaison des diffractogrammes RX des NPs de RuO_2 non dopées synthétisées par les trois methods de synthèse.

Les analyses de clichés MET et de taille de NPs effectuées dans les parties précédentes confirment que, quel que soit le mode de synthèse, les NPs ont une morphologie sphérique et une taille comprise entre 1,3 et 1,8 nm.(*Figure 72*)

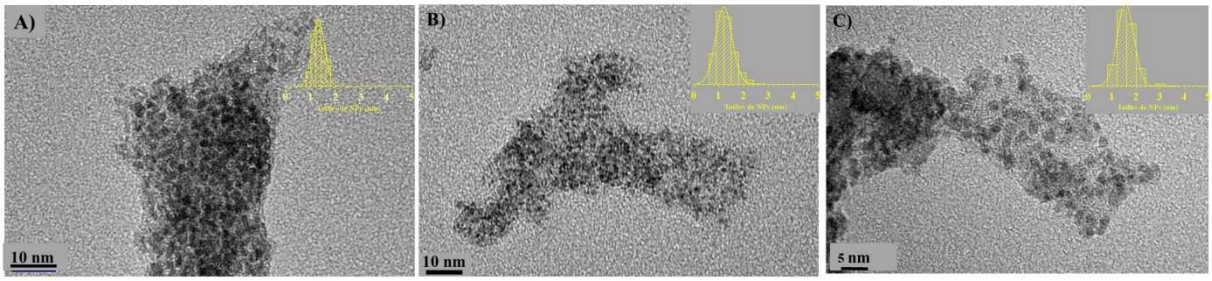


Figure 72 : Clichés MET de A) SG_2h_95_H_2O_2 (1) B) H_16h_150_H_2O_2 (28) C) CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35)

Les ATG montrent que pour une même voie de synthèse, les échantillons synthétisés avec H_2O_2 sont plus hydratés que ceux oxydés avec $S_2O_8^{2-}$. D'une voie de synthèse à l'autre, le taux d'hydratation varie entre 16 et 24 % d'eau. La comparaison des échantillons synthétisés par les trois voies synthèses avec H_2O_2, montre que la voie de co-précipitation donne des NPs moins hydratées. (*Figure 73*). Une perte de masse de seulement 18 % d'eau est mesurée dans le cas de l'échantillon CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35) (19 % pour CP_H_2O_2_ox5mTA_1h30_r200 (34)), contre respectivement 23 et 24 % pour H_16h_150_H_2O_2 (28) et SG_2h_95_H_2O_2 (1). La quantité d'eau dans la structure augmente le désordre de la phase rutile et donc explique l'élargissement des pics de diffraction plus important dans le cas de la voie sol-gel et hydrothermale observé précédemment.

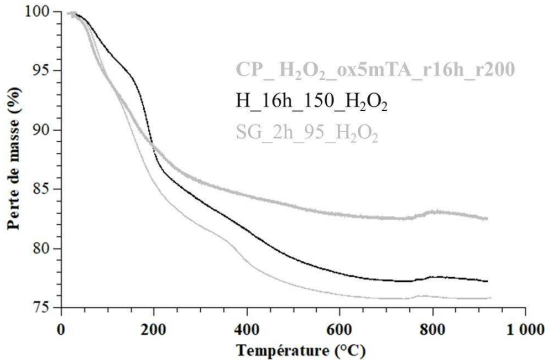


Figure 73 : Comparaison des ATG des échantillons SG_2h_95_H_2O_2 (1) B) H_16h_150_ H_2O_2 (28) et CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35).

Les analyses EDX-MEB montrent aussi des similarités entre la voie sol-gel et la voie hydrothermale, qui se différencient de la voie par co-précipitation. Les deux premières présentent en moyenne 5 % de Chlore dans le cas de l'utilisation de H_2O_2, et 1 % de Chlore ainsi que 2 % Soufre pour $S_2O_8^{2-}$. La voie par co-précipitation met en évidence la présence de Sodium à hauteur de 4 %.

Pour les trois voies de synthèse, des NPs de RuO_2 ont bien été synthétisées, elles présentent une phase rutile et sont sphériques. Les tailles de NPs font moins de 2 nm. Les variations observées sont majoritairement le taux d'hydratation et les éléments de surface. Il est donc intéressant de comparer les différentes NPs dopées obtenues et décrites précédemment en fonction de leur voie de synthèse.

2. Comparaison des NPs de $Ru_{1-x}M_xO_{2-y}H_z$

a. Synthèse des NP dopées au Fer

L'insertion de Fer dans les NPs de RuO_2 a été démontrée dans le cas des trois voies de synthèses.

Tableau 19 : Récapitulatif des pourcentages mesurés de Fer par EDX-MEB et des tailles de NPs obtenus par clichés MET. .(case rose : invalidation du dopage, case verte : validation du dopage)

N°	Référence de l'échantillon	Pourcentage de Fe mesuré	Taille des NPs (nm)
18	SG_2h_95_ H_2O_2_«5%Fe»	5,0	1,1 ± 0,2
24	SG_2h_95_ $S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	2,8	1,0 ± 0,3
22	SG_5h_95_H_2O_2_«5%Fe»	4,9	1,8 ± 0,6
23	SG_10h_95_H_2O_2_«5%Fe»	4,1	1,3 ± 0,2
26	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	4,0	1,5 ± 0,4
27	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	4,6	1,9 ± 0,3
28	H_16h_150_ H_2O_2_«5%Fe»	5,0	1,6 ± 0,3
29	H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe»	3,5	1,6 ± 0,4
46	CP_ H_2O_2_ox5min_r1h30_r200_«5%Fe»	4,0	2,0 ± 0,4
47	CP_ H_2O_2_ox5min_r16h_r200_«5%Fe»	4,3	1,9 ± 0,2

Les taux de dopage en Fer des NPs sont légèrement différents d'une voie à l'autre, mais toujours supérieur à 3 %. Les pourcentages sont plus élevés dans le cas de l'utilisation de H_2O_2 pour les trois méthodes de synthèse, qui permet d'atteindre dopage de 5 $\%_{atomique}$, celui exactement visé, dans le cas des synthèses sol-gel (SG_2h_95_H_2O_2_«5%Fe» (20) et SG_5h_95_H_2O_2_«5%Fe» (22)) et hydrothermale, (H_16h_150_ H_2O_2_«5%Fe» (32)) Il n'y pas de corrélation visible entre la taille de la NP et le pourcentage introduit de dopant (*Tableau* 19) ni d'ailleurs entre la cristallinité et le taux d'hydratation d'une part et le pourcentage introduit d'autre part.

Les analyses de diffractions des rayons X montrent des bosses larges qui correspondent toujours à la phase rutile, mieux définies dans le cas de l'utilisation de l'oxydant $S_2O_8^{2-}$. Aucun diffractogramme ne montre la présence d'une phase d'oxyde de Fe. (*Figure 74*). Comme dans le cas des NPs non dopées, les ATG montrent que le taux d'hydratation est très similaire pour les voies de synthèses sol-gel et hydrothermale, respectivement 20 et 19 %, mais très inférieur dans le cas des NPs issues de la synthèse par co-précipitation. Dans ce dernier cas, le pourcentage d'eau est de 9 % seulement. Ce faible taux d'eau, responsable du désordre, peut expliquer les pics mieux définis en diffraction des RX pour les échantillons CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Fe» (47) et CP_H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50). (*Figure 74*).

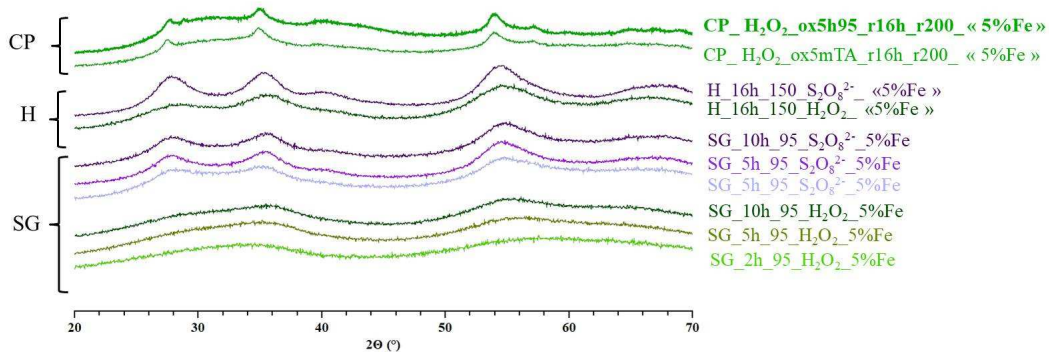


Figure 74 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons dopés au Fer par les trois voies de synthèses.

L'ensemble de ces voies de synthèse permettent le dopage de RuO_2 par du Fer. Ce cation métallique s'introduit donc parfaitement dans la structure rutile. En résumé, il est possible de dire que ces études ont permis la synthèse de $Ru_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-y}H_z$, $Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$, $Ru_{0,97}Fe_{0,03}O_{2-y}H_z$.

b. Synthèse des NP dopées au Co

L'insertion réussie de Cobalt dans les NPs de RuO_2 est un plus grand défi que celle de Fer. Dans de nombreux cas, le Co n'a pas été détecté en fin de synthèse, ou avec des résultats présentant une trop grande dispersion pour qu'un dopage homogène puisse être envisagé.

Dans le cas de la voie sol-gel, seul l'oxydant $S_2O_8^{2-}$ avec un temps de synthèse de 5 h et 10 h à 95 °C permet la détection du Co par EDX-MEB. De nouveau il ne semble pas y avoir de corrélation entre l'insertion de dopant et la taille de la NPs. (*Tableau 20*)

Tableau 20 : Récapitulatif des pourcentages mesurés de Co par EDX-MEB et des tailles de NPs obtenus par clichés MET.(case rose : invalidation du dopage, case verte : validation du dopage)

N°	Référence de l'échantillon	Pourcentage de Co mesuré	Taille des NPs (nm)
11	SG_2h_95_H_2O_2_«5%Co»	0	1,8 ± 0,3
13	SG_5h_95_ H_2O_2_5%Co	0	1,0 ± 0,3
14	SG_10h_95_ H_2O_2_5%Co	0	1,9 ± 0,3
15	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	0,3	1,6 ± 0,4
18	SG_5h_95_ $S_2O_8^{2-}$_5%Co	1,1	1,2 ± 0,3
19	SG_10h_95_ $S_2O_8^{2-}$_5%Co	1.8	1,4 ± 0,4
30	H_16h_150_ H_2O_2_«5%Co»	0,2	1,2 ± 0,3
31	H_16h_150_ $S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	2,5	2,1 ± 0,5
41	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200_«5%Co»	4,1	1,1 ± 0,2
42	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_ « 5%Co »	4,0	1,4 ± 0,3

Pour le dopage au Co, la voie de co-précipitation semble être la plus efficace. Elle permet un dopage à hauteur de 4 % de Co de NPs de 2 nm de RuO_2, $Ru_{0.96}Co_{0.04}O_{2-y}H_z$. Les deux autres voies de synthèses permettent aussi l'insertion de Co à des pourcentages plus faibles

respectivement 1 % ($Ru_{0.99}Co_{0.01}O_{2-y}H_z$) et 2 % ($Ru_{0.98}Co_{0.02}O_{2-y}H_z$) pour la voie sol-gel et pour la voie hydrothermale.

L'analyse par des diffractions des RX des échantillons présentant un taux d'insertion non nul, met en évidence l'absence de pics de diffraction dus à des oxydes de Cobalt. Quelque soit le mode de synthèses les diffractogrammes sont similaires et présentent les bosses attribuables à la phase rutile. (*Figure 75*)

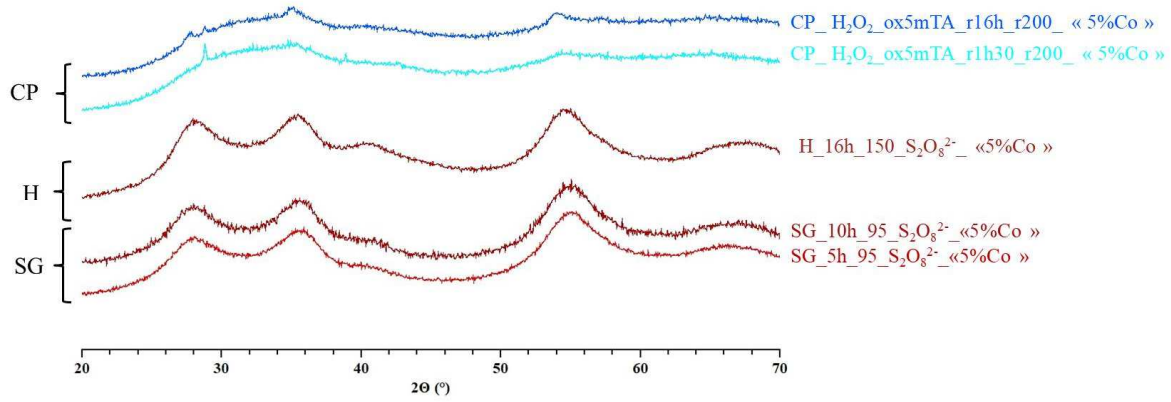


Figure 75 : Comparaison des diffractions des RX des échantillons dopés Cobalt par les trois voies de synthèses

Comme dans le cas des NPs dopées au Fe, c'est la voie de synthèse par co-précipitation qui présente le taux d'hydratation le plus faible, les NPs sont donc moins désordonnées. Cependant, les différences de taux d'hydratation sont plus faibles entre les modes de synthèse que pour les exemples précédents. On voit que le taux d'hydratation est de 12 % pour CP_H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Co» (42) alors qu'il est de 14 % pour H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (31) et de 15 % pour SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (18). Il est cependant difficile d'établir une corrélation entre le taux d'hydratation, le désordre dans la NPs et le taux de dopage au Co.

Conclusion et défis de la caractérisation

Au cours de ce chapitre il a été développé trois voies de synthèses de NPs de RuO_2 non-dopées et dopées de moins de 2 nm. Par différentes techniques ces NPs ont été caractérisées : DRX, MET, EDX-MEB, ATG. Après l'étude de ces différents résultats il est possible d'émettre quelques conclusions concernant le choix de la méthode de synthèse. Ce choix ne porte pas ni sur la taille des NPs ni sur leur morphologie puisque l'ensemble des méthodes exploitées forme des NPs sphériques de taille comprise entre 1 et 2 nm environ.

Les méthodes sol-gel et hydrothermale sont relativement similaires. Elles ont l'intérêt d'être rapides et simples à mettre en place. Les impuretés de surface sont les ions chlorure dans le cas de l'utilisation de H_2O_2 et les ions sulfate et chlorure dans le cas de l'utilisation de NaS_2O_8. Les ions chlorures peuvent être enlevés en majeure partie par des lavages successifs ainsi que par un léger traitement thermique, ce n'est pas le cas des ions sulfate. Cependant l'avantage de l'oxydant NaS_2O_8 est qu'il permet l'insertion d'atome de Fer, à hauteur de 3-4 $\%_{atomique}$, et d'atome de Cobalt, à hauteur de 2 $\%_{atomique}$, contrairement à H_2O_2 qui n'est efficace que pour le dopage au Fer, à hauteur de 4-5 $\%_{atomique}$. Ces deux types de synthèses sont donc particulièrement efficaces pour la synthèse de RuO_2 non dopé et pour celle de RuO_2 dopé au Fer, en utilisant H_2O_2, préférentiellement.

La voie par co-précipitation est plus compliquée à mettre en place, elle nécessite une succession de cinq étapes et une semaine de synthèse. De plus la précipitation des hydroxydes de départ se fait par l'action de soude, ce qui rend la synthèse moins « verte » que les synthèses sol-gel. Malgré cela elle présente de nombreux avantages : elle n'utilise pas l'oxydant NaS_2O_8, mais H_2O_2, donc il n'y a pas de sulfate en surface ; le dopage au Fe fonctionne à hauteur de 4 $\%_{atomique}$; et surtout l'insertion de Co semble aussi réussie à hauteur de 4 $\%_{atomique}$. Ainsi malgré la synthèse plus compliquée cette dernière voie semble la plus prometteuse.

Cependant avant de trancher sur une voie de synthèse réellement meilleure que les autres, il faut s'assurer de la structure et de la composition des NPs synthétisées. Et malgré l'utilisation de nombreuses techniques de caractérisation développées au cours de ce chapitre, il est important de mettre en évidence les difficultés que représente la caractérisation de si petits objets.

En effet, les NPs de RuO_2 (dopées ou non) de 2 nm représentent un véritable défi à caractériser.

Par diffraction des rayons X, du fait de leur taille, les domaines cristallins sont très petits, et le désordre est très important. Les pics de diffraction sont donc très larges et de faible intensité. Il est ainsi difficile de faire une attribution stricte des pics de Bragg à une phase cristalline donnée unique. De plus, cet aspect de diffractogramme engendre une autre difficulté. Une manière conventionnelle de suivre l'insertion de dopant dans une structure cristalline est d'appliquer la loi de Veggard. Cette loi se base sur la proportionnalité entre le déplacement des pics de diffraction et la variation des paramètres de maille en fonction de l'insertion de dopant.

Dans le cadre de notre étude, cette loi n'est malheureusement pas exploitable du fait des bosses larges des diffractogrammes.

La synthèse des NPs est faite dans l'eau, sans additif accompagné d'un phénomène d'agglomération des NPs important. Cette agglomération ne gêne pas l'accessibilité de la surface de RuO_2 comme le montrent les mesures BET. Toutefois, elle rend la caractérisation plus compliquée. Les clichés MET sont donc difficiles à réaliser et les mesures de tailles des NPs également.

Une autre méthode, la DLS (Dynamic Light Scattering), permet de déterminer la taille des NPs est de les étudier en dispersion en solution. Cependant, RuO_2 est un solide noir, absorbant dans toute la gamme de longueur d'onde (Infra-Rouge, Visible, Ultra-violet). Cette caractéristique associée à la tendance d'agglomération des NPs rendent les mesures en DLS et de potentiel Zéta impossibles.

Afin de connaitre la composition chimique des NPs synthétisées, des analyses par spectroscopies X ont été menées. Des analyses EDX-MEB ont été réalisées au laboratoire. Sur un échantillon, cinq spectres sont réalisés, dans des zones différentes. Et comme il l'a été expliqué précédemment, si les mesures sont trop différentes (> 1 %) d'un spectre à l'autre l'échantillon est considéré comme hétérogène et exclu. Il est important de préciser que l'analyse EDX-MEB n'autorise qu'un grandissement à x1600. C'est à cette échelle (*Figure* 76) que les spectres EDX ont été réalisés, elle est bien supérieure à l'échelle du NPs dont nous aurions besoin pour affirmer l'insertion de dopant dans une NPs. Donc, quand bien même une dispersion homogène est caractérisée par EDX-MEB, l'insertion à l'échelle d'une NP n'est pas prouvée avec exactitude ici.

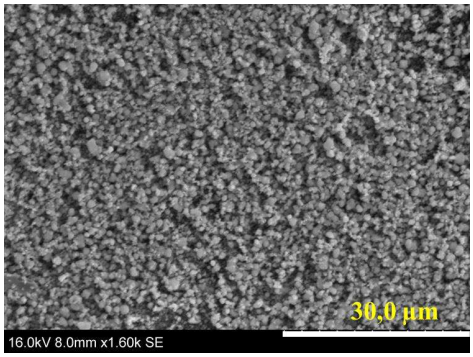


Figure 76 : Cliché MEB, base pour les spectres EDX réalisés.

Une autre technique de spectroscopie X a été réalisée, EDX-MET, par Gilles Patriarche au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures à Marcoussis sur quelques échantillons. Notamment sur l'échantillon *SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15 %Co» (16)*, qui d'après l'analyse EDX-MEB donne un pourcentage moyen de Co de 6 $\%_{atomique}$ avec une dispersion de 2 %. (*Figure* 77) Il n'a donc pas été retenu pour la suite de l'étude. Il est cependant intéressant de noter que la cartographie donnait une répartition homogène du Co et du Ru. L'échelle utilisée est toujours bien plus grande qu'une NPs. Cet exemple met en évidence la complexité de la preuve d'insertion dans une NPs de cette taille.

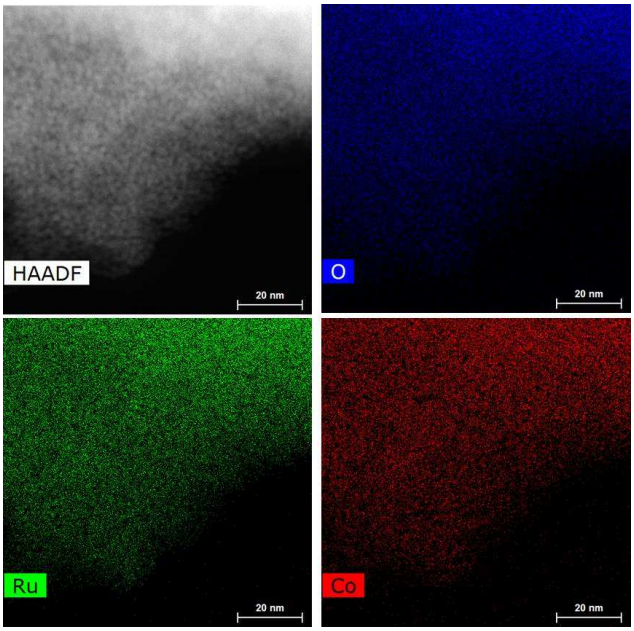


Figure 77 : Cartographie EDX-MET et HAADF sur SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15 %Co» (16).

Les composés décrits dans cette partie de la thèse ont présenté de véritables difficultés à être caractérisés, l'enjeu majeur étant de déterminer si les dopages sont bien effectifs au sein de la structure RuO_2. La mise en évidence directe de l'insertion n'étant pas possible au laboratoire, des règles d'exclusion des échantillons très strictes ont donc été adoptées, notamment lors des caractérisations EDX-MEB, afin de réduire les risques d'étudier des échantillons sujets à une démixtion et un point d'honneur a été mis sur la répétabilité de leurs synthèses, ce quel que soit le protocole parmi les trois explorés. (Annexe 5) La démixtion n'est pas la seule possibilité pouvant être rencontré. Notamment lors de la voie de synthèse par co-précipitation, le passage par un nucléi intermédiaire hydroxyde ou d'oxyhydroxy de Fer ou de Cobalt n'est pas à exclure.

La caractérisation à l'échelle de la NP de l'insertion des dopants dans la structure de RuO_2 est cruciale pour permettre de développer la compréhension des propriétés électrochimiques et catalytiques de ce type de composés, comme souligné en I.

Un moyen de décrire l'arrangement local d'une structure non cristalline ou fortement désorganisée voire amorphe est de faire appel à la diffusion des rayons X, qui donne accès à la fonction de distribution de paires (PDF) du composé. Cette technique a été brièvement évoquée en II.1.a. Elle permet d'établir un histogramme de distances interatomiques existant dans le composé, quel que soit son degré de cristallinité, et permet ainsi d'avoir accès à la structure atomique locale du composé notamment lorsque celui-ci présente une cristallinité impropre à l'emploi des techniques de diffraction conventionnelles. Dans la suite de ce travail sera donc exposé comment nous avons eu recours à la PDF, en conjonction avec des calculs théoriques DFT (Density Functional Theory). Ces calculs ont été réalisés dans l'objectif de produire des modèles structuraux de solides périodiques (cristal) ou de taille finie (nanoparticules) et de calculer les PDF théoriques correspondantes. C'est la comparaison entre les PDF expérimentales et les PDF théoriques qui a été mise en œuvre afin d'élaborer une approche

rationnelle de la caractérisation de l'insertion les systèmes dopés de RuO_2, *i.e.* $Ru_{(1-x)}M_xO_{(2-y)}H_z$. (M=Co,Fe). Cette approche novatrice a été appuyée et confirmée par des techniques de microscopie poussées (STEM – HAADF – EELS), sur certains échantillons, grâce à une collaboration avec M. José M. Gonzalez Calbet de l'université de Madrid.

Bibliographie

[1] T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599–2660.
[2] C. Sassoye, C. Laberty, H. Le Khanh, S. Cassaignon, C. Boissière, M. Antonietti, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1922–1929.
[3] H. Over, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3356–3426.
[4] H. Over, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2002**, *75*, 37–44.
[5] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 1480–1483.
[6] X. Cui, J. Zhou, Z. Ye, H. Chen, L. Li, M. Ruan, J. Shi, *J. Catal.* **2010**, *270*, 310–317.
[7] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, *20*, 5314–5318.
[8] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
[9] J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103–10109.
[10] J. Wang, C. Y. Fan, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3422–3427.
[11] H. Over, O. Balmes, E. Lundgren, *Catal. Today* **2009**, *145*, 236–242.
[12] H. Over, O. Balmes, E. Lundgren, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 298–303.
[13] J. Assmann, V. Narkhede, N. A. Breuer, M. Muhler, A. P. Seitsonen, M. Knapp, D. Crihan, A. Farkas, G. Mellau, H. Over, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 184017.
[14] J. Assmann, V. Narkhede, L. Khodeir, E. Lo, O. Hinrichsen, A. Birkner, H. Over, M. Muhler, **2004**, *2*, 14634–14642.
[15] H. Liu, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2155–2163.
[16] H. Madhavaram, H. Idriss, S. Wendt, Y. . Kim, M. Knapp, H. Over, J. Aßmann, E. Löffler, M. Muhler, *J. Catal.* **2001**, *202*, 296–307.
[17] Y. Wang, K. Jacobi, W. D. Schöne, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7883–7893.
[18] K. Seki, *Catal. Surv. from Asia* **2010**, *14*, 168–175.
[19] F. Studt, F. Abild-Pedersen, H. A. Hansen, I. C. Man, J. Rossmeisl, T. Bligaard, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 98–102.
[20] F. Li, J. Chen, Q. Zhang, Y. Wang, *Green Chem.* **2008**, *10*, 553.
[21] D. P. Debecker, B. Farin, E. M. Gaigneaux, C. Sanchez, C. Sassoye, *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *481*, 11–18.
[22] E. R. Kötz, S. Stucki, *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 1190–1197.
[23] V. M. Jovanović, A. Dekanski, P. Despotov, B. Ž. Nikolić, R. T. Atanasoski, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *339*, 147–165.
[24] C. Comninellis, G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 335–345.
[25] C. Chang, T. Wen, *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 355–363.
[26] G. Lodi, E. Sivieri, A. De Battisti, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **1978**, *8*, 135–143.
[27] L. L. Zhang, X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2520.
[28] D. R. Rolison, J. W. Long, J. C. Lytle, A. E. Fischer, C. P. Rhodes, T. M. McEvoy, M. E. Bourg, A. M. Lubers, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 226–252.
[29] B. E. Conway, *Proc. Int. Power Sources Symp.* **1991**, *138*, 319–327.
[30] C.-C. Hu, W.-C. Chen, K.-H. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A281.
[31] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 369–382.
[32] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 225–241.
[33] W. Dmowski, T. Egami, K. E. Swider-Lyons, C. T. Love, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12677–12683.
[34] W.-C. Fang, J.-H. Huang, L.-C. Chen, Y.-L. O. Su, K.-H. Chen, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1506–1510.
[35] W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42*, 4092–4096.
[36] B.-O. Park, C. . Lokhande, H.-S. Park, K.-D. Jung, O.-S. Joo, *Mater. Chem. Phys.*

2004, *86*, 239–242.
[37] C. N. Chervin, A. M. Lubers, K. A. Pettigrew, J. W. Long, M. A. Westgate, J. J. Fontanella, D. R. Rolison, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2316–2321.
[38] C. N. Chervin, A. M. Lubers, J. W. Long, D. R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *644*, 155–163.
[39] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2699.
[40] K. E. Swider, C. I. Merzbacher, P. L. Hagans, D. R. Rolison, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1248–1255.
[41] B.-O. Park, C. D. Lokhande, H.-S. Park, K.-D. Jung, O.-S. Joo, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 4313–4317.
[42] W. D. Ryden, A. W. Lawson, C. C. Sartain, *Phys. Rev. B* **1970**, *1*, 1494–1500.
[43] R. G. Vadimsky, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2017.
[44] G. Lodi, C. Bighi, C. De Asmundis, *Mater. Chem.* **1976**, *1*, 177–187.
[45] G. Lodi, C. D. E. Asmundis, P. F. Rossi, *Mater. Chem. 2* **1977**, *2*, 103–108.
[46] M. L. Green, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 2677.
[47] J. Si, S. B. Desu, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 2644–2648.
[48] C. S. Hsieh, D. S. Tsai, R. S. Chen, Y. S. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3860–3862.
[49] T. Y. Chou, Y. H. Lai, Y. L. Chen, Y. Chi, K. R. Prasad, A. J. Carty, S. M. Peng, G. H. Lee, *Chem. Vap. Depos.* **2004**, *10*, 149–158.
[50] T. Suntola, **1994**, Vol. 3 p.601.
[51] Y. S. Min, E. J. Bae, K. S. Jeong, Y. J. Cho, J. H. Lee, W. B. Choi, G. S. Park, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1019–1022.
[52] I. H. Kim, K. B. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, 7–13.
[53] I.-H. Kim, K.-B. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A62.
[54] G. Battaglin, V. Rigato, S. Zandolin, A. Benedetti, S. Ferro, L. Nanni, A. De Battisti, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 946–952.
[55] Y. S. Huang, P. C. Liao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *55*, 179–197.
[56] A. Iembo, F. Fuso, E. Arimondo, C. Ciofi, G. Pennelli, G. M. Curró, F. Neri, M. Allegrini, *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 1433–1436.
[57] M. Hiratani, Y. Matsui, K. Imagawa, S. Kimura, *Thin Solid Films* **2000**, *366*, 102–106.
[58] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, *Mater. Lett.* **1997**, *31*, 155–159.
[59] I. Zhitomirsky, **1999**, *4*, 2441–2447.
[60] C.-C. Hu, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2465.
[61] H. Tan, E. Ye, W. Y. Fan, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 619–623.
[62] F. Fievet, J. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Filgarz, *Solid State Ionics* **1989**, *32–33*, 198–205.
[63] X. Yan, H. Liu, Kong Yong Liew, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3387–3391.
[64] N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, L. Poul, D. Veautier, M. M. Chehimi, C. Mangeney, F. Villain, F. Fiévet, *Langmuir* **2005**, *21*, 6788–6796.
[65] H. Dong, Y.-C. Chen, C. Feldmann, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4107–4132.
[66] W. Sugimoto, T. Kizaki, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 313–320.
[67] J. Y. Kim, K. H. Kim, S. H. Park, K. B. Kim, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8056–8061.
[68] S. Music, S. Popovi, M. Maljkovi, K. Furi, A. Gajovi, *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 806–811.
[69] P. H. Duvigneaud, D. Reinhard-Derie, *Thermochim. Acta* **1981**, *51*, 307–314.
[70] J. P. Zheng, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 359–361.
[71] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2115–2119.
[72] W. Shen, J. Shi, H. Chen, J. Gu, Y. Zhu, X. Dong, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 390–391.

[73] M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, *6*, 7–55.
[74] Y. Lin, N. Zhao, W. Nie, X. Ji, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16219–16224.
[75] M. S. Whittingham, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 227–232.
[76] K. H. Chang, C. C. Hu, C. Y. Chou, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2112–2119.
[77] K. Chang, C. Hu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A466.
[78] K. Kameyama, S. Shohji, S. Onoue, K. Nishimura, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1034–1037.
[79] B. Z. Zhan, M. A. White, T. K. Sham, J. A. Pincock, R. J. Doucet, K. V. R. Rao, K. N. Robertson, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2195–2199.
[80] B. Z. Zhan, M. A. White, J. A. Pincock, K. N. Robertson, T. S. Cameron, T. K. Sham, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 764–769.
[81] L. Sztaberek, H. Mabey, W. Beatrez, C. Lore, A. C. Santulli, C. Koenigsmann, *ACS Omega* **2019**, *4*, 14226–14233.
[82] C. Sassoye, G. Muller, D. P. Debecker, A. Karelovic, S. Cassaignon, C. Pizarro, P. Ruiz, C. Sanchez, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3230.
[83] A. Kim, C. Sanchez, G. Patriarche, O. Ersen, S. Moldovan, A. Wisnet, C. Sassoye, D. P. Debecker, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 8117–8128.
[84] C. C. Hu, K. H. Chang, M. C. Lin, Y. T. Wu, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2690–2695.
[85] G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 2446–2461.
[86] Y. L. Liu, Z. Y. Wu, K. J. Lin, J. J. Huang, F. R. Chen, J. J. Kai, Y. H. Lin, W. Bin Jian, J. J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 1–4.
[87] A. Korotcov, Y. S. Huang, T. Y. Tsai, D. S. Tsai, K. K. Tiong, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3149–3153.
[88] Y. Lin, N. Zhao, W. Nie, X. Ji, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16219–16224.
[89] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 315–321.
[90] R. He, G. Xu, Y. Wu, K. Shi, H. Tang, P. Ma, J. Zeng, Y. Bai, S. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 5940–5947.
[91] L. M. Da Silva, J. F. C. Boodts, L. a De Faria, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1369–1375.
[92] L. M. Da Silva, J. F. C. Boodts, L. A. Defaria, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2719–2727.
[93] R. G. González-Huerta, G. Ramos-Sánchez, P. B. Balbuena, *J. Power Sources* **2014**, *268*, 69–76.
[94] S. T. L.A. De Faria, J.F.C. Boodts, *Colloids and Surfaces* **1998**, *132*, 53–59.
[95] C. L. McDaniel, S. J. Schneider, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* **1969**, *73A*, 213.
[96] C. Iwakura, M. Inai, H. Tamura, *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 225–228.
[97] C. Iwakura, Y. Taniguchi, H. Tamura, *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 689–692.
[98] L. A. De Faria, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *340*, 145–152.
[99] J. Gaudet, A. C. Tavares, S. Trasatti, D. Guay, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1570–1579.
[100] M. R. G. D. E. Chialvo, A. C. Chialvo, J. L. Ferna, *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *2*, 513–520.
[101] J. Su, R. Ge, K. Jiang, Y. Dong, F. Hao, Z. Tian, G. Chen, L. Chen, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1–8.
[102] W. Sugimoto, T. Shibutani, Y. Murakami, Y. Takasu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A170.
[103] J. Wang, Y. Ji, R. Yin, Y. Li, Q. Shao, X. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 6411–6416.
[104] W. Badawy, K. Doblhofer, I. Eiselt, H. Gerischer, S. Krause, J. Melsheimer, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1617–1623.
[105] M. Ito, Y. Murakami, H. Kaji, H. Ohkawauchi, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *J.*

Electrochem. Soc. **1994**, *141*, 1243–1245.
[106] K. Macounová, J. Jirkovský, M. V. Makarova, J. Franc, P. Krtil, *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 959–965.
[107] K. Macounová, M. Makarova, J. Jirkovský, J. Franc, P. Krtil, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6126–6134.
[108] V. Petrykin, Z. Bastl, J. Franc, K. Macounova, M. Makarova, S. Mukerjee, N. Ramaswamy, I. Spirovova, P. Krtil, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21657–21666.
[109] V. Petrykin, K. MacOunová, M. Okube, S. Mukerjee, P. Krtil, *Catal. Today* **2013**, *202*, 63–69.
[110] K. MacOunová, M. Makarova, J. Franc, J. Jirkovsk, P. Krtil, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, 27–29.
[111] M. V. Makarova, J. Jirkovský, M. Klementová, I. Jirka, K. Macounová, P. Krtil, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2656–2664.
[112] J. Jirkovský, M. Makarova, P. Krtil, *Electrochem. commun.* **2006**, *8*, 1417–1422.
[113] J.-P. Jolivet, in *La Solut. à l'oxyde* (Ed.: C. Edition), CNRS Edition, **2015**, p. 58.
[114] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259–341.
[115] N. Kamoun, M. K. Younes, A. Ghorbel, A. S. Mamede, A. Rives, *Ionics (Kiel).* **2015**, *21*, 221–229.
[116] T. Jin, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4794–4796.
[117] A. N. Makhinya, M. A. Il'In, I. A. Baidina, P. E. Plyusnin, N. I. Alferova, D. P. Pishchur, *J. Struct. Chem.* **2014**, *55*, 311–318.
[118] B. Pacewska, O. Kluk-Płoskońska, D. Szychowski, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 383–393.
[119] F. Tielens, M. Calatayud, R. Franco, J. M. Recio, J. Pérez-Ramírez, C. Minot, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 988–995.
[120] A. Kim, D. P. Debecker, F. Devred, V. Dubois, C. Sanchez, C. Sassoye, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *220*, 615–625.

Chapitre 2
Modélisation des nanoparticules

Chapitre 2 : Modélisation des nanoparticules

I. Etat de l'art 123
1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 123
a. Choix de la méthode 123
b. Correction de dispersion 125
c. Ondes planes et énergie de coupure 125
d. Amélioration des méthodes initiales 126
e. Optimisation de la géométrie 127
2. Modélisation de RuO_2 127
a. Description de la structure RuO_2 127
b. Etudes DFT des propriétés du RuO_2 130
c. Réactivité de surface 135
d. Etude de la supercapacité du RuO_2 140
3. Etudes théoriques du dopage d'oxyde de RuO_2 141
4. Modélisation des Nanoparticules 143
II. Résultats de Modélisation du RuO_2 bulk 150
1. Etude de RuO_2 150
a. Description de la maille primitive de RuO_2 150
b. Choix des paramètres d'étude 151
c. Description de la structure 156
2. Etude de l'oxyde RuO_2 dopé au Cobalt 157
a. Substitution du Co dans la structure RuO_2 158
b. Etude du spin 159
c. Différents pourcentages de dopage en Cobalt 162
i. Location des atomes de Cobalt et des défauts selon la direction [111] 162
ii. Compensation par une lacune en Oxygène 164
iii. Dopage au Cobalt avec compensation par des Hydrogènes interstitiels 171
3. Etude de l'oxyde RuO_2 dopé au Fer 177
a. Etude du spin 177
b. Différents pourcentages de dopage en Fer 179
i. Compensation avec lacune en Oxygène 179
ii. Compensation avec insertion d'atomes d'Hydrogène interstitiels 184
III. Etudes des nanoparticules de RuO_2 et du dopage par DFT 190
1. La nanoparticule de RuO_2 190

a. Construction de la NP de RuO_2 190
b. Etude DFT de la NP de RuO_2 192
2. Modélisation des nanoparticules RuO_2 dopées au Cobalt et au Fer 197
a. Nanoparticules RuO_2 dopées au Co 197
i. NPs dopées avec 8%$_{atomique}$ en Co 197
ii. Etude du dopage à 4 et 16 %$_{atomique}$Co 203
b. Nanoparticules RuO_2 dopées au Fer 205
c. Comparaison du dopage au Cobalt et au Fer 209
Bibliographie 214

Chapitre 2 : Modélisation des nanoparticules

Le chapitre 1 de cette thèse a mis en évidence la possibilité de doper les nanoparticules (NPs) de moins de 2 nm de RuO_2 du Cobalt ou du Fer, en utilisant différentes méthodes de synthèse. Les caractérisations utilisées indiquent des synthèses robustes et un dopage compris entre 1 et 5 $\%_{atomique}$. Cependant, ces techniques ont des limites liées notamment à la taille des nanoparticules, à leur faible domaine de cohérence cristalline et aux limites de résolution des appareils. Pour mieux décrire les changements structuraux engendrés par l'insertion de dopant, nous avons décidé de faire appel à la PDF (Paire Distribution Function) qui est une méthode généralement utilisée pour l'étude de structures amorphes, de verres et, récemment étendue au domaine des NPs. Cette technique, déjà mentionnée plutôt dans ce manuscrit, permet d'établir un histogramme des distances des premières sphères de coordination, et donc d'étudier les arrangements locaux. Le principe se base sur la comparaison entre une PDF expérimentale mesurée à partir d'un échantillon synthétisé et une PDF calculée à partir d'un modèle cristallographique.

Ce chapitre montrera le processus de construction de modèles structuraux théoriques par des calculs DFT (Density Fonctionel Theory) les plus proches des échantillons synthétisés, pour pouvoir, dans le chapitre suivant, en calculer les PDF et ainsi caractériser l'arrangement local des NPs synthétisées.

Afin de décrire au mieux la construction de ces modèles, un état de l'art sera tout d'abord présenté. Ensuite la construction des structures macroscopiques bulk de RuO_2 non dopée puis des structures RuO_2 dopées au Co et au Fe sera détaillée, avant de décrire finalement la construction et modélisation des nanoparticules de RuO_2 puis de RuO_2 dopées au Co et au Fe.

I. Etat de l'art

1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

a. Choix de la méthode

La chimie quantique permet d'accéder à un niveau de description du système dans lequel les électrons sont traités de manière explicite. Elle permet ainsi de calculer et d'évaluer toutes les propriétés dérivées de l'énergie électronique du système (*e.g.* moments dipolaires, propriétés vibrationnelles, mécaniques, réactivité etc …). Les calculs effectués se placent dans l'approximation de Born-Oppenheimer, qui permet une simplification du formalisme quantique en partant du principe que les noyaux sont considérés comme immobiles par rapport aux électrons. Les calculs de chimie quantique consistent en une résolution approchée de l'équation de Schrödinger, $H\Psi = E\Psi$, selon laquelle l'hamiltonien H agissant sur la fonction d'onde Ψ permet d'obtenir l'énergie E du système. Ils se différencient par le niveau des approximations utilisées.

La fonction d'onde électronique du système, Ψi, est une fonction des coordonnées de l'ensemble des électrons du système. Elle est exprimée sous la forme d'un déterminant ou d'une somme de déterminants de Slater, qui garantissent que Ψi est anti-symétrique. En effet, les électrons étant impossibles à distinguer, l'échange de deux électrons change le signe de la fonction d'onde, correspondant au principe d'exclusion de Pauli selon lequel deux électrons ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques.

i. La méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (HF) exprime la fonction électronique globale d'un système comme étant le produit des fonctions d'onde mono-électroniques, les orbitales.

$$\Psi_i = \sum_j (c_{ij}\phi_j) = \sum_j (c_{ij}|\chi_1\chi_2 \dots \chi_n|) \qquad \text{(Eq. 1)}$$

où χ_j est une orbitale moléculaire (OM) du système et n le nombre d'électrons du système. On peut ainsi distinguer les OM occupées qui interviennent dans le déterminant, des OM vacantes qui n'interviennent pas. Les énergies des OM sont déterminées par la méthode SCF (Self-Consistent Field), un processus itératif attribuant des énergies initiales aux OMs et assurant la convergence du potentiel. Dans le cadre de cette approximation, le système électronique est incomplètement décrit. En effet, les interactions électroniques de corrélation sont manquantes car la méthode HF considère que les électrons se meuvent dans un champ électrique moyen, omettant par conséquent l'énergie de corrélation (E_{Corr}) existant entre des électrons spatialement proches. L'énergie d'échange (E_{Ech}) est incluse, par l'intermédiaire des déterminants de Slater, dans les calculs HF. La complexité apportée par le terme d'échange est

considérable, ce qui rend les calculs HF difficiles à mener pour les systèmes de taille importante dépassant celle de petites molécules. L'énergie totale du système est constituée de l'énergie issue des calculs HF plus l'énergie dite de corrélation, non incluse. Afin d'évaluer ce terme la méthode HF considère l'énergie se déplaçant dans un champ moyen généré par les l'ensemble des électrons.

$$E_{Exacte} = \underbrace{E_{Hartree} + E_{Ech}}_{E_{HF}} + \underbrace{E_{Corr}}_{E_{xc}} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Un autre type de calcul est possible. C'est celui issu de la théorie de la fonctionnelle de la densité, dite DFT.

ii. La DFT et la méthode de Khon et Sham

Le théorème de Hohenberg et Kohn démontre que toutes les observables d'un système, dont l'énergie de l'état fondamental, sont des fonctionnelles de la densité électronique.[1] En d'autres termes, l'état électronique fondamental est complètement déterminé par une grandeur simple, la densité électronique, ρ(r), du système dans cet état fondamental:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \qquad \text{(Eq. 3)}$$

où T est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction, E_{ne} l'énergie d'interaction entre les noyaux et la densité électronique, J l'intégrale de Coulomb (répulsion électrostatique) et E_{xc} la fonction d'échange-corrélation.

La méthode de Kohn et Sham [2] (KS) introduit un système fictif d'électrons non-interagissant, qui possède la même densité électronique que le système réel physique, tout en prenant en compte le principe d'exclusion de Pauli. Grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir les trois premiers termes de l'état électronique fondamental, correspondant à des expressions analytiques simples de la densité électronique.

$$E_{sys\ réel}(\rho) = E_{sys\ fictif}(\rho) + E_{xc}(\rho) \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Le dernier terme de l'équation 4, l'énergie d'échange-corrélation (E_{xc}) n'est pas connu de façon exacte. Cette énergie décrit la partie quantique de l'interaction entre les électrons et la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif.

Toute la difficulté de la DFT réside en la recherche d'une expression pour la fonctionnelle dite d'échange-corrélation se rapprochant le plus de l'expression exacte. Deux

principales variantes existent en fonction de la façon dont elles dépendent de la densité électronique.

L'approximation de la densité locale, LDA (Local Density Approximation), fait l'hypothèse que le système est localement homogène, donc que la densité électronique varie lentement dans l'espace.[2] Cette approche permet d'estimer que chaque volume élémentaire du système contribue de la même manière à l'énergie d'échange-corrélation qu'un volume élémentaire équivalent de gaz homogène d'électrons de même densité. La LDA fonctionne très bien pour les systèmes dont les électrons sont délocalisés. Par exemple, les paramètres de maille de métaux sont reproduits avec une erreur de l'ordre de 1 %.

En revanche, l'approche LDA décrit mal le potentiel ressenti par un électron à l'approche d'un atome ou d'une surface.

Afin de mieux décrire ce potentiel, il est nécessaire de tenir compte des changements de potentiels à l'approche des atomes. Dans ce but, une autre approche est développée afin d'inclure dans la fonctionnelle un terme qui dépend du gradient de la densité électronique en chaque point (fonctionnelles GGA, Generalized Gradient Approximation) ou approximation semi-locale. Les méthodes les plus développées sont celles : GGA-PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof)[3] et BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr).[4]

b. Correction de dispersion

Malgré leurs développements, les fonctionnelles restaient, jusqu'à récemment, encore incapables de décrire les interactions dispersives entre atomes, tel que les interactions de Van der Waals, pourtant essentielles à de nombreux systèmes. Il a été montré que l'addition d'un terme empirique de potentiel permet de prendre en compte ces interactions. Des corrections de la dispersion furent donc apportées à la DFT pour donner lieu notamment à la méthode DFT-D[5–7] (D= dispersion corrected) dans laquelle l'énergie totale est donnée par :

$$E_{DFT\text{-}D} = E_{KS\text{-}DFT} + E_{DISP} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Ce terme de correction de dispersion est une fonction prenant en compte les distances interatomiques et un terme empirique ajustable en $-C_6r^{-6}$. À chaque type de correction (nommée D2, D3,…) correspond un terme empirique propre. Par exemple, à la correction de dispersion D3 peut être ajouté une fonction d'amortissement (Damping Function) pour mieux prendre en compte les interactions de London : D3-BJ-Damping ou D3-zero-Damping.[7]

c. Ondes planes et énergie de coupure

Dans le cas d'un cristal, les fonctions d'ondes Ψi sont des fonctions de Bloch respectant les conditions périodiques de Born-Von Karman. Ces dernières consistent à transformer un système infini en un système périodique. Dans notre cas, la résolution des équations de KS se

fait en alliant des ondes planes et des pseudopotentiels. Les calculs sont faits avec le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)[8], qui permet ce type de calculs.

Les pseudopotentiels sont des potentiels fictifs reproduisant l'interaction entre le système formé par un système {noyau - électrons de cœur}, d'une part et les électrons de valence, d'autre part.

Théoriquement, une base d'ondes planes est infinie, mais en pratique seule les ondes ayant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure sont prises en compte, c'est ce que l'on appelle le cut-off. Plus cette énergie sera grande, plus le calcul d'énergie du système sera précis, mais il sera plus long. Il est donc nécessaire de faire des tests préalables pour trouver le compromis idéal entre précision de calculs et temps de calculs.

d. Amélioration des méthodes initiales

À partir de la fonctionnelle GGA-PBE, Zhang *et al.* modifient une valeur empirique comprise dans la fonction d'échange de PBE, donnant ainsi la PBE-révisée, noté rPBE.[9][10] Cette méthode permet d'augmenter les énergies totales atomiques d'un facteur 10 et d'améliorer, en fonction du système étudié, la description du système.

Les méthodes utilisant les fonctionnelles LDA, GGA-PBE et GGA-rPBE sont très puissantes. La description des structures électroniques des semi-conducteurs et isolants étant toutefois souvent erronée, différents moyens ont été mis en place pour pallier à ce problème.

Le premier est l'utilisation de fonctionnelles dites hydrides. Elles sont constituées par un mélange de termes exacts issus de HF et de DFT, ce qui permet d'améliorer la précision de la description de l'énergie du système.[11] Les fonctionnelles hydrides visent à corriger notamment les erreurs d'interaction de l'électron « avec lui-même » présent dans les méthodes LDA et GGA qui conduisent à une délocalisation électronique trop importante et donc à une mauvaise représentation des propriétés, notamment optiques, de certains matériaux comme les oxydes de transition. La construction des fonctionnelles hybrides se base sur les défauts d'estimation de la délocalisation électronique de la DFT (surestimation) et HF (sous-estimation). Ainsi, la fonctionnelle exacte d'échange doit contenir une partie de l'échange HF pour être correcte. Il existe de nombreuses fonctionnelles hybrides se basant chacune sur des méthodes DFT pré-existantes : les B3LYP*[12] dérivant des fonctionnelles BLYP ou PBE0[13][14] dérivant des fonctionnelles GGA-PBE.

L'utilisation de ces fonctionnelles permet une meilleure description des structures électroniques des systèmes. Cependant pour certains, ce type d'amélioration, ce n'est pas suffisant. S'il y a une forte corrélation orbitale 4*d*, 5*d*, 4*f* ou 5*f* : les méthodes précédentes (LDA, GGA-PBE, GGA-rPBE, Hybride) ont montré des défauts de descriptions, notamment, pour les propriétés électroniques. Une deuxième méthode a donc été développée : la DFT + U. Cette méthode consiste en l'apport d'un terme correctif U, qui est le paramètre de Hubbard[15]. Ce paramètre, semi-empirique, représente l'ajout d'un terme d'interaction coulombienne. Cette méthode permet généralement de mieux décrire les semi-conducteurs et les isolants car il reflète mieux les valeurs de bandes interdites ou « band gap ».[16] Dans l'ensemble, cette méthode

DFT+U donne de très bons résultats pour la description des structures électroniques, mais aussi pour les optimisations de géométrie et la modélisation des propriétés magnétiques. En comparaison des méthodes hybrides, la méthode DFT+U montre de meilleurs résultats, généralement tout de même relativement proches, cependant avec des temps de calculs largement inférieurs, ce qui rend le calcul réalisable en DFT+U. Dans certains cas, notamment des systèmes à grand nombres d'atome, avec une taille de maille importante et/ou des atomes lourds, la méthode hybride engendrerait des temps de calcul tellement long qu'il est impossible d'envisager l'étude visée.

e. Optimisation de la géométrie

L'optimisation de géométrie consiste à déterminer la géométrie d'équilibre d'un système qui implique de pouvoir évaluer les positions atomiques et paramètres de maille qui correspondent à l'énergie minimum du système. Il y a une alternance entre des pas électroniques et des pas d'optimisation de géométrie. À chaque pas « électronique », les forces agissant sur chaque atome sont calculées, et le calcul SCF consiste à assurer convergence de la distribution des électrons pour une géométrie donnée fixe. Ensuite, un pas de relaxation géométrique est réalisé, par une méthode de gradient conjugué, impliquant une modification itérative de la géométrie (positions atomiques et/ou paramètres de mailles) qui s'arrête lorsque la variation d'énergie totale du système entre deux cycles géométriques est inférieure au critère de convergence (fixé à 10^{-5} eV dans notre étude).

Ainsi en utilisant des calculs de type DFT, il est possible d'avoir accès à la structure et aux propriétés de nombreux systèmes quel qu'ils soient, dans les limites imposées par les temps de calcul. Plusieurs auteurs ont étudié par méthodes DFT l'oxyde de Ruthénium.

2. Modélisation de RuO_2

a. Description de la structure RuO_2

Comme il a été évoqué précédemment, RuO_2, dans les conditions standard de pression, cristallise selon une phase de structure rutile, de groupe d'espace $P4_2/mnm$. La structure cristalline de RuO_2 a été élucidée pour la première fois par Cotton et Mague par diffraction des rayons X sur monocristaux en 1966.[17] De nombreuses équipes ont ensuite poursuivi cette étude en affinant les paramètres de RuO_2 par résolution sur monocristaux ou par affinement Rietveld de diffraction des neutrons.[18][19]

La phase rutile de RuO_2 a pour paramètres de maille $a = 4{,}4968$ et $c = 3{,}1049$ Å ($V = 62{,}78$ Å^3).[19] Il y a deux motifs dans la maille primitive. Chaque atome de Ruthénium est coordonné à 6 atomes d'Oxygène, formant un octaèdre. L'octaèdre est légèrement déformé, les quatre liaisons Ru-O équatoriales étant de 1,98 Å et les deux liaisons axiales étant de 1,94 Å. Ainsi les distances O-O entre deux Oxygènes équatoriaux, dans la direction (110), est de 2,47 Å alors que celle entre un Oxygène équatorial et un des Oxygènes axiaux, dans la direction (001), est de 3,11 Å.[18] Les octaèdres forment une chaine partageant leurs arêtes selon l'axe (001).

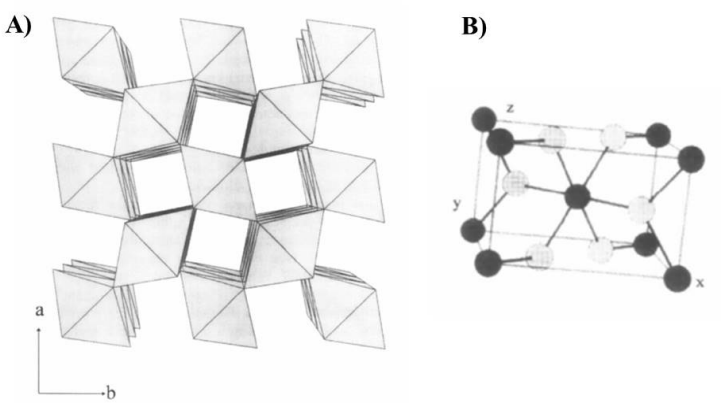


Figure 78 : A) Représentation polyédrique de la structure RuO_2 selon l'axe c ; B) Maille primitive de RuO_2 (sphères sombres :Ru ; sphères claires : O).[18]

Les caractéristiques structurales et les propriétés physicochimiques d'un système sont autant de grandeurs sur lesquelles doit s'appuyer une approche théorique pour valider un protocole de calcul. Quel que soit le but d'une étude DFT, la première étape est de trouver la fonctionnelle qui sera la plus adéquate à la description du système étudié, ici RuO_2. La fiabilité du protocole choisi est évaluée, généralement, sur la comparaison des paramètres de maille, volume de maille et positions atomiques obtenus par DFT après relaxation du système aux valeurs expérimentales, et peut également s'appuyer sur d'autres propriétés (électroniques, mécaniques, spectroscopiques, etc…). La structure RuO_2 a été tout particulièrement décrite par de nombreuses équipes[20–23] et de nombreux calculs DFT ont été menés. Le *Tableau 21* présente une sélection non exhaustive de protocole de calculs DFT.

Tableau 21 : Présentation de quelques résultats de protocoles de calcul DFT de la structure RuO_2. La qualité du calcul est évaluée par la déviation du rapport des paramètres de maille c/a calculé au regard du rapport c/a expérimental de la référence utilisée par les auteurs. (All-e : potentiel tout électron Pseudo : pseudopotentiel).

Référence de l'étude	**Fonctionnelle**	**Potentiel**	**Déviation par rapport au c/a expérimental (%)**	**Référence expérimental**
Schober *et al.*[20]	LDA	All-e	0,8	[24]
		Pseudo	0,4	
	GGA	All-e	0,2	
		Pseudo	-0,3	
Reuter *et al.*[21]	LDA	All-e	-0,1	[18]
	GGA	All-e	+0,1	
Chelikowsky[22]	LDA	Pseudo	+0,3	
Over[23]	GGA	Pseudo	-0,6	

Dans le cadre d'une étude sur la dynamique des phonons dans la structure rutile RuO_2, Schober *et al.* comparent les fonctionnelles GGA-PBE et LDA et étudient leur impact sur la structure cristalline, notamment les paramètres de maille, avec le code WIEN2k.[20] Les

résultats du *Tableau 21* reportent que la variation des paramètres de maille après optimisation par rapport aux paramètres expérimentaux est inférieure à 1 % pour les deux fonctionnelles, ce qui rend compte d'un très bon accord avec la structure expérimentale. Toutefois, une analyse détaillée montre que les calculs faisant appel à la fonctionnelle LDA sous-estiment le volume de la maille de 3 % et que ceux réalisés avec la fonctionnelle GGA le surestiment d'un peu plus de 2 %. Les deux méthodes sont donc acceptables d'un point de vue structural. Cette étude est suivie de calculs de fréquences des modes actifs en Raman. Les auteurs concluent que, si les deux fonctionnelles peuvent être utilisées pour l'optimisation de la structure, la fonctionnelle LDA est plus pertinente pour le calcul des fréquences actives en Raman en comparant les valeurs issues des calculs aux valeurs expérimentales.[20]

Dans le cadre d'études de l'adsorption d'Hydrogène à la surface de RuO_2, Reuter *et al.* comparent l'emploi des fonctionnelles GGA et LDA sur les paramètres de mailles en utilisant des potentiels « tout électron » dans les deux cas.[21] Comme l'équipe précédente, les variations des paramètres de mailles sont très faibles (± 0,1 %). Par comparaison avec les valeurs expérimentales d'énergie de liaison de H_2 ainsi que la longueur de la liaison H-H, les auteurs préconisent l'utilisation de la fonctionnelle GGA qui donne de meilleurs résultats en termes d'énergie de l'adsorption d'Hydrogène à la surface de RuO_2. Reuter *et al.* choisissent d'utiliser des potentiels « tout électron » et non des pseudo-potentiels, suite à une comparaison dans la littérature dans des conditions similaires d'utilisation des fonctionnelles LDA[22] et GGA[23]. L'utilisation des pseudo-potentiels donne en effet de plus grands écarts aux paramètres de mailles expérimentaux.

La fiabilité d'une méthode de calcul a également été faite par la comparaison entre les énergies de formation de RuO_2 issues des protocoles de calcul et les valeurs expérimentales. C'est l'approche choisie par Martinez *et al.* avec les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-rPBE pour plusieurs oxydes métalliques de type rutile.[25] L'énergie de formation d'un dioxyde métallique se base sur la réaction suivante :

$$\mathrm{M(bulk) + 2H_2O_{(l)} \rightarrow MO_2(bulk) + 2H_{2(g)}} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

L'énergie de formation est évaluée par l'énergie libre de la réaction ci-dessus, par le calcul suivant :

$$\Delta G_{form} = G\left[MO_{2_{bulk}}\right] + 2G\left[H_{2\,(g)}\right] - \left(G[M_{bulk}] + 2G[H_2O_{(l)}]\right) \qquad \text{(Eq. 7)}$$

La valeur expérimentale de l'énergie de formation de RuO_2 est de 3,15 eV.[26] Les calculs réalisés avec la fonctionnelle PBE donne une valeur de 2,36 eV et ceux avec rPBE une valeur de 3,10 eV. GGA-PBE sous-estime donc l'énergie de formation. Le choix de la fonctionnelle GGA- rPBE est plus robuste pour les calculs d'énergies de formation, et en très bonne adéquation avec les résultats expérimentaux pour l'ensemble des oxydes. (*Figure 79*)

Les auteurs expliquent la différence entre ces deux fonctionnelles par la difficulté de description des molécules contenant de l'Oxygène. La fonctionnelle rPBE décrit mieux les réactions impliquant O_2 ou H_2O. Par exemple, la déviation par rapport aux valeurs expérimentales introduites par le calcul de l'enthalpie de formation de l'eau par la réaction suivante est de 0,56 eV en utilisant PBE et seulement de -0,14 eV avec rPBE.

$$2O + 2H_2 \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(Eq. 8)}$$

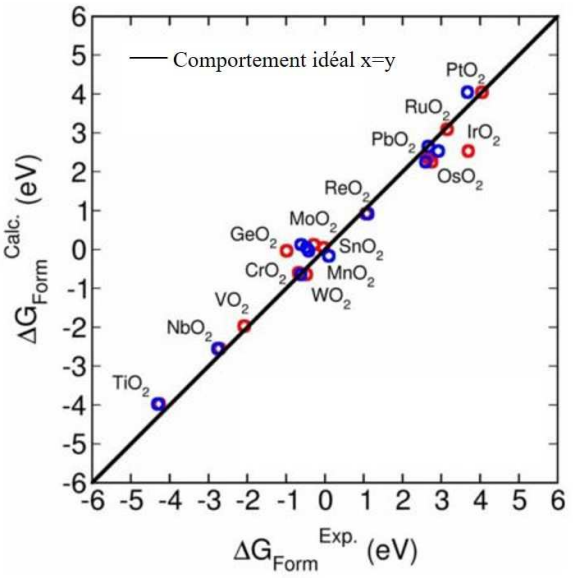


Figure 79 : Corrélation entre les énergies de formation calculées pour différents types de dioxydes métalliques et les valeurs expérimentales. Ces calculs ont été effectués avec des pseudo-potentiels ultrasoft et un cut-off de 500 eV. [25]

Il existe peu d'études exclusivement structurales sur le RuO_2 sous forme de bulk. Cet oxyde possédant de nombreuses propriétés, les calculs de type DFT ont été très largement utilisés pour comprendre, reproduire et modéliser ces propriétés. Qu'elles soient géométriques, électroniques, magnétiques ou mécaniques, la modélisation des propriétés constitue la majorité des études DFT menées sur le solide infini de RuO_2.

b. Etudes DFT des propriétés du RuO_2

i. Propriétés électroniques

Les premières études sur la structure électronique de RuO_2 ont été menées par Mattheiss *et al.* en utilisant une méthode de combinaison d'orbitales atomiques associées à des ondes planes (APW-LCAO).[27] Ainsi, dès 1976, les densités d'états (appelées DOS, Density of States) de RuO_2 étaient modélisées. Le niveau de Fermi de cet oxyde se situe au milieu des orbitales *d* du Ruthénium. Comme il est montré expérimentalement sur les *Figure 80 A* et *B,* RuO_2 est bien un métal conducteur Ces calculs reproduisent bien les bandes électroniques mais pas l'écart énergétique entre les orbitale 2*p* et *d* du métal. En mesurant la réflectivité du RuO_2, Goel *et al.*

montrent en effet que cet écart énergétique *p-d* est plus petit de 1 eV que les résultats donnés par la méthode APW-LCAO.[28] En 1992, Sorantin et Schwarz réussissent à calculer les propriétés électroniques de RuO_2 en utilisant des potentiels électroniques complets, sans approximation. [29]

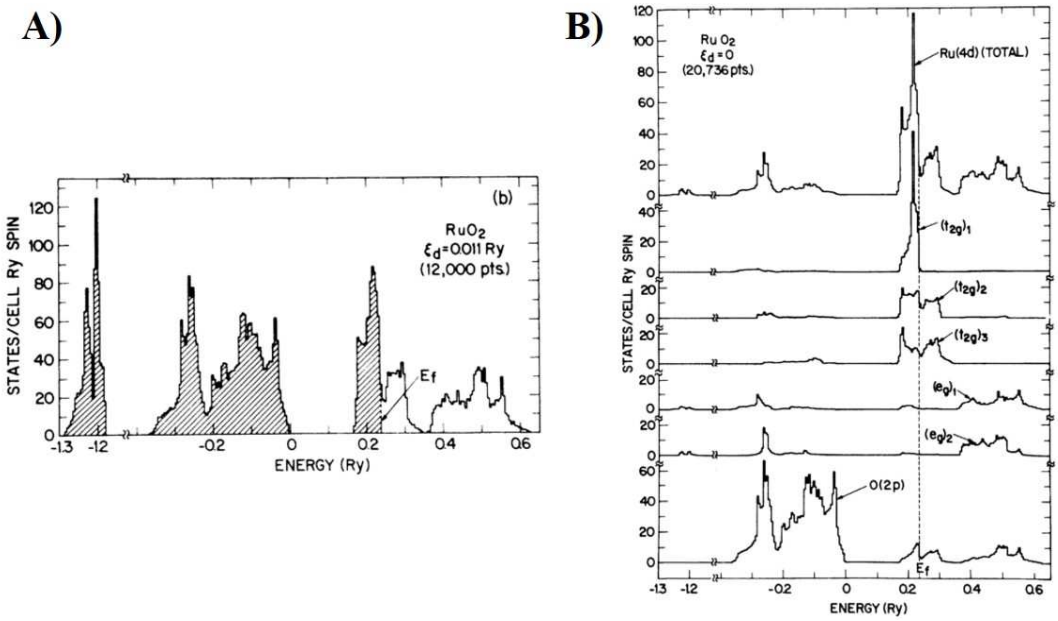


Figure 80 : A) Densité d'état de RuO_2 calculée par la méthode APW-LCAO B) Contribution individuelle des orbitales de RuO_2 décrites par la méthode APW-LCAO. [27]

Plus récemment, dans le cadre d'une comparaison entre RuO_2 et IrO_2, l'équipe de Ahuja *et al.* comparent leurs propriétés électroniques (*Figure 81*) calculées par DFT en utilisant le code WIEN2k. [30]

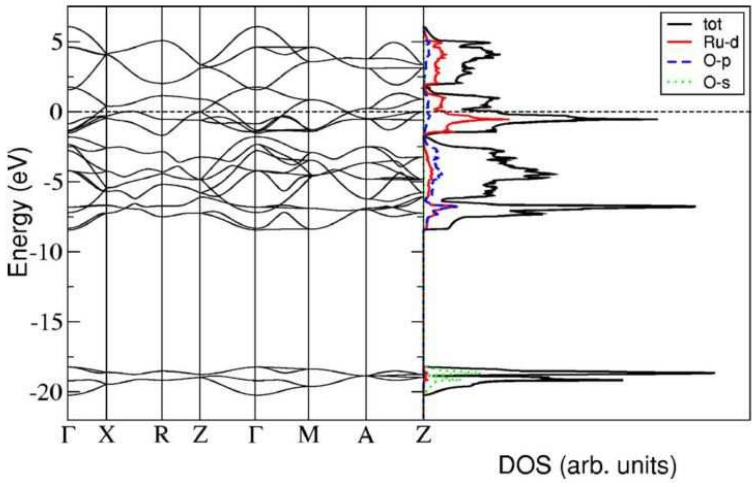


Figure 81 : A gauche : les structures de bandes en énergie le long des points de plus haute symétrie de la zone de Brillouin, À droite : l'état de densité de RuO_2.[30]

Pour l'oxyde de Ruthénium, la plus basse bande de valence formée par les états 2*s* de l'Oxygène ont une énergie de -20,2 eV sous le niveau de Fermi, avec une épaisseur de bande de 2 eV. Cette valeur est sous-estimée de 3 eV par rapport aux valeurs expérimentales. La bande

de conduction est quant à elle principalement composée des orbitales 4*d* du Ruthénium. (*Figure* 81).[29,30]

Comme il a été mentionné en début de ce manuscrit, RuO_2 est polymorphe, il existe sous différentes phases. La plus répandue est celle de type rutile, qui se forme à pression atmosphérique. Quelques études DFT traitent des autres phases (fluorite, pyrite et type-$CaCl_2$). Yang *et al*. montrent l'influence de la nature de la structure cristalline de RuO_2 sur les propriétés électroniques (*Figure* 82 *A*) Si on définit la bande de conduction comme étant l'ensemble des niveaux présents au-dessus du niveau de Fermi, la phase fluorite de RuO_2 a la plus large bande de conduction (d'environ 30 eV) la plus faible étant pour la phase pyrite (d'environ 15 eV). Les deux autres phases, de type rutile et $CaCl_2$, ont des bandes de conduction intermédiaires, de largeur comprise entre 16 et 17 eV. (*Figure* 82 *A*) Cela se traduit par des niveaux bien plus hauts en énergie pour la phase fluorite que pour les autres phases.

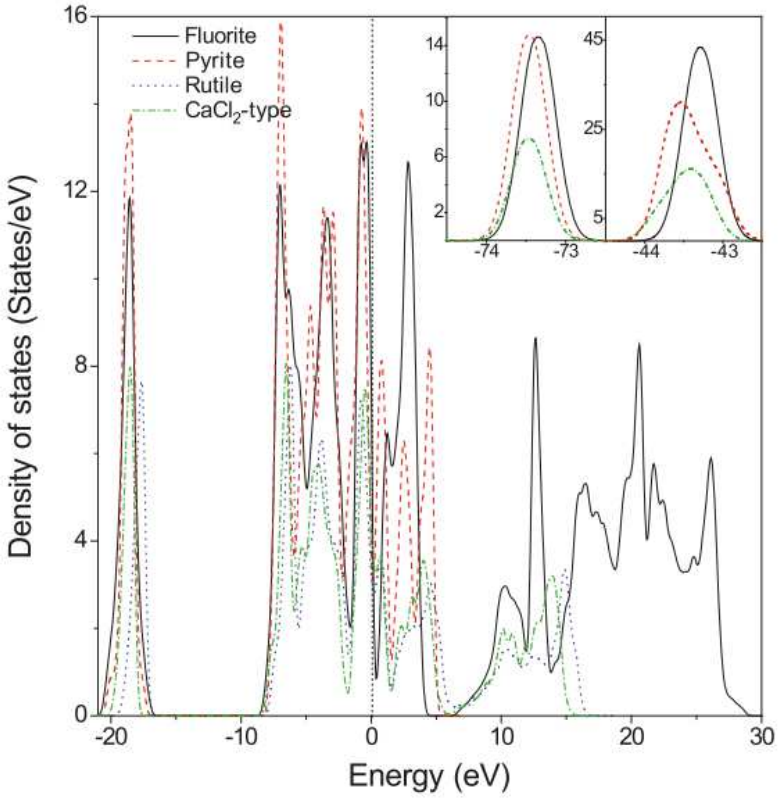


Figure 82 : DOS totale pour les quatre phases de RuO_2. [31]

Le degré d'oxydation du Ruthénium est de +IV dans l'oxyde de Ruthénium, sa configuration électronique est donc d^4. Avec l'éclatement des orbitales t_{2g} calculé par les densités d'état, notamment par Mattheiss (*Figure 80*)[27], l'atome de Ruthénium du composé RuO_2 est paramagnétique au sens de Pauli.[32] Il est donc intéressant d'étudier les propriétés magnétiques de cet oxyde.

ii. Propriétés magnétiques

Très peu d'études ont été menées sur le magnétisme de RuO_2, parce qu'il est présumé ne pas présenter de propriétés magnétiques. Seuls Berlijn *et al.* ont étudié, à notre connaissance, le caractère magnétique de RuO_2 par DFT.[33] Les calculs ont été faits avec le code VASP et ils comparent la fonctionnelle PBE+U avec différentes valeurs de U, et la fonctionnelle hybride B3LYP.

Avec ces paramètres d'études, l'équipe de Berlijn calcule les DOS individuelles du Ruthénium dans RuO_2, en sachant qu'il possède quatre électrons de valence. (*Figure 83*) Les DOS calculées montrent une orbitale 4*d*x²-y² remplie de deux électrons et se situent en dessous du niveau de Fermi. Les deux autres orbitales t_{2g} (4*d*xy et 4*d*yz) sont à moitié remplies, et portent chacune un électron célibataire. RuO_2 possède donc deux électrons célibataires et donc un caractère paramagnétique.[32].

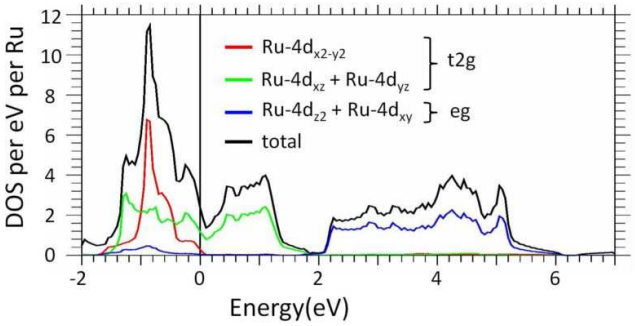
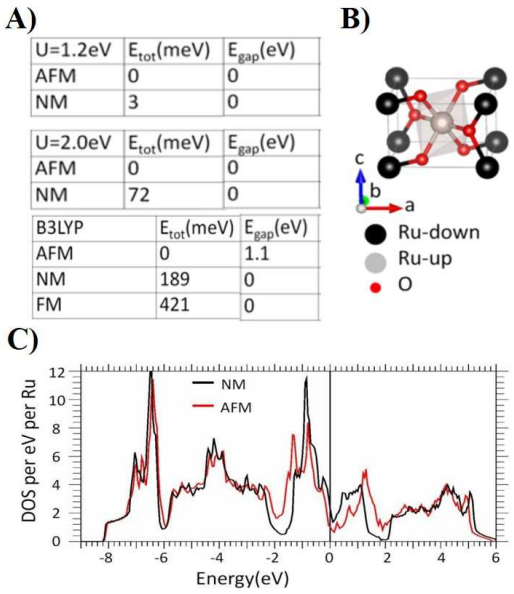


Figure 83 : Attribution des orbitales 4d sur les DOS calculées par PBE+U (U=2eV) de RuO_2.[33]

Il existe pour RuO_2 trois états magnétiques différents : Antiferromagnétique (AFM), Ferromagnétique (FM) et Non-Magnétique (NM). Berlijn *et al* optimisent la géométrie de RuO_2 dans les trois configurations possibles et comparent leurs énergies relatives afin d'en déduire l'état le plus stable. Pour une valeur de U > 4 eV, les calculs DFT+U donnent une énergie de bande interdite de 0,5 eV alors que RuO_2 est métallique. Par conséquent, cette valeur de U ne permet pas de décrire correctement le système. Pour des valeurs inférieures, U = 1,2 eV et U = 2,0 eV, le système est bien décrit et devient métallique. Le système AFM est énergétiquement plus favorable que le système non-magnétique (NM) et la configuration ferromagnétique (FM) présente un caractère instable énergétiquement. Les calculs DFT avec une fonctionnelle hybride (B3LYP), quant à eux, montrent un minimum d'énergie également pour la configuration AFM. Cependant, ils trouvent une bande interdite de 1,1 eV alors que le RuO_2 est métallique. La fonctionnelle B3LYP ne permet donc pas de modéliser la structure électronique de RuO_2 correctement Le caractère antiferromagnétique de RuO_2 suggéré par les calculs DFT a été, ensuite, confirmé par la diffraction des neutrons. Berlijn *et al.* ont mis en évidence, par diffraction des neutrons, le caractère AFM de RuO_2, (*Figure 84 B*) qui serait amplifié par une légère distorsion de la structure rutile de RuO_2 par rapport au $P4_2/mnm$.[33]



U=1.2eV	E_{tot}(meV)	E_{gap}(eV)
AFM	0	0
NM	3	0

U=2.0eV	E_{tot}(meV)	E_{gap}(eV)
AFM	0	0
NM	72	0

B3LYP	E_{tot}(meV)	E_{gap}(eV)
AFM	0	1.1
NM	189	0
FM	421	0

Figure 84 : A) Energie totale de RuO_2 par Ru en meV ; B) Structure AFM de RuO_2 rutile obtenue par diffraction des neutrons. C) Comparaison des DOS non magnétiques antiferromagnétiques de RuO_2 calculées par PBE+U avec U = 2 eV. [33]

La prise en compte du magnétisme change le DOS de RuO_2 avec l'éclatement de la bande t_{2g} autour du niveau de Fermi. (*Figure 84 C*) Malgré cette propriété AFM du RuO_2 et l'utilisation de cet oxyde dans les nanotechnologies, peu d'attention semble portée à cette propriété du RuO_2.

iii. Propriétés mécaniques

Peu d'équipes s'intéressent aux propriétés mécaniques de RuO_2 et notamment à sa dureté. La dureté d'un matériau est estimée à partir du module d'élasticité isostatique, noté B. Pour RuO_2 ce module expérimental est de 270 GPa[24]. À titre de comparaison, un matériau super dur comme le diamant possède un module de 442 GPa.

L'équipe de Zeng *et al.* compare les propriétés mécaniques des différents oxydes de phase rutile.[34] En utilisant GGA-PBE avec des pseudopotentiels ultrasoft et un cut-off en énergie de 380 eV, ils trouvent que le module d'élasticité est de 260 GPa pour RuO_2 phase rutile. Le protocole de calcul rend donc bien compte de la dureté expérimentale. En comparant avec les autres phases rutiles, l'équipe montre que RuO_2 est plus dur que RhO_2 mais plus mou qu'OsO_2 et IrO_2. RuO_2 rutile n'est pas un matériau super dur.

Les équipes de Li et *al.* et d'Eriksson et *al.* étudient les propriétés élastiques des différentes phases de RuO_2 par les fonctionnelles LDA et GGA-PBE.[35] Ils trouvent un module B de 297 GPa avec la fonctionnelle LDA contre 260 GPa avec GGA-PBE. Cette dernière fonctionnelle permet une meilleure modélisation de la dureté pour ce système. Par la DFT, ils montrent que le module d'élasticité isostatique est de 345 GPa pour la phase fluorite de RuO_2 et de 339 GPa pour la phase pyrite, ce qui en fait des matériaux super durs.

Les propriétés mécaniques de RuO_2 rutile ne sont, certes, pas remarquables, cependant il est intéressant de noter que la DFT, par la fonctionnelle GGA-PBE permet très bien de les modéliser.

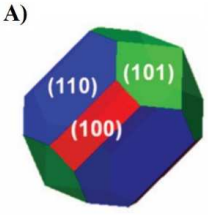
En résumé, les calculs DFT permettent de décrire les propriétés du RuO_2. En étudiant le bulk de cet oxyde, il est possible de décrire ses propriétés mécaniques, magnétiques et électroniques. Cependant, ce n'est pas pour ces propriétés-ci que RuO_2 est le plus recherché. Comme il a été développé en introduction de ce manuscrit et dans le chapitre 1, I.1.a., RuO_2 est surtout un excellent catalyseur. Afin de comprendre et d'améliorer l'efficacité catalytique de RuO_2, de nombreuses études théoriques DFT se sont intéressées à la réactivité de surface de RuO_2.

c. Réactivité de surface

Les surfaces qui sont les plus stoechiométriques sont les plus favorables d'un point de vu énergétique. Tout d'abord elles impliquent un minium de liaisons tronquées. Au sein du bulk, les ions sont à leur état d'oxydation formel d'après les modèles purement électrostatiques. Dans le cas d'une surface complètement non-stoechiométrique, la surface serait chargée ce qui impliquerait une énergie infinie. Pour l'étude des surfaces, l'enjeu est de comprendre comment elles se stabilisent, *i.e.* l'équilibre des charges de surface par des ions, par réduction ou oxydation de la surface, par modification de la géométrie.[36] Un oxyde avec des propriétés électrochimiques et catalytiques telles que RuO_2 (Chapitre 1. I. 1) est un modèle d'étude de surface en DFT.

L'équipe de Novell-Leruth *et al.* utilise VASP avec la fonctionnelle rPBE avec un cut-off de 400 eV. [37] Le but de leur étude est de modéliser le bulk de structures de type rutile MO_2 (M=Ir, Ru, Sn et Ti) et de déterminer les faces les plus probables de ces structures par le calcul des énergies de surface. Dans des conditions de vide, les formes d'équilibre peuvent être estimées par les structures de Wulff. (*Figure 85 A*) Dans le cas de l'étude des structures rutiles, les quatre faces sont potentiellement présentes la (100) (équivalente à (010)), (110), (101) (équivalente à la (011)) et (001). Celle (001) a une énergie de surface bien trop élevée pour être formée. Les trois faces présentes sont (100), (110) et (101). Les deux premières sont les plus communes car leurs énergies de surface sont les plus faibles. (*Figure 85 B*).

A)



B)

Oxide	γ_{100}	γ_{110}	γ_{101}	γ_{001}
IrO_2	0.084	**0.066**	0.077	0.121
RuO_2	0.047	**0.041**	0.051	0.075
SnO_2	0.070	**0.042**	0.064	0.132
TiO_2	0.022	**0.014**	0.044	0.057

Figure 85 : A) structure de Wulff de RuO_2 ; B) Energie de surface des faces exposées de la structure rutile pour les dioxydes métalliques de phase rutile exprimée en eV.Å^{-2}[37].

Ainsi la plupart des études théoriques disponibles à propos du RuO_2 portent sur la face (110).[38] Cette face est de plus devenue un système modèle pratique pour l'étude des surfaces de métaux oxydés en général. Les différentes faces de RuO_2 sont actives grâce à leurs atomes sous-coordonnés. Il est ainsi donc essentiel de pouvoir décrire ces faces.[39] Over *et al.* ont construit des modèles de surfaces de RuO_2 grâce à l'étude de l'adsorption de CO.[41,42] La face RuO_2-(110) *(Figure* 86 *A)* met en évidence trois types d'atomes : un Oxygène de coordinance similaire à celle du bulk l'oxygène O_{3f} (3-fold) et deux types d'atomes sous-coordonnés : un atome d'Oxygène qualifié de pontant ou « bridging oxygen » O_{br}, coordonnés à 2 atomes de Ruthénium seulement au lieu de 3 dans le bulk, et un atome de Ruthénium nommé Ru_{cus} (cus pour « coordinatively unsaturated sites »). Pour corréler les résultats de DFT, les auteurs utilisent la microscopie à effet tunnel ou STM (Scanning Tunneling Microscopy). Cette technique est utilisée pour déterminer la morphologie et la densité d'état électronique des surfaces conductrices car elle est sensible aux nuages électroniques des atomes de surface. Par conséquent, si le potentiel appliqué est positif, plus l'atome aura d'électrons, plus il sera sombre sur les clichés STM. Inversement moins l'atome aura d'électrons, plus il sera clair sur les clichés. Pour RuO_2, les atomes d'Oxygènes seront donc en clair et brillant et ceux de Ruthénium en sombre. Le cliché STM présenté en *Figure* 86 *B* montre un alignement de points clairs et brillants, donc des Oxygènes, selon la direction (001). Ces Oxygènes correspondent aux O_{br} décrit par la DFT.[39]

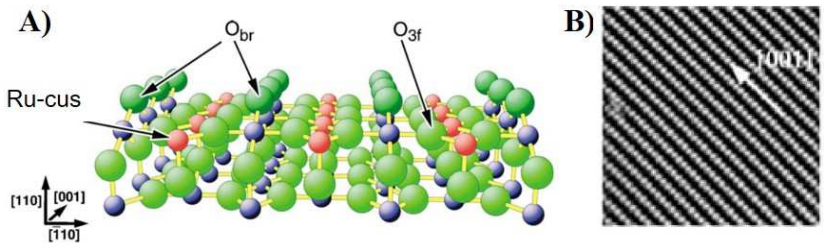


Figure 86 : A) Modèle de la stoechiométrie de la surface RuO_2(110).[40] *;B) Cliché STM de la surface (110).(U = 0,95 V et I = 0,46 nA).* [39]

En ce qui concerne la surface RuO_2-(100), elle expose les mêmes types d'atomes sous-coordonnés que RuO_2-(110), la seule différence est que les deux types d'atomes sous-coordonnés forment une liaison directe entre eux. (*Figure 87 A*). La surface RuO_2-(101), très peu étudiée, expose aussi les mêmes types d'atomes sous-coordonnés. Dans ce cas, Ru_{cus} et O_{br} ne forment pas de liaison, mais les rangées de O_{br} sont plus proches les unes des autres ce qui augmente l'énergie de surface. (*Figure 87 B*).

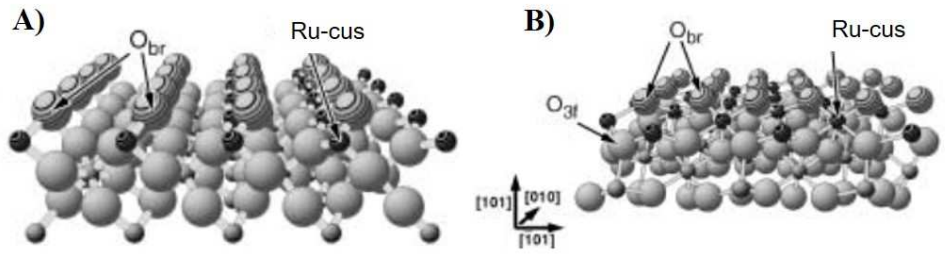


Figure 87 : A) Modèle stœchiométrique de la surface ; A)RuO_2-(100) ; B) RuO_2-(101). [39]

L'équipe de Scheider *et al.*[41] a étudié la structure électronique de la surface RuO_2-(110) en utilisant le code VASP avec la fonctionnelle GGA-PW91. Pour comprendre les différences de réactivité des surfaces, il faut notamment étudier leur structure électronique. Brièvement dans le cas du bulk, RuO_2 est composé formellement de Ru^{4+} (d^4) occupant un octaèdre légèrement déformé. Les orbitales t_{2g} sont remplies aux deux tiers, ce qui confère un caractère métallique à l'oxyde. Les charges de Bader sont égales à 1,73e, caractéristique d'une interaction largement covalente entre le Ruthenium et les atomes d'oxygène. En surface, les Ru stoechiométriques (Ru_{br} dont les oxygènes ne sont plus liés qu'à un seul atome Ru) ont des charges formelles et des charges de Bader plus élevées. Cette oxydation partielle de la surface est mise en évidence par un déplacement de la densité d'état en dessous du niveau de Fermi (6f-R_{br}). (*Figure 88*) Pour les atomes de Ru sous-coordonnées, quel que soit leur type, les charges formelles et celles de Bader diminuent par rapport à celles obtenues dans le bulk, ils sont donc réduits. Ces changements d'état de surface sont responsables de la haute réactivité de l'oxyde de Ruthénium.

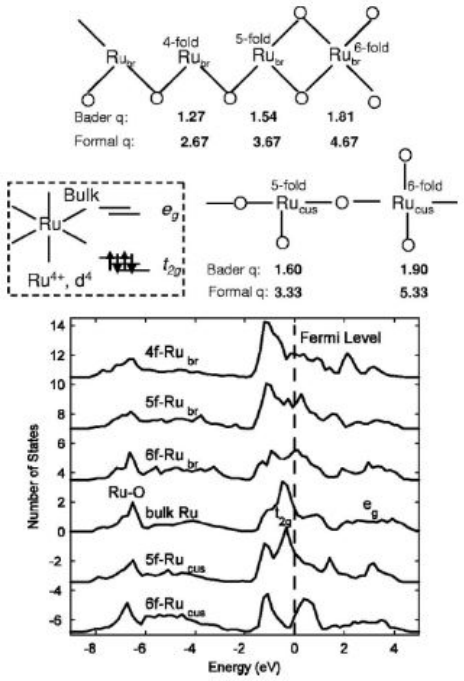
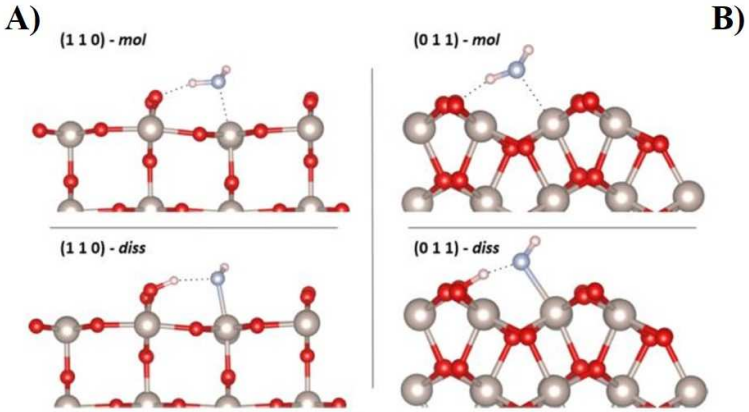


Figure 88 : de haut en bas : représentation schématique des différents types d'atomes de Ruthénium à la surface de RuO_2, charges de Bader ainsi que les charges formelles leur correspondant, DOS des orbitales d du Ru dans le cas de RuO_2 bulk ou dans les différentes configurations de surface.[41]

Ce sont les atomes sous-coordonnés de surface (O_{br} et Ru_{cus}) qui gouvernent les interactions entre la surface de RuO_2 et l'environnement, notamment lors de l'adsorption de molécules.[38] En fonction de la réaction catalytique étudiée, l'adsorption de différentes petites molécules est envisagée telles que O_2[41], H_2[42], CO[41,42,45], H_2O[43], N_2[44] dans le cadre de l'OER.[45] Chacune de ces études apportent des informations sur la structure de la surface, mais la liste ci-dessus n'est pas exhaustive.

Les études des interactions RuO_2/eau montrent que l'association de l'eau est différente selon les deux types de surface (110) et (101) = (011).[43] La molécule de H_2O s'adsorbe sur les atomes sous-coordonnés de Ruthénium, Ru_{cus}. Cette interaction augmente l'acidité de l'eau, ce qui favorise la formation de liaisons Hydrogène, et qui peut mener à la dissociation complète de H_2O en OH^-/H^+ avec une eau déprotonée sur le Ru et un hydrogène sur l'O_{br}. Sur les surface RuO_2-(011) et RuO_2-(110), les différentes configurations d'adsorption de l'eau ont été modélisées : sous forme dissociée ou sous forme moléculaire. (*Figure 89 A*) L'adsorption d'eau moléculaire est favorisée sur la surface RuO_2-(011) alors que la forme dissociée est favorisée pour la surface RuO_2-(110) (la plus stable). (*Figure* 89 *B*)



		ΔE_{ads}
	(110)	
RuO_2	*mol*	−131.3
	diss	−139.6
	(011)	
RuO_2	*mol*	−115.4
	diss	−102.8

Figure 89 : A) Interactions de l'eau à la surface de RuO_2 (mol : moléculaire ; diss : dissociée) ; B) Tableau des énergies d'adsorption de l'eau sur les faces (110) et (011) de RuO_2 dans les deux cas. Calculs menés avec GGA-PBE D2, cut-off 500 eV, VASP. [43]

Sur la surface (110), 50% des molécules sont dissociées, ce qui permet la formation de $H_3O_2^-$, une espèce encore plus stable que H_2O.[43] L'existence de ce dimère avait été précédemment reportée par d'autres équipes telles que Gong *et al.* et Dohnalek *et al.* qui avaient validé sa formation notamment par des clichés STM.[48,49] (*Figure 90*) Sur le cliché après adsorption d'eau, il y a bien deux types de points différents : un large et brillant centré sur les Ru_{cus} qui correspond au dimère $H_3O_2^-$ et les plus petits et moins brillants qui correspondent au HO_{br}.

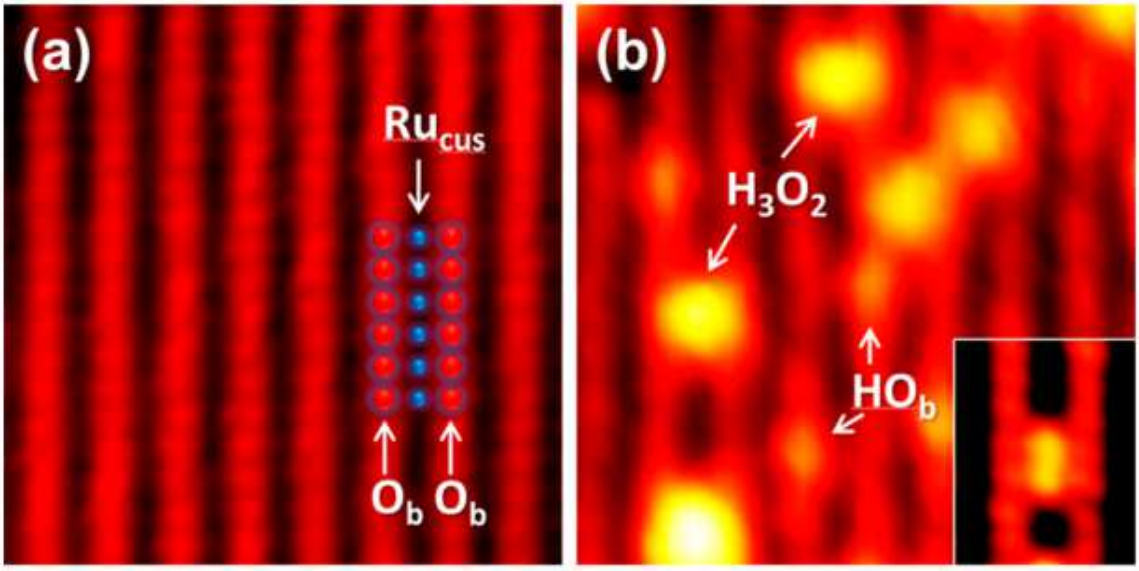


Figure 90 : Clichés STM (5 x5) nm a) Surface propre de RuO_2-(110) ; b) Surface RuO_2-(110) après adsorption d'eau à 300K. [47]

Le rôle des atomes Ru_{cus} sous-coordonnés est également prédominant dans de nombreux cas autres que l'adsorption d'eau. De façon générale, les études théoriques montrent que les propriétés d'adsorption dépendent de l'accessibilité de ces atomes. Par exemple, Over *et al.* montrent que l'oxydation de CO n'est pas active sur la face RuO_2-(100) du fait de la plus faible accessibilité des sites Ru_{cus} sur cette surface, mais qu'elle est efficace sur la face RuO_2-(110).[42,45] De même, des études menées sur l'adsorption de N_2[44] ou la catalyse de l'OER[45] montrent que ces atomes sous-coordonnés Ru_{cus} sont nécessaires à l'activité catalytique de RuO_2. Un intérêt tout particulier est porté à l'adsorption de dihydrogène sur RuO_2. RuO_2 est en effet un très bon catalyseur de la réaction d'oxydation de H_2. L'étude de l'adsorption du dihydrogène sur la surface est nécessaire à la compréhension de diverses réactions importantes (électrolyse de l'eau, oxydation du méthanol…).[49] Notamment, l'équipe de Jacobi *et al.*[25] étudie par DFT l'adsorption de H_2 sur la surface de RuO_2-(110). Ils en déduisent que bien que H_2 s'adsorbe en premier sur Ru_{cus}, ce n'est pas ce site-là qui entraine la dissociation de la molécule. Cette rupture se fait par l'interaction d'une molécule de H_2 avec O_{br} qui permet la formation d'un pont H_2O, état thermodynamiquement favorisé, selon le mécanisme de Mars-Van Krevelen.[21]

Grâce à ces études DFT des surfaces de RuO_2, il a été mis en évidence l'importance des atomes sous-coordonnés, et notamment du Ruthénium, à l'origine de la grande réactivité de cet oxyde. Par ailleurs, il a été montré que, si tous les sites Ru_{cus} étaient couverts, par des atomes d'Oxygène par exemple, la surface serait complètement inactive vis-à-vis de plusieurs molécules : H_2, CO, CO_2, NH_3 ou C_2H_4.[25]

d. Etude de la supercapacité du RuO_2

Comme mentionné dans le chapitre 1 I. 1., l'oxyde de Ruthénium est à la fois un conducteur électronique et un conducteur protonique, c'est aussi un excellent supercondensateur. De nombreuses études DFT ont été menées afin de comprendre les mécanismes qui engendrent cette supercapacité.

L'équipe d'Ozolins *et al.* a étudié l'intercalation de protons dans la structure de RuO_2 pour comprendre l'amélioration des propriétés électrochimiques du RuO_2 hydraté par rapport au matériau anhydre.[50] La fonctionnelle employée est GGA-PBE avec le code VASP et les calculs réalisés avec un cut-off de 850 eV. Dans la maille rutile RuO_2 (1*1*1), ils introduisent un ou deux protons en simulant les matériaux $RuO_2H_{0,5}$ et RuO_2H respectivement, puis optimisent leur géométrie en relaxant les paramètres de maille et positions atomiques. (*Figure* 91) À la suite de cette relaxation, la maille rutile est légèrement distordue, selon les trois directions, de manière non linéaire par rapport à l'insertion d'Hydrogène dans la structure. Ils trouvent un minium d'énergie de formation pour RuOOH. Par l'intermédiaire des calculs du DOS, l'équipe de Ozolins met en évidence que la charge introduite par l'ajout d'un Hydrogène est majoritairement délocalisée.[51,52] Cette délocalisation induite par l'insertion d'Hydrogène dans la structure permet de comprendre la différence de comportement en tant que supercondensateur entre RuO_2 anhydre (de pseudocapacité médiocre de 125 $F.g^{-1}$) et RuO_2 hydraté (de très bonne pseudocapacité de 850 $F.g^{-1}$) comme explicité au chapitre 1.[51]

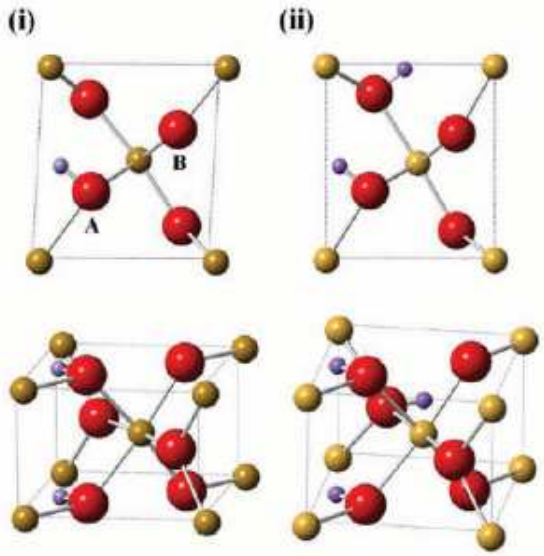


Figure 91 : structure rutile après optimisation de la géométrie suite à l'introduction i) d'un proton ii) de deux protons.[50]

Comme il l'a été explicité dans le premier chapitre de cette thèse, l'oxyde de Ruthénium est un excellent catalyseur et un excellent supercondensateur.

Une des possibilités pour moduler les différentes propriétés des oxydes et donc de RuO_2 est la formation de solution solide ou de dopage de ce système.

3. Etudes théoriques du dopage d'oxyde de RuO_2

Les études théoriques notamment par les calculs DFT permettent de comprendre l'action et l'influence des métaux sur la structure et sur les propriétés du RuO_2. Le dopage de RuO_2 a notamment été étudié pour différentes réactions catalytiques.

Dans le cadre du procédé Deacon permettant l'oxydation de HCl en Cl_2 sur RuO_2, Reuter *et al.* ont réalisé une étude théorique sur l'influence d'un dopant de la surface RuO_2-(110), surface la plus abondante.[52] Les calculs ont été menés avec le code CASTEP et la fonctionnelle GGA-PBE. Dans cette étude, l'atome de Ruthénium est substitué par 22 autres types d'atomes métalliques, en envisageant les deux types d'atomes de surface, Ru_{cus} (Ru sous-coordonné) ou Ru_{br} (Ru lié au O_{br}) explicités précédemment. La comparaison des énergies de désorption de l'atome de Chlore montre que, sur l'ensemble des métaux testés, excepté l'Iridium, celles-ci sont plus faibles sur une surface dopée que sur la non dopée, le dopage facilitant la recombinaison en Cl_2. L'étude a été poursuivie sur les cinq métaux présentant les énergies de désorption les plus faibles (Cu, Zn, Ag, Ca et K). Afin de considérer la stabilité de l'oxyde dopé en température, ils ont comparé l'énergie de formation des oxydes séparés avec celle de formation de la phase rutile dopée ($\Delta G_{form,oxide}$) et ce, en augmentant la température.

$$\Delta G_{form,oxide} = E^{bulk}_{M@Ru_{53}O_{108}} - \left[E^{bulk}_{M@Ru_{54}O_{108}} + \frac{1}{x}E^{bulk}_{M_xO_y} - E^{bulk}_{RuO_2} + (1 - \frac{y}{2x})\mu_{O_2(g)}\right] \quad \text{(Eq. 9)}$$

avec $E_{M@Ru53O106}$ représentant l'énergie de la supermaille dopée, $E_{Ru54O108}$, l'énergie de la supermaille non dopée, E_{MxOy} , l'énergie de la maille primitive de l'oxyde formée par le dopant s'il a ségrégation, E_{RuO2} l'énergie de la maille primitive de RuO_2 et μ_{O2} le potentiel chimique d'O_2.

Seul le dopage au Cu est favorable jusqu'à des températures de 600 K. Par ces calculs DFT, il est donc montré que le dopage de RuO_2 dans le cadre du procédé Deacon est très prometteur. Toutefois, la structure dopée à haute température est thermodynamiquement instable pour les cations métalliques étudiés, à l'exception du cuivre. Toutes les activités catalytiques ne nécessitent pas toutefois une montée extrême en température.

D'autres études ont été menées notamment sur les réactions d'OER et de CER (Chlorine Evolution Reaction) à la surface d'oxydes RuO_2 dopés.[35,36] Une première étude, menée avec VASP, la fonctionnelle PBE et un cut-off de 400 eV, considère l'effet des métaux dopants Ti, Fe, Mn, Co, Ni, Cu et Zn.[53] Les auteurs en déduisent que le comportement des dopants dépend de la taille de l'atome et de sa position dans la structure, selon qu'il substitue un atome Ru_{cus} ou un Ru en coordinance octaédrique, plus stable. Les calculs montrent que les cations les plus gros, comme Ti ou Mn, préfèrent les sites de coordination complète, alors que les autres cations préfèrent la substitution des sites Ru_{cus} sous atmosphère d'Oxygène et les sites octaédriques sous vide. Dans le cadre d'une étude de la même réaction d'OER en 2020, Chen *et al.* étudient, par DFT, le rôle des lacunes d'oxygène dans la structure de RuO_2 dopée à différents taux de Cobalt, plus spécifiquement sur la face RuO_2-(110).[54] Lors de l'insertion de Co dans une

structure RuO_2 rutile, deux types de lacunes peuvent être formées. (*Figure 92*) Si le Ruthénium substitué est en coordinance octaédrique, il y a formation d'une lacune O_v^I, (*Figure 92 A* et *B*) s'il est en coordinance 5 (Ru_{cus}) la lacune formée est nommée O_v^{II} (*Figure 92 C* et D). La comparaison des énergies de formation indique que les lacunes de type O_v^I sont plus favorables et jouent un rôle primordial dans la réaction d'OER.

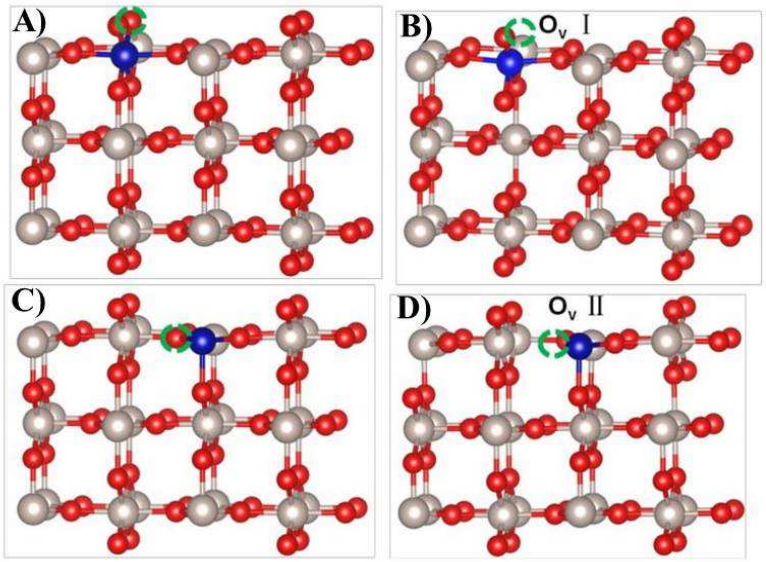


Figure 92 : A) Emplacement de la future lacune O_V^I indiquée en vert ; B) Lacune O_V^I ; C) Emplacement de la future lacune O_V^{II} ; D) Lacune O_V^{II} - Calcul mené avec VASP, GGA-PBE, correction de dispersion Grimme D3 et un cut-off de 500 eV.[54]

Les densités d'état calculées montrent un élargissement des bandes dans le cas de RuO_2 dopé au Cobalt, notamment entre -2 eV et le niveau de Fermi. La bande *p* calculée est centrée à -4,57 eV pour RuO_2 mais à -3,03 eV dans $Ru_{(1-x)}Co_xO_{(2-x)}$,montrant une déstabilisation du fait de l'insertion de dopant et la formation de la lacune en oxygène. (*Figure 93*) Par ailleurs, il est montré que la position de la bande *p* de l'Oxygène est un bon descripteur pour évaluer les performances de l'OER.[55] Plus elle est proche du niveau de Fermi, meilleur est le matériau pour catalyser l'OER. L'équipe de Chen *et al.* a aussi montré par le calcul que la structure $Ru_{(1-x)}Co_xO_{(2-x)}$ est plus efficace pour l'OER que RuO_2, ce qui a été corrélé avec l'expérience.[54] Une analyse des charges de Bader de ces systèmes substitués montre que les atomes en coordinance octaédrique ont des charges plus élevées que les atomes sous-coordonnées.[56] Quand les atomes de Ru sont substitués par ceux de Co, les atomes de Co sont moins chargés positivement, révélant une augmentation de la densité électronique. Celle-ci entraine une augmentation de la charge positive sur les Ru comparés au système non dopé, ce qui permet d'expliquer que ces atomes de Ruthénium soient plus réactifs. Grâce à ces études DFT, il a donc été mis en évidence que le dopage de RuO_2 au Cobalt permet d'améliorer la catalyse de l'OER.

Une étude similaire a été menée par Wang *et al.* sur les performances de la réaction de l'OER avec le Manganèse comme dopant. [57]

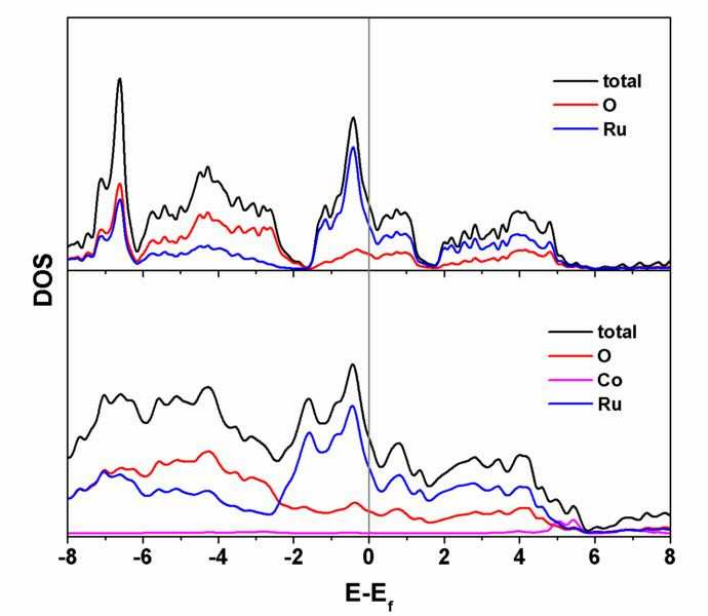


Figure 93 : DOS calculées pour le bulk de RuO_2 et RuO_2 dopé Co. [54]

Les différents résultats issus des calculs DFT montrent qu'il est bien possible thermodynamiquement de doper une structure de RuO_2 rutile, que ce dopage exalte l'activité catalytique de RuO_2, notamment pour la réaction d'OER, en modifiant la structure électronique du composé et les états d'oxydation des atomes de Ruthénium de surface. Cependant, l'ensemble de ces études a été mené sur des modèles de bulk et/ou de surfaces infinies, alors que les catalyses se font en grande partie sur des nanoparticules déposées sur divers supports. Les études DFT structurales et réactionnelles de nanoparticules sont très peu présentes à notre connaissance pour RuO_2. Cependant quelques rares équipes ont étudié les moyens les plus appropriés pour modéliser les nanoparticules d'oxydes de métaux.[58–63]

4. Modélisation des Nanoparticules

Avec l'émergence de l'échelle nanométrique dans de nombreux domaines des matériaux, le développement d'approches théoriques et de simulations numériques s'avèrent nécessaire à cette échelle, notamment par la modélisation des NPs.[58] Ce type de modélisation présente plusieurs difficultés, la première étant d'ordre structural. Dans le cadre des NPs, il s'agit d'explorer l'espace des configurations et de trouver des méthodes permettant d'identifier les structures correspondant à des minima d'énergies, tâche complexe en regard de la haute diversité des structures possibles. La deuxième difficulté concerne le calcul en lui-même des énergies relatives de ces clusters. Il faut en effet définir une procédure précise et robuste de calculs, avec des modèles capables de rendre compte de l'environnement des clusters notamment de la solvatation.

Il existe actuellement quatre types d'approches pour générer des nanoclusters : par dynamique moléculaire, par construction itérative à partir de petites unités, par différentes simulations (Monte-Carlo, algorithme génétique, recuit simulé) qui perturbent un nombre

d'atome au hasard selon des critères d'exclusion/sélection ou encore par construction/extraction à partir de la structure cristalline infinie de la phase étudiée. C'est cette dernière option que nous avons choisie lors de cette thèse. Dans l'ensemble des méthodes présentées, il est nécessaire de définir une fonction de coût qui permet d'évaluer la viabilité de la structure candidate, et qui permettre son inclusion ou son exclusion dans la suite des calculs. Dans la majorité des cas, il s'agit d'une fonction d'énergie.

Les méthodes d'algorithmes génétiques permettent d'éviter les problèmes associés à l'unicité du point de départ pour générer un ensemble de structures. Cet algorithme mime l'évolution Darwinienne, c'est-à-dire que la progéniture (structures de génération N+1) ressemble à ses parents (structures de génération N) et la possibilité de donner une génération est soumis à un succès vis-à-vis d'une fonction de coût choisie. Ainsi, les variables déterminantes pour le système étudié seront, au fil du temps et donc au fil des générations, optimisées pour qu'un organisme s'adapte au mieux à l'environnement dans lequel il évolue. Par ce schéma, de nouvelles structures sont générées.[59]

Le recuit simulé consiste en le mime du procédé expérimental dans lequel un mélange chaud est refroidi en température et donc diminue en énergie et forme éventuellement les structures/configuration les plus stables : par exemple, la phase cristalline la plus stable. La première étape du recuit simulé est de simuler l'évolution du système à haute température par exemple en utilisant de la dynamique moléculaire. À la température choisie, l'énergie cinétique des systèmes est suffisante pour franchir les barrières énergétiques entre les minimas locaux. La température est ensuite diminuée d'une petite quantité, puis l'évolution du système est encore simulée lors de la dynamique moléculaire. La descente en température permet de diminuer la probabilité d'explorer des minima locaux. Si le processus de descente en température se fait jusqu'au bout et assez doucement, la structure finale obtenue sera la plus favorable *i.e.* thermodynamiquement plus stable.[59]

À partir de ces différentes méthodes, des systèmes types clusters ont été étudiés. Avec les avancées du développement des codes quantiques des systèmes périodiques, l'utilisation d'ondes planes devient de plus en plus commune pour l'étude des clusters, malgré le coût de calculs du vide entre les clusters. De nombreux codes sont implémentés dans ce sens : CASTEP, VASP, CPMD, CP2K. Dans ce cadre, les plus récents travaux utilisent la fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA. Cette fonctionnelle permet l'investigation de la structure géométrique et électronique avec une bonne précision et concerne des clusters jusqu'à plusieurs centaines d'atomes sur des différents types d'oxydes.[58] Ce sont toutefois des méthodes relativement peu utilisées jusqu'à présent. RuO_2 ne fait pas partie des rares cas modélisés. À notre connaissance, le sulfure de Zinc et l'oxyde de Zinc font partis des modèles de nanoparticules les plus étudiées.[58,60–63]

L'oxyde de Zinc, ZnO, est connu pour avoir de nombreuses applications dans le domaine de l'optique. Diminuer la taille du système utilisé permet d'ajouter des degrés de liberté et donc de modifier et d'amplifier les propriétés de ZnO notamment dans le domaine de l'optique.[58] Il n'est donc pas surprenant que ZnO soit un système très étudié pour la prédiction

de nanostructures. La construction de NPs de ZnO se fait par différentes méthodes computationnelles en fonction de la taille de la NP. Afin d'analyser la stabilité des structures formées, la majorité des auteurs utilisent dans ce cas les énergies relatives des structure, définies par la différence entre l'énergie de la phase bulk de référence et celle du cluster calculé : $E_n(n) = E_\infty - E(n)$ avec E_∞ l'énergie du bulk du système étudié, ici ZnO wurtzite. [58]

Des calculs de dynamique moléculaire ont été menés par l'équipe de Behrman *et al.* sur des entités $(ZnO)_n$ n = 4 – 15 [61]. À partir des positions initiales issues de la structure cristalline macroscopique, ils ont construit un cluster $(ZnO)_{15}$ en lui donnant une vitesse initiale nulle. Ils lui ont ensuite accordé des mouvements standard de la simulation par dynamique moléculaire et utilisé des pas de temps de 1 fs. Ils ont augmenté la température à 300 K. À des temps courts, moins de 1 ns, le système de 30 atomes n'est pas encore équilibré. À 10 ns, une sphère se forme. (*Figure 94*) Cette dernière configuration ne change plus par la suite. Le même résultat est trouvé pour $(ZnO)_{11}$ et $(ZnO)_{12}$. Ils montrent par ailleurs que la configuration sphéroïde n'est pas stable pour n<11.[61]

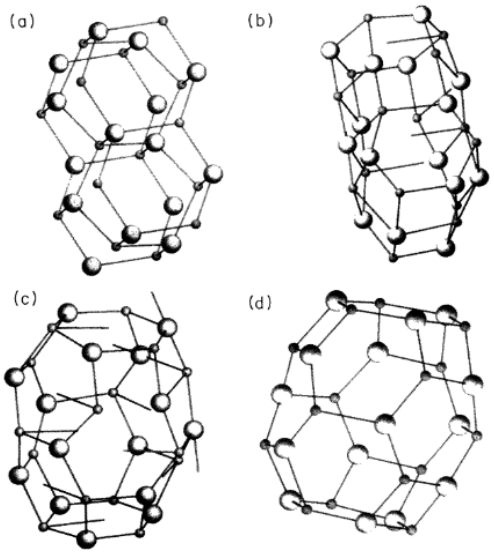


Figure 94 : Evolution temporelle de $(ZnO)_{15}$. a) configuration initiale issue de la structure d'équilibre du bulk. b) après 0,01 ns ; c) après 0,1 ns ; d) après 10 ns. [61]

Mei *et al.* décrivent des nanoclusters $(ZnO)_n$ avec n = 9-64 d'une manière différente. Ils utilisent une construction itérative par association de petites unités. Deux configurations typiques sont considérées : une configuration « type-bulle » (*b*-cluster), issue des études précédemment évoquées, et une configuration « dérivée de la wurtzite » (*w*-cluster). Les configurations initiales pour les *b*-clusters sont construites par assemblage d'hexagones, rhomboèdres et octogones de ZnO de différentes manières. Ensuite, les structures sont optimisées, leurs énergies calculées, et les isomères d'énergie les plus faibles retenus. Pour les *w*-clusters, les configurations initiales sont des fragments issus du cristal de wurtzite de ZnO. Mei *et al.* ont calculé les $(ZnO)_n$ *b*-clusters pour n = 9-16, 18,20, 22, 2, 28, 36, 48 et 64. (*Figure* 95 *A*) Les configurations stables sont déterminées par les énergies de formation relatives. Il est

ainsi possible de déterminer que jusqu'à n = 26 les *b*-clusters sont les plus stables, ensuite se sont les *w*-clusters. (*Figure 95 B*) [60]

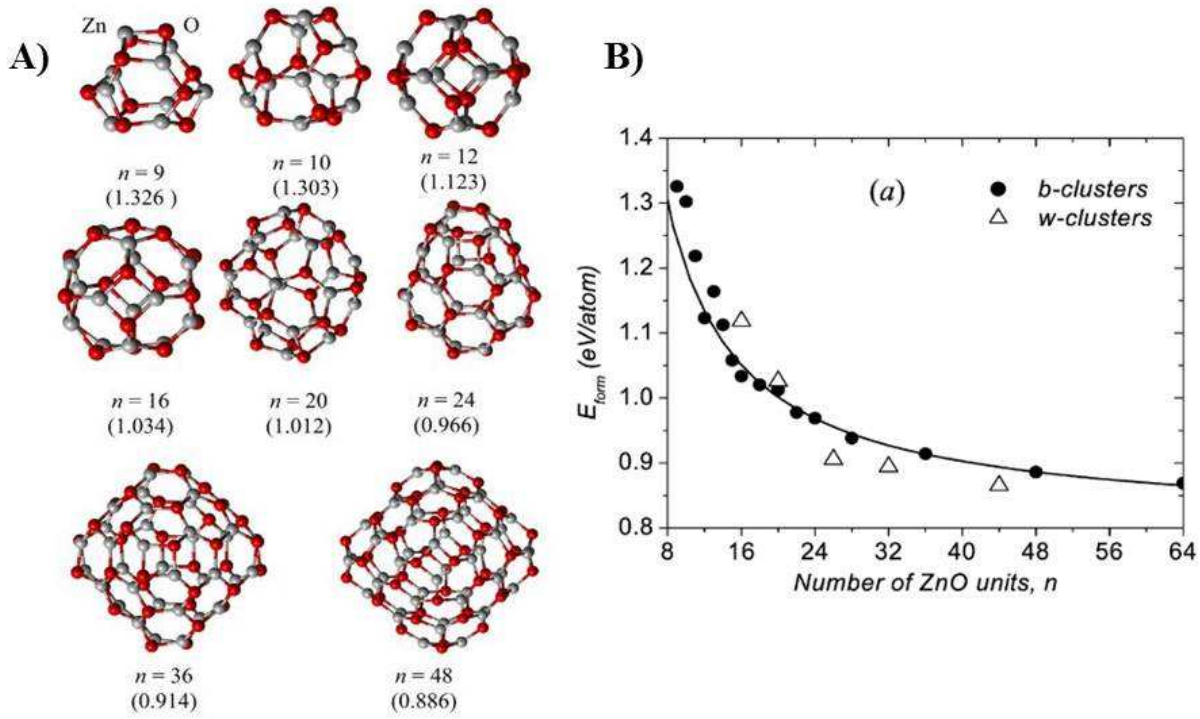


Figure 95 : A) Nanoclusters de $(ZnO)_n$ n=9-64 déterminés à partir de petites sous-unités ; B) L'évolution de l'énergie de formation des clusters (ZnO) en fonction de la taille du cluster.[60]

L'équipe de Maxtain *et al.* a envisagé la simulation des NPs de $(ZnO)_n$ avec n=1-9[64]. Ils utilisent une méthode de recuit simulé pour générer les isomères, puis les géométries sont optimisées et les énergies relatives sont calculées. Ainsi, contrairement à ce qui a été décrit par Berhamn *et al.*, la configuration sphéroïde est identifiée comme stable dès n= 8.[64]

Grâce à l'étude théorique de cet oxyde, il est mis en évidence que la modélisation de l'échelle nanométrique est possible. De plus, l'équipe de Woodley *et al.* a aussi étudié le dopage de NPs de ZnO par du Mg ou Cd pour évaluer les différences de propriétés optiques selon le dopant.[63] À partir d'une large librairie de nanoclusters de ZnO, une ou plusieurs substitutions de Zn par du Mg et du Cd sont réalisées, puis les NPs correspondantes sont optimisées pour en déterminer les stabilités relatives. Ces études ont été menées sur $(ZnO)_n$ avec n= 1-8 selon trois morphologies possibles : anneaux, cube, et chimérique : un croisement des deux premières structures. Les propriétés optiques de ces structures sont étudiées. Le dopage au Mg entraine un déplacement des longueurs d'ondes d'absorption vers le bleu (augmentation du band gap) alors que le dopage par le Cd entraine un déplacement vers le rouge (diminution du band gap).[63]

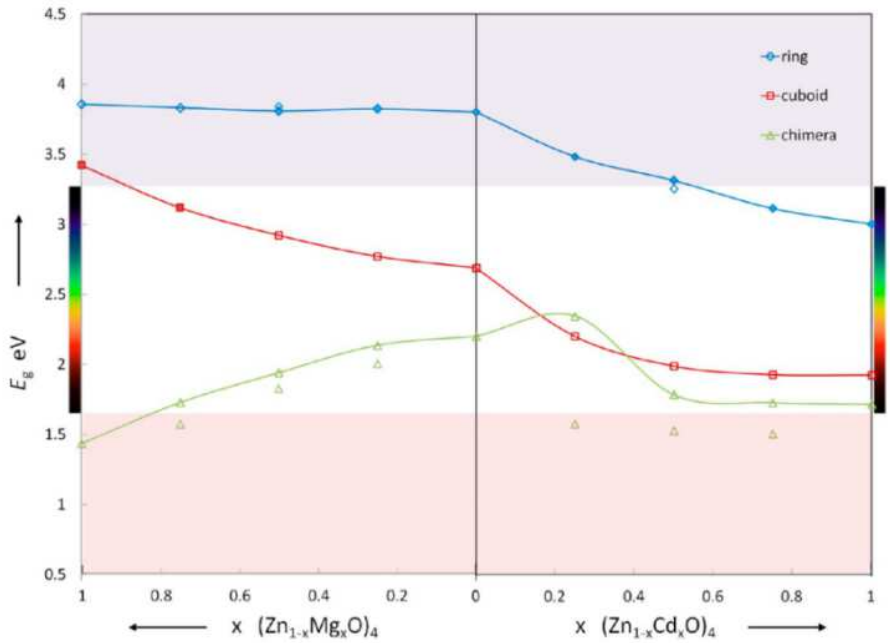


Figure 96 : Energie de la bande interdite pour les structures $(Zn_{1-x}Mg_xO)_4$ et $(Zn_{1-x}Cd_xO)_4$ en fonction de taux de dopant x et de leur morphologie.[63]

ZnO est donc un excellent modèle pour l'étude de NPs modèles. Un dioxyde ressemblant plus au RuO_2 a aussi été un peu étudié, le dioxyde de Titane, TiO_2. Des nanoclusters de TiO_2 ont aussi été étudiés, l'ensemble des travaux sont reportés dans la revue de Catlow *et al.*[58] Ils rapportent que les premiers calculs *ab initio* sur un cluster de TiO_2 date de 1988 par Ramana et Phillips.[65]

Plus tard, Hamad *et al.* utilisent des simulations de type Monte Carlo pour explorer des clusters de $(TiO_2)_n$ avec n=1-15 par des méthodes de recuits simulés ou des algorithmes génétiques[66]. Dans le cas des études de Hamad *et al.* la fonction de coût est l'énergie des systèmes obtenus. Après que les structures aient été générées, la meilleure des candidates pour un n donné est sélectionnée (d'énergie la plus faible) et sa structure est optimisée et relaxée par DFT grâce B3LYP avec le code Gaussian03. La structure de minimum d'énergie est ainsi obtenue. Ils obtiennent ainsi différentes structures de $(TiO_2)_n$ avec n = 1-15. [66](*Figure 97*) Ils ont ainsi montré qu'à partir de n = 11, la particule était formée d'un octaèdre central (TiO_6) entourée par une coquille de tétraèdre (TiO_4), très peu de pyramides à base carrée ont été formées. De plus, à partir de n = 6 il y a une stabilisation en énergie des systèmes.

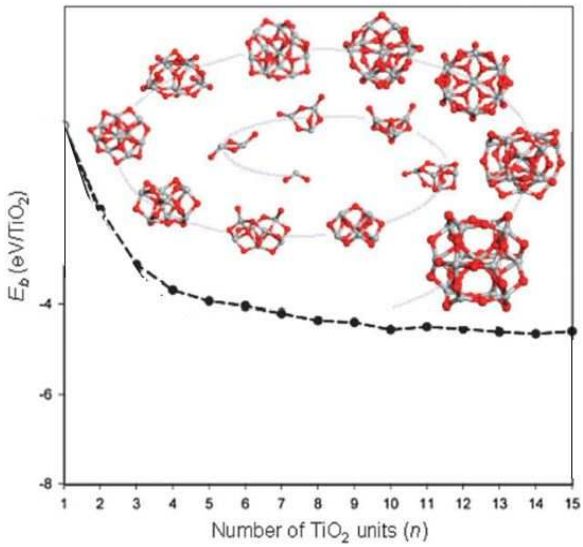


Figure 97 :Energie de stabilisation des nanoclusters de TiO_2 à $(1/n)Ti_nO_{2n}$ en eV calculée par DFT avec les configurations correspondantes (Ti : gris ;O : rouge).[66]

À partir de n = 16, TiO_2 est considéré comme « bulk-like structures ». Lundqvist *et al.* étudient par Gaussian03 avec B3LYP et avec PW91 des NPs « bulk-like » de moins de 2 nm avec n = 16, 28, 38, 46, 60 et 68.[67](*Figure 98*) Les plus grands modèles (à partir de n= 16) ont été construits en enlevant les atomes de Ti et O à partir d'un grand cluster obtenu sur une maille multiple de la structure anatase de TiO_2. Les atomes sont retirés selon une stratégie précise : le cluster doit être stœchiométrique, la charge est neutre avec le maintien d'une coordination la plus haute possible pour Ti et O[68]. L'étude des structures électroniques montre qu'à partir d'une taille de NPs de 1,2 nm environ (n = 16), les variations de la valeur de la bande interdite sont faibles et tendent à s'approcher de celui du cristal infini (*Figure* 98) Avant cette valeur de n = 16 il n'y a pas d'évolution monotone, d'une structure à l'autre les valeurs de gap peuvent varier de plusieurs eV.[67]

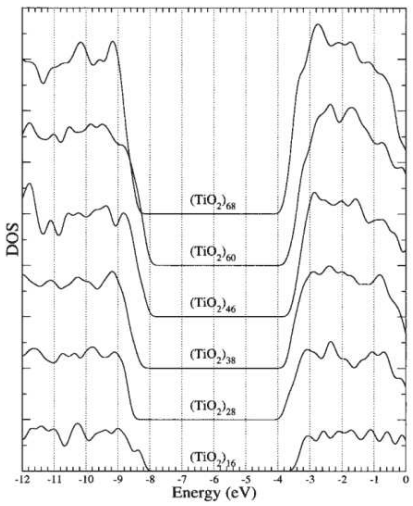


Figure 98 : DOS calculées pour les nanoclusters de $(TiO_2)_n$ avec n=16, 28, 38, 46, 60, 68.[67]

En ce qui concerne les études de RuO_2, elles sont beaucoup plus rares, surtout pour les NPs de plus d'un nanomètre de diamètre. L'équipe de Zhou *et al.* décrit les clusters de $(RuO_2)_n$ avec n = 1-5. Les structures initiales ont été construites en se basant sur des travaux antérieurs notamment portant sur TiO_2[69,70] ou SiO_2[71]. Les auteurs utilisent ensuite le code GAUSSIAN avec la fonctionnelle hybride B3LYP.[72] Différents isomères sont simulés pour une même stœchiométrie, leurs énergies relatives et leurs énergies de formation comparées. Zhou *et al.* ont optimisé les clusters neutres ainsi que ceux chargés une fois (+1 et -1). Lors de l'augmentation de la taille des clusters, la structure compacte avec moins d'atomes d'oxygène en surface est énergétiquement favorisée. Le Ru central a une coordinance 6 sous forme d'octaèdre, alors qu'en surface le Ru est de coordinance 4 et 5 avec des liaisons Ru=O ou une liaison pontante Ru-O.

L'équipe de Dixon *et al.*, en reprenant les travaux de l'équipe de Zhou *et al.,* utilise des calculs de type DFT pour optimiser la structure électronique de ces nano-clusters de RuO_2.[73] Plusieurs fonctionnelles sont comparées, telles B3LYP, BP86 et PW91. BP86 est la meilleure fonctionnelle pour à la fois optimiser la géométrie et calculer la structure électronique. Ces études prédisent que même ces petits clusters de RuO_2 ont un comportement métallique, ce qui permet d'expliquer la très bonne conductivité et l'activité catalytique des NPs de RuO_2.[38] À notre connaissance, aucune autre étude n'a été reportée concernant les NPs de RuO_2.

Dans le cadre de cette thèse, les études DFT ont commencé par la modélisation du système bulk de RuO_2 non dopé. À partir de ce dernier, les structures infinies dopées au Co et au Fer seront modélisés. Fort de cette étude, il sera enfin possible de construire les modèles de NPs de RuO_2 dopés au Co et au Fe.

II. Résultats de Modélisation du RuO_2 bulk

1. Etude de RuO_2

a. Description de la maille primitive de RuO_2

La maille primitive de RuO_2 rutile a été déterminée par Bolzan *et al.* [19] grâce à la diffraction de neutrons. RuO_2 cristallise dans le groupe d'espace quadratique $P4_2/mnm$ avec les paramètres de maille $a = b = 4{,}4968(2)$ Å et $c = 3{,}1049(1)$ Å et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ ($V = 62{,}78(4)$ Å^3). L'atome du Ruthénium est au centre de six atomes d'Oxygène pour former un octaèdre RuO_6. Ces octaèdres partagent leurs sommets selon la direction [110] (*Figure* 99 *A et B*) et leurs arêtes selon la direction [001] (*Figure* 99 *C et D*).

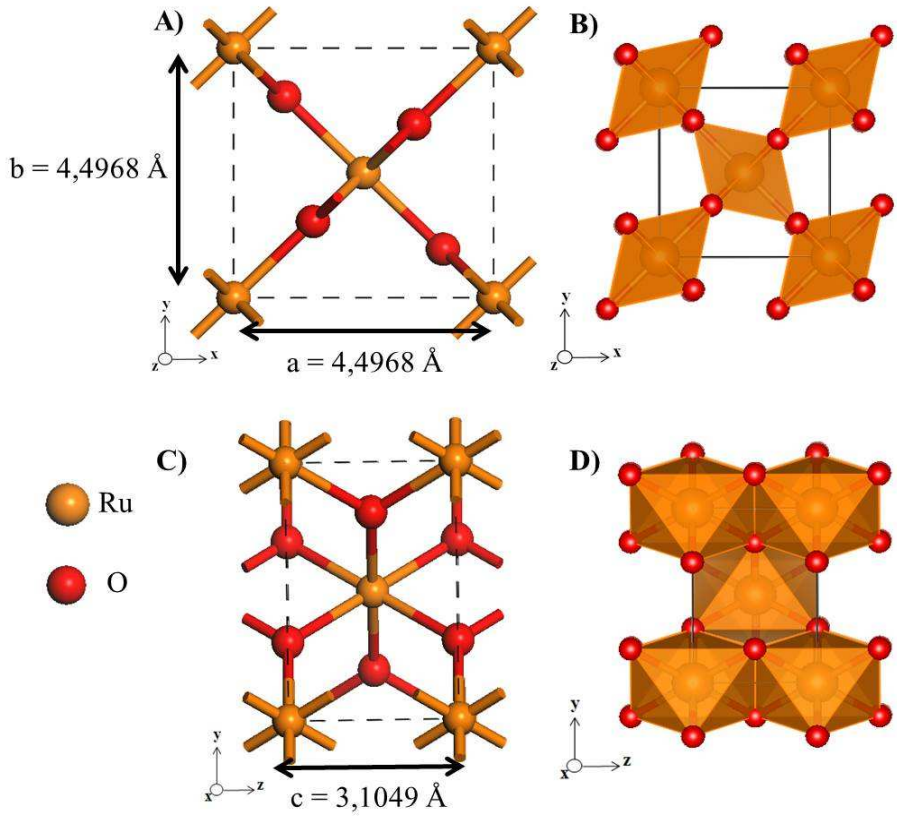


Figure 99 : Représentation de la structure cristalline de RuO_2 [19] A)Représentation simple selon la direction [001]. B) Représentation polyédrique selon la direction [001] ; C) Représentation simple selon la direction [100]. D)Représentation polyédrique selon la direction [100].

Par ailleurs, l'octaèdre RuO_6 est légèrement déformé avec deux liaisons Ru-O axiales de 1,942 Å de longueur et quatre liaisons équatoriales de 1,986 Å. Les distances interatomiques O-O se distinguent selon les directions cristallographiques, de 2,78 Å selon la direction [110] et de 3,11 Å selon [011]. (*Figure 100*)

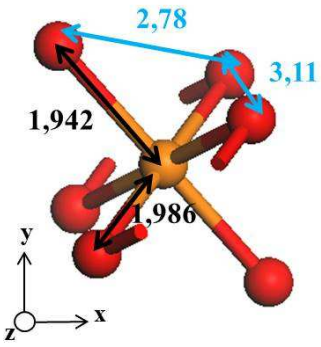


Figure 100 : Représentation de l'octaèdre RuO_6 dans la structure cristalline rutile RuO_2, les distances interatomiques sont données en Å.

C'est à partir de cette structure cristalline que l'ensemble de l'étude qui suit a été menée. Tout d'abord, des tests de convergence ont été effectués afin de sélectionner la méthode DFT la plus apte à décrire ce système, notamment en terme de paramètres structuraux (position atomiques, paramètres de maille, volume etc ...)

b. Choix des paramètres d'étude

Quatre fonctionnelles ont été étudiées lors de cette thèse : LDA, GGA-PBE, GGA-rPBE, GGA-PBESol. Les tests de convergences ont permis de sélectionner les fonctionnelles, la correction de dispersion, les potentiels et le cut-off adéquats. Pour la correction de dispersion, deux types ont été sélectionnés : D3-BJ Damping et D3-zéro-damping. D'autre part, en fonction du potentiel électronique choisi, le nombre d'électrons considéré comme électrons de valence varie. Pour l'atome de Ruthénium, de configuration électronique [Kr] $4d^7\ 5s^1$, le potentiel « Ru » prend en compte les électrons 4*d* et 5*s* comme étant les électrons de valence, donc 8 électrons. Le potentiel « Ru_pv » prend aussi en compte les électrons des orbitales 4*p* et donc considère au total 14 électrons de valence. En ce qui concerne l'Oxygène, il existe deux types de potentiel électronique : le standard « O » et le doux (soft) « O_s », ce dernier prend en compte plus d'électron que ceux de valences ainsi il rend mieux compte de la polarisabilité de l'Oxygène.

Ces différentes corrections et différents potentiels électroniques ont été combinés. Les structures RuO_2 ainsi simulées ont été comparées à celles simulées sans dispersion, selon deux paramètres : le ratio des paramètres de maille c/a et le volume V de la maille. Ces paramètres calculés sont comparés aux paramètres expérimentaux (c/a = 0,6905 et V = 62,78 $Å^3$) en exprimant la déviation par rapport aux valeurs expérimentales en pourcent, comme présenté dans le

Tableau 22.

Les méthodes de calcul donnant une déviation du ratio c/a supérieure à 0,6 % ont été exclues, de même que celle donnant une déviation du volume de la maille supérieure à 1 %. Ces critères nous ont permis d'exclure de nombreux protocoles de calcul en identifiant les meilleurs. Les fonctionnelles PBESol et LDA donnent pour quasiment l'ensemble ces combinaisons (corrections de dispersion et potentiels électroniques) des valeurs de déviation au-dessus des critères fixés pour les deux paramètres. Ces fonctionnelles ont donc été exclues. En ce qui concerne les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-rPBE : les potentiels électroniques Ru_{pv} O et Ru O sont exclus à cause de la trop grande déviation du ratio c/a des paramètres de maille. L'absence de correction de dispersion est quant à elle exclue du fait de l'importante déviation associée notamment au volume de la maille (environ -1,60 % pour GGA-PBE et -3,8 % pour GGA-rPBE). Pour les mêmes raisons, la correction D3-zéro-Damping n'a pas été utilisée avec la fonctionnelle GGA-rPBE, la déviation de volume pour les potentiels électroniques déjà sélectionnés (Ru_{pv} Os et Ru O_s) ayant des valeurs supérieures à 1 %. Finalement, la combinaison entre la fonctionnelle GGA-rPBE, la correction D3-BJ-Damping et les potentiels électroniques Ru_{pv} O_s doit aussi être exclue en raison de la déviation du volume de maille de même pour les combinaisons entre GGA-PBE et la correction D3-BJ-Damping avec l'ensemble des potentiels électroniques étudiés. Les calculs présentés sont ceux réalisés avec un cut-off de 400 eV. Après des essais avec différents cut-off variant de 250 eV à 800 eV, un cut-off de 400 eV présente un bon compromis pour atteindre la converge de l'énergie du système en un temps de calcul raisonnable (Annexe 6).

Pour conclure, deux fonctionnelles peuvent être utilisées : GGA-PBE et GGA-rPBE. La dernière ne conviendrait qu'avec l'utilisation de la correction D3-BJ-Damping et les potentiels Ru Os. Celle GGA-PBE sera utilisée avec les deux types de corrections D3 avec les combinaisons de potentiels Ru_{pv} O_s et Ru O_s avec un cut-off de 400 eV. Le potentiel électronique O doux décrivant mieux la polarisabilité de l'Oxygène, il a été montré que ce potentiel permettait une bonne description des oxydes de métaux de transition, notamment RuO_2.[74][75]

Tableau 22 : Optimisation (cutoff de 400 eV) de la maille simple de RuO_2 comparant pour différents protocoles de calculs les déviations Δ(c/a) et Δ V en % calculés par $((x)_{exp}-(x)_{cal})/(x)_{exp}$- les cases en vert donnent une déviation acceptable des paramètres - ⊘ : sans dispersion, BJ : D3 BJ Damping Zero : D3 zero Damping.

Approche		**LDA**	**GGA**								
Fonction d'échange-corrélation			**PBE**			**rPBE**			**PBESol**		
Dispersion			⊘	**BJ**	**zero**	⊘	**BJ**	**zero**	⊘	**BJ**	**zero**
Ru_{pv} O_s	Δc/a	0,88	0,19	0,70	0,31	-0,20	0,21	0,15	0,55	0,83	0,75
	ΔV	3,71	-1,75	-0,42	-0,83	-3,78	-1,13	-1,87	1,63	2,68	2,38
Ru_{pv} O	Δc/a	1,08	0,56	0,81	0,70	0,33	0,77	0,77	0,90	1,05	0,99
	ΔV	7,71	0,73	1,75	1,51	-1,06	1,13	0,52	3,55	4,42	4,12
Ru O_s	Δc/a	0,89	0,15	0,70	0,29	-0,35	0,21	0,16	0,56	0,78	0,78
	ΔV	3,80	-1,59	-0,20	-0,67	-3,79	-0,96	-1,72	1,78	2,74	2,56
Ru O	Δc/a	1,08	0,53	0,77	0,69	0,30	0,68	0,67	0,91	1,06	1,01
	ΔV	5,09	0,72	-1,75	1,51	-1,08	1,11	0,52	3,46	4,32	4,08

La suite de l'étude est effectuée sur des super-mailles construites à partir de la maille primitive. Une super-maille de RuO_2 a été construite 3*3*3 de volume 1723,3 $Å^3$ de composition $Ru_{54}O_{108}$. (*Figure 101*) Puis, la géométrie a été optimisée en utilisant les protocoles

sélectionnés précédemment. Les déviations entre les paramètres calculés (rapport *c/a* et volume de maille) et ceux expérimentaux sont présentées dans le *Tableau 23.*

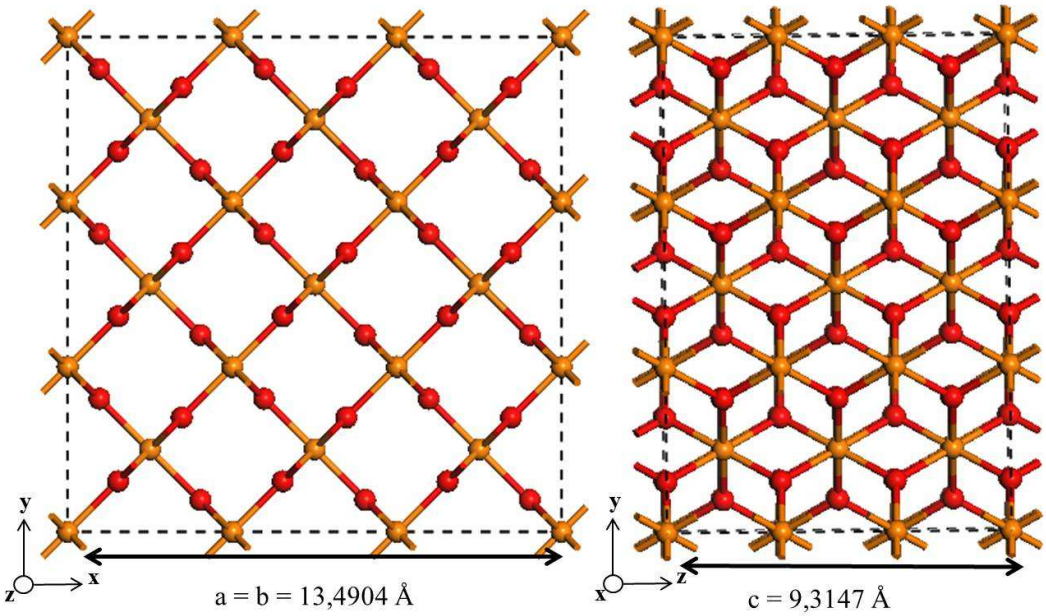


*Figure 101 : Super-maille 3*3*3 construite à partir de la maille primitive RuO_2 – $Ru_{54}O_{108}$.*

*Tableau 23 : Optimisations de la super-maille 3*3*3 à 400 eV comparant pour différents protocoles de calculs les déviations Δ(c/a) et Δ V en % calculé par $((x)_{exp}-(x)_{cal})/(x)_{exp}$)- les cases en vert donnent une déviation acceptable des paramètres - ⊘ sans dispersion, BJ : D3 BJ-Damping ; Zero : D3 zero-Damping.*

Approche		**GGA**	
Fonction d'échange-corrélation		**PBE**	**rPBE**
Dispersion		**zero**	**BJ**
Ru_{pv} O_s	Δc/a	0,54	
	ΔV	0,78	
Ru O_s	Δc/a	0,56	0,73
	ΔV	0 ,62	0,86

D'après les critères évoqués précédemment, l'utilisation des potentiels électroniques Ru Os ne donne pas de bons résultats avec la correction D3-BJ-Damping pour GGA-rPBE. Le meilleur protocole de calcul selon les deux déviations est GGA-PBE avec la correction de dispersion D3-zero-Damping et les potentiels électroniques Ru et Os. Ainsi les protocoles de calculs sélectionnés sont avec le code VASP, un cut-off de 400 eV, des potentiels « tout-électron » pour le Ruthénium et « soft » pour l'Oxygène, avec la correction de dispersion D3-zero-damping et la fonctionnelles GGA-PBE. Il est à noter que le calcul précédent a aussi été réalisé avec un cut-off de 700 eV et donne une déviation de volume de 0,60 % pour un temps de calculs multiplié par 1,6. Le coût en temps de calcul est trop important comparé à

l'amélioration du résultat. (Une étude a plusieurs cut-off est présentée en Annexe 6) Le cut-off finalement retenu est donc de 400 eV.

Une dernière super-maille a été construite. Pour modéliser, par la suite, des taux de dopage faibles d'environ 1%, il est nécessaire d'avoir une super-maille contenant au moins 100 atomes de Ruthénium. Pour cela, une super-maille 3*3*6 a été construite puis optimisée dans les conditions précédemment décrites. Cette super-maille de composition $Ru_{108}O_{216}$ est la structure de départ pour l'ensemble des calculs de dopage qui suivront et a été optimisée le protocole calcul explicité ci-dessus. La déviation du ratio des paramètres de mailles par rapport à celui des paramètres initiaux est de 0,19 % et la déviation de volume est de 0,70 %. (*Tableau* 24) Une telle optimisation de géométrie nécessite 157 h CPU réparties sur 24 nœuds. Ces calculs ont été faits sur les supercalculateurs nationaux (*GENCI – IDRIS – TGCC).*

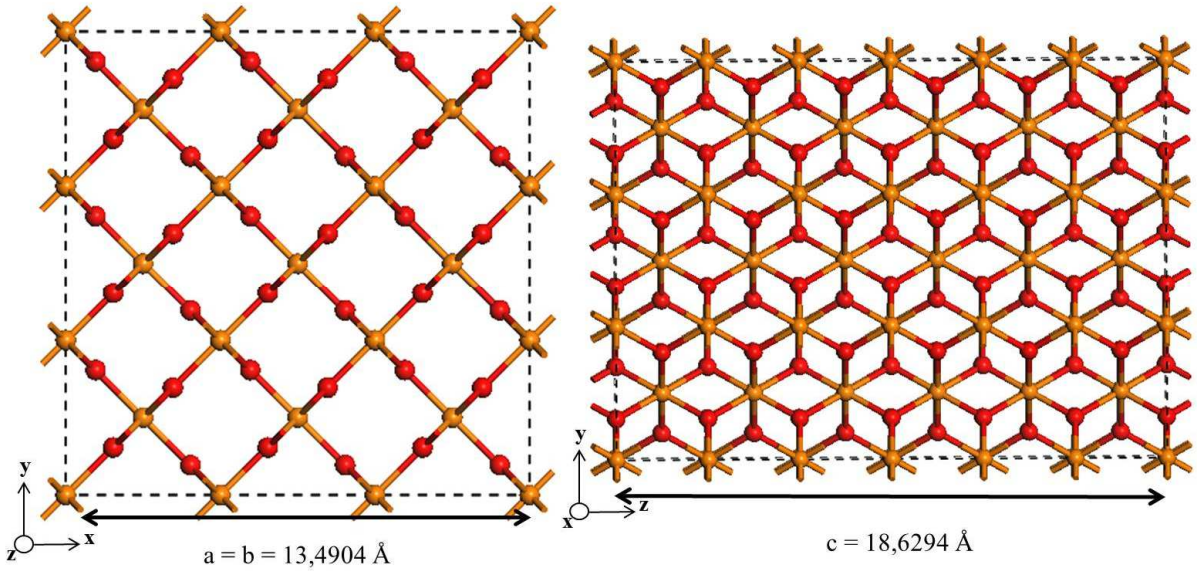


*Figure 102 : Super-maille 3*3*6 construite à partir de la maille primitive RuO_2 – $Ru_{108}O_{216}$.*

*Tableau 24 : Optimisation de la super-maille 3*3*6 et déviations du ratio des paramètres c/a et du volume de maille par rapport aux paramètres expérimentaux.*

Approche	**GGA**	
Fonction d'échange-corrélation	**PBE**	
Dispersion	**zero**	
Ru O_s	Δ c/a (%)	0,19
	Δ V (%)	0,70

Avant de s'intéresser au dopage, il est nécessaire de décrire le système RuO_2 avec la fonctionnelle choisie : sa structure géométrique, électronique, et magnétique.

c. Description de la structure

Pour des raisons de temps de calcul, l'étude du magnétisme et de la structure électronique de RuO_2 ont été menées sur la super-maille 2*2*2. Trois configurations magnétiques sont testées : non-magnétique (NM), où les spins ne sont pas pris en compte, Anti-ferromagnétique (AFM) et Ferromagnétique (FM). Le Degré d'Oxydation (Ru) est de +IV dans RuO_2, il a donc une configuration électronique d^4. D'après la théorie du champ cristallin, il y a un éclatement des orbitales *d* du fait de la coordinence octaédrique de Ru, RuO_6. Ainsi le Ru est paramagnétique au sens de Pauli, comme expliqué dans la partie I. 2. B., avec deux électrons célibataires. Par conséquent, deux possibilités se présentent. Soit tous les Ru ont leur spin électronique orienté dans le même sens et dans ce cas RuO_2 est FM, soit ils sont tous anti-parallèles et RuO_2 est AFM. Ces trois configurations ont été imposées, les structures optimisées et leurs énergies relatives comparées. Les énergies sont égales dans les 3 cas, étant toutes les trois en configuration triplet, ce résultat est cohérent. La configuration est moins stable de 1.10^{-4} eV. Nous en déduisons que pour une structure RuO_2 bulk, non dopée, il n'est pas nécessaire de prendre en compte le magnétisme.

*Tableau 25 : Récapitulatif des énergies du système RuO_2 pour la super-maille 2*2*2 issues des calculs DFT pour les différentes configurations magnétiques par VASP, GGA-PBE D3 zero damping, cut-off à 400 eV.*

	E (eV)	**ΔE (eV)**
AFM	-1,23181930E+03	0,0
FM	-1,23181920E+03	1,0.E-04
NM	-1,23181930E+03	0,0

L'étude de la structure électronique de RuO_2 se fait à partir du calcul des densités d'états, les DOS. Elles ont été calculées sur la super-maille 3*3*6. RuO_2 a un comportement métallique, très bien décrit par la fonctionnelle GGA-PBE D3-zero-damping et en accord avec la littérature.[27,29,30,33] Comme attendu, la somme des densités d'état ne montre pas de bande interdite. (*Figure 103 A*) Les orbitales des Oxygènes sont très basses en énergie et constituent les orbitales de cœur. (*Figure 103 C*) Ce sont donc les orbitales *p* et *d* du Ruthénium au niveau de Fermi qui contribuent au caractère métallique de RuO_2. (*Figure 103 B*)

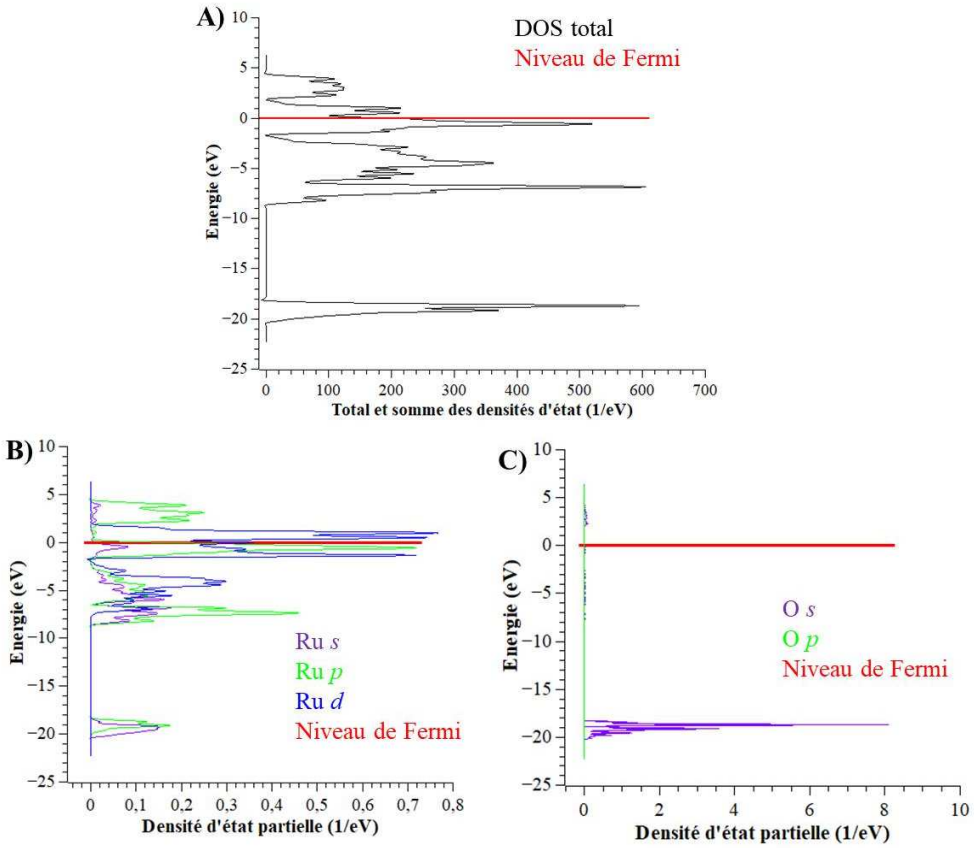


Figure 103 : A) DOS totales de RuO_2 ; B) DOS partielles des atomes de Ruthénium C) DOS partielles des atomes Oxygène.

C'est à partir de ce modèle complètement décrit et optimisé que les modèles dopés sont construits et calculés. Le premier oxyde dopé étudié est celui dopé au Cobalt.

2. Etude de l'oxyde RuO_2 dopé au Cobalt

Le but de cette étude est tout d'abord d'étudier la substitution de Co dans la structure de RuO_2, et d'obtenir des modèles pour des pourcentages compris entre 1 et 4 $\%_{atomique}$ en Co. Ce sont les mêmes taux obtenus lors des synthèses développées dans le chapitre précédent. La modélisation de la substitution de Co dans la structure de RuO_2 a été réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord, une exploration structurale de la localisation de deux atomes de Co dans la super-maille de RuO_2 2*2*2 a été réalisée, ce qui correspond à taux de substitution Ru→Co de 12,5 $\%_{atomique}$. Puis, une courte étude sur le magnétisme de la nouvelle structure dopée a été menée. Enfin, la construction du modèle dopé a été élargie à différents taux de Co.

Une question essentielle se pose quant à l'équilibre des charges. La substitution d'un atome Ru^{4+} par un atome Co^{3+} entraine un déficit de charge positive. Pour compenser ce déficit de charge, deux solutions sont possibles : introduire des lacunes en Oxygène ($Ru_{1-x}Co_xO_{2-y}\square_y$), ou introduire des Hydrogènes H^+ interstitiels ($Ru_{1-x}Co_xO_2H_z$) sur des Oxygènes de la structure formant ainsi des ponts hydroxo. Les deux possibilités ont été étudiées pour l'ensemble des modèles.

a. Substitution du Co dans la structure RuO_2

La super-maille 2*2*2 permet d'explorer plusieurs localisations des atomes de Co. Tout d'abord, la structure a été convertie en système de symétrie *P*1, afin de permettre les substitutions en s'affranchissant de la symétrie imposée par la phase rutile. Ensuite, deux Co ont été placé côte à côte, autant que la structure cristalline le permet, successivement le long des directions *a*, *b* et *c* puis selon la grande diagonale de la maille. (

Figure 104 *B*) Les charges ont été équilibrées soit par la formation d'une lacune d'Oxygène: $Ru_{14}Co_2O_{31}\square$, soit par l'insertion de deux hydrogènes interstitiels : $Ru_{14}Co_2O_{32}H_2$.(

Figure 104 *A*). Les Hydrogènes ont été placés sur des Oxygènes pontants liés au Co inséré afin de former un pont hydroxo.

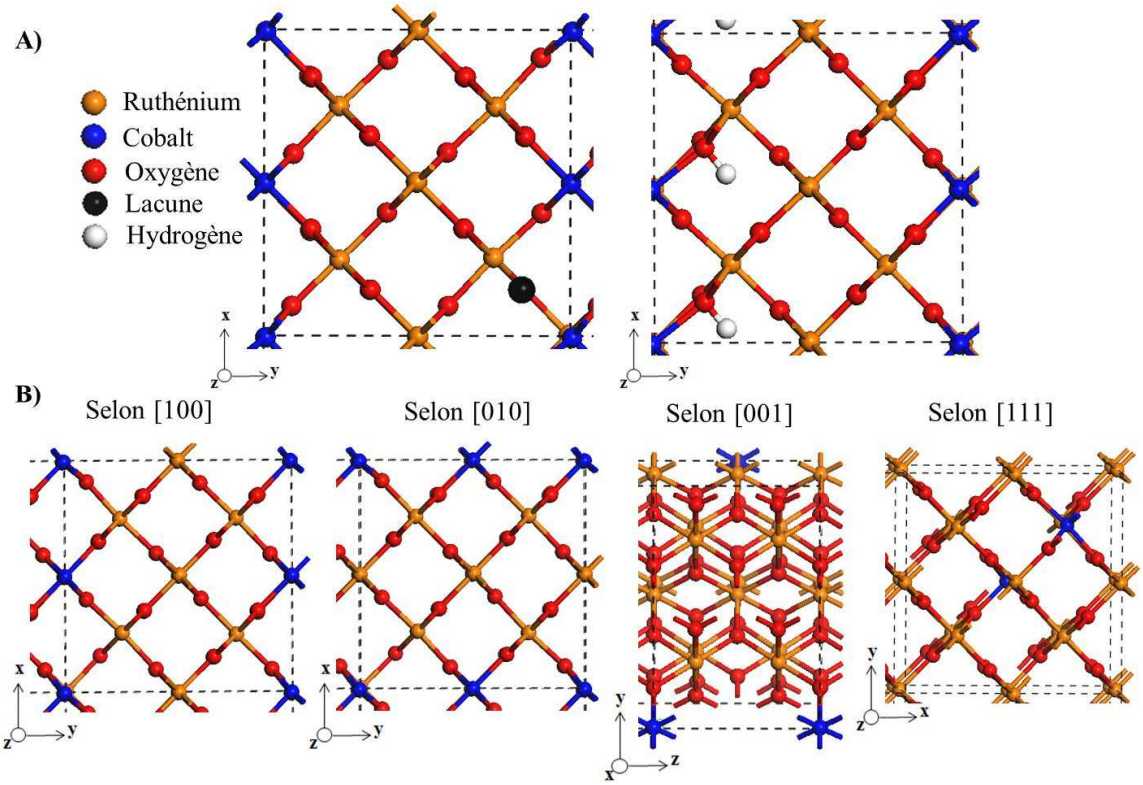


*Figure 104 : A) Modèles structuraux de $Ru_{14}Co_2O_{31}$ (gauche) et de $Ru_{14}Co_2O_{32}H_2$ (droite) ; B) Différents modèles structuraux de $Ru_{14}Co_2O_{31}$ avec une localisation des deux atomes de Co différente dans la super-maille 2*2*2.*

Les structures $Ru_{14}Co_2O_{31}\square$ ainsi construites ont été optimisées avec une relaxation complète de la structure (positions atomiques + paramètres de maille) et les énergies obtenues comparées, en utilisant la fonctionnelle GGA-PBE D3_Zero damping. (*Tableau 26*)

Tableau 26 : Energies relatives des modèles de $Ru_{14}Co_2O_{31}\square$ après optimisation- en vert la structure simulée de plus faible en énergie.

Direction de dopage	Energie relative (eV)
[100]	16,2
[010]	16,2
[001]	16,5
[111]	0

Le modèle le plus stable est celui dans lequel les deux atomes de Co sont positionnés le long de la diagonale, dans la direction [111]. Le modèle le moins stable est celui dont les deux atomes Co sont positionnés dans la direction [001]. Ces deux résultats sont en accord avec la littérature développée dans le chapitre 1.[76] La même étude a été réalisée dans le cas des Hydrogènes interstitiels.

Tableau 27 : Energies relatives des modèles de $Ru_{14}Co_2O_{32}H_2$ après optimisation - en vert la structure simulée de plus faible en énergie.

Direction de dopage	Energie relative (eV)
[100]	0,046
[010]	0,049
[001]	0,368
[111]	0

Les résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cadre des lacunes en Oxygène. La structure la plus favorable est celle où les atomes de Co sont situés dans la direction [111].

Avant d'étudier plus en détail la substitution du Ruthénium par le Cobalt, il a fallu étudier le spin, afin de le prendre en compte dans les optimisations suivantes.

b. Etude du spin

Une fois les positions des Co au sein de la supermaille 3*3*3 déterminées (*Figure 105*), le comportement magnétique a été étudié. Pour cela, différentes configurations de spin ont été imposées au système, et ce dernier a été optimisé avec relaxation complète, afin que les énergies obtenues soient comparées.

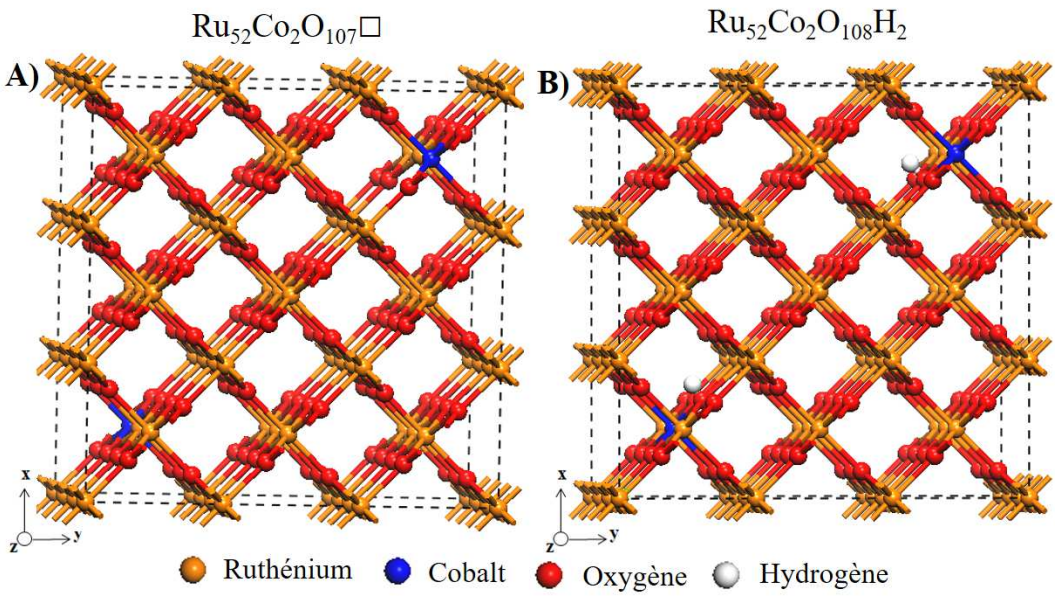


Figure 105 : Modèle dopé avec les atomes de Co selon la direction (111) sur lesquels les études de magnétismes sont menées A) $Ru_{52}Co_2O_{107}\square$ B) $Ru_{52}Co_2O_{108}H_2$.

Le cas où le défaut est une lacune, $Ru_{52}Co_2O_{107}\square$, est étudié en premier.

Deux atomes métalliques sont en présence : le Ruthénium et le Cobalt. Comme décrit précédemment et en considérant un éclatement des orbitales *d* d'un octaèdre régulier, le Ru est de configuration électronique d^4. Il possède donc deux électrons célibataires. Le Cobalt, supposé au degré d'oxydation égal à 3, est de configuration électronique d^6. Son nombre d'électrons célibataires dépend donc de sa configuration de spin : haut spin (4 électrons célibataires) ou bas spin (0 électron célibataire). (*Figure 106*)

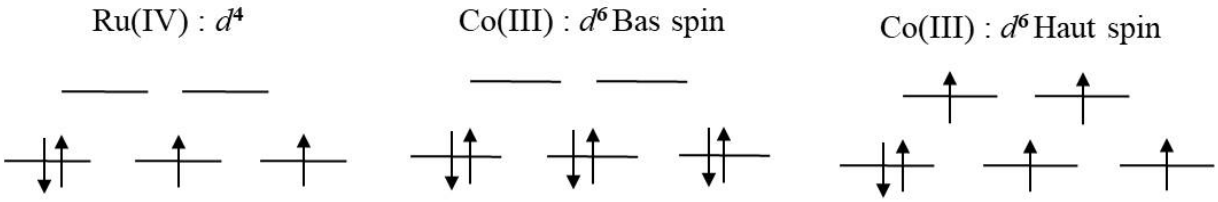


Figure 106 : Schéma de l'éclatement des orbitales d pour les atomes Ru et Co avec leurs configurations de spin.

Plusieurs configurations de spin sont mises en place. Tout d'abord, l'ensemble du système non-magnétique (NM) a été testé, suivi des combinaisons entre les configurations du Ru et du Co, avec l'Oxygène considéré comme NM. Alors que le Ru est toujours paramagnétique dans la configuration schématisée en *Figure 106*, il peut avoir un comportement FM ou AFM sur l'ensemble du système, comme explicité en partie I.1.c. Pour chacun de ces cas, le Co peut être bas spin (BS) ou haut spin (HS). Les structures ont toutes été optimisées, les énergies et les déviations du rapport *c/a* des paramètres de maille par rapport à

ceux de la structure non dopée optimisée, dans le même protocole de calculs, sont comparées. (*Tableau 28*)

Tableau 28 : Comparaison des énergies et de la déviation du rapport des paramètres de maille c/a et du volume de la maille par rapport à ceux de la structure non dopée optimisée pour les différentes configurations magnétiques de $Ru_{52}Co_2O_{107}\square$.

	NM	**Ru AFM Co BS**	**Ru AFM Co HS**	**Ru FM Co BS**	**Ru FM Co HS**
ΔE (eV)	0,0103	0,0043	0,0001	0,0000	0,0101
Δ(c/a) (%)	-0,05	-0,06	-0,06	-0,06	-0,06
ΔV (%)	-1,56	-1,54	-1,55	-1,54	-1,55

On peut d'abord constater que la substitution d'un Ru par deux Co et la présence d'une lacune d'Oxygène entrainent de faible déviation du paramètre *c/a* par rapport aux paramètres de mailles de RuO_2 non dopées, de 0,06 %. Cependant cette substitution entraine une contraction du volume de la maille d'environ 1,55 % par rapport à la structure non dopée. Nous reviendrons sur ces effets dans la partie suivante II. 2.c.

L'impact du magnétisme sur l'énergie et sur la structure de ce système est minime. La déviation du paramètre *c/a* et du volume de la maille est égale d'une configuration de spin à l'autre. La différence entre les énergies des différentes configurations de spin est faible. Cependant, la structure NM est la plus défavorable et le système le plus favorable énergétiquement est celui pour lequel les Ru sont FM et le Co est BS. Ainsi la suite des calculs concernant les substitutions de Co et la compensation de charge par des lacunes en Oxygène se fera dans cette configuration magnétique : les atomes de Ruthénium FM et les atomes de Cobalt en bas spin.

Le protocole suivi est identique pour le système dopé dont la compensation de charge se fait par des Hydrogènes interstitiels. Il faut noter que l'Hydrogène introduit apporte un électron célibataire lui aussi qui est pris en compte dans l'ensemble des configurations.

Tableau 29 : Comparaison des énergies et de la déviation du rapport des paramètres de maille c/a et du volume de la maille par rapport à ceux de la structure non dopée optimisée pour les différentes configurations magnétiques de $Ru_{52}Co_2O_{108}H_2$.

	NM	**Ru AFM Co BS**	**Ru AFM Co HS**	**Ru FM Co BS**	**Ru FM Co HS**
ΔE (eV)	36,260	0,011	0,007	0,000	2,752
Δ(c/a) (%)	0,46	0,17	-0,25	0,18	-0,06
ΔV (%)	0,09	-1,01	-1,30	-1,11	-1,30

L'insertion d'Hydrogène interstitiels pour compenser les charges des deux atomes de Cobalt substitués entraine de plus importants changements que le modèle avec l'insertion de lacune. La déviation du paramètre *c/a* par rapport au paramètre de RuO_2 non dopée atteint 0,46 %. Cependant la déviation du volume de la maille par rapport à la structure non dopée n'excède pas 1,30 %, inférieur au cas des lacunes.

En ce qui concerne l'impact du magnétisme, il est dans l'ensemble plus important qu'avec la structure précédente mais reste faible. Les différences entre les déviations du rapport *c/a* des paramètres de maille sont plus élevées, ces valeurs sont comprises entre -0,06 et 0,46 %. De même pour la déviation du volume de la maille, il y a une contraction du volume pour l'ensemble des cas où le magnétisme est pris en compte et une dilatation de 0,09 % pour le système non magnétique. Le magnétisme est donc une donnée importante dans ce système. La configuration la plus défavorable est celle NM et la plus favorable est celle pour laquelle le Ru est FM et le Co BS. (*Tableau 29*)

On constate donc que pour les deux types de compensation de charges envisagés (lacune d'Oou H interstitiels), la même configuration magnétique est favorisée. Les Ru sont ferromagnétiques, de spins orientés tous dans le même sens et les Co sont en bas spin. C'est donc ces systèmes-là qui seront retenus dans la suite pour l'ensemble des modèles dopés au Co.

L'ensemble des conditions de calcul sont donc fixés et plusieurs modèles ont alors été construits entre 1 et $4\%_{atomique}$ Co et présentés dans la section qui suit. Les protocoles de calculs sont optimisés grâce à VASP GGA-PBE D3-zéro-damping avec un cut-off de 400 eV

c. Différents pourcentages de dopage en Cobalt

La première étude portant sur la localisation des atomes de Cobalt dans la maille 2*2*2 de RuO_2 ne permettait une étude suffisant quant à la position des Co les uns par rapport selon la direction [111]. Une dernière étape est donc nécessaire avant les différents taux de dopage.

i. Location des atomes de Cobalt et des défauts selon la direction [111]

Afin d'étudier plus rigoureusement le positionnement relatif des Co et des défauts selon cette direction [111], différentes positions ont été testées au sein d'une supermaille 3*3*3. Les deux Co ont été placés au voisinage l'un de l'autre ou séparés par plusieurs rangées de Ruthénium. Dans les deux cas, les défauts (*i.e.* les lacunes d'Oxygène (*Figure 107*) ou H interstitiels (*Figure 108*)) ont été placés soit en contact d'au moins un Co, soit loin des atomes de Co et entourés d'atomes de Ruthénium non-voisin de Co.

Tableau 30 : Energie totale relative des différentes localisations possibles des Co et des défauts selon la direction [111].

ΔE (eV)	**Deux Co voisins**		**Deux Co éloignés**	
Type de défaut	**Défaut non lié au Co (A)**	**Défaut lié au Co (B)**	**Défaut non lié au Co (C)**	**Défaut lié au Co (D)**
Lacune d'Oxygène *Figure 107*	0,096	0,568	0,412	0,000
Hydrogène interstitiels *Figure 108*	0,949	0,082	0 ,427	0,000

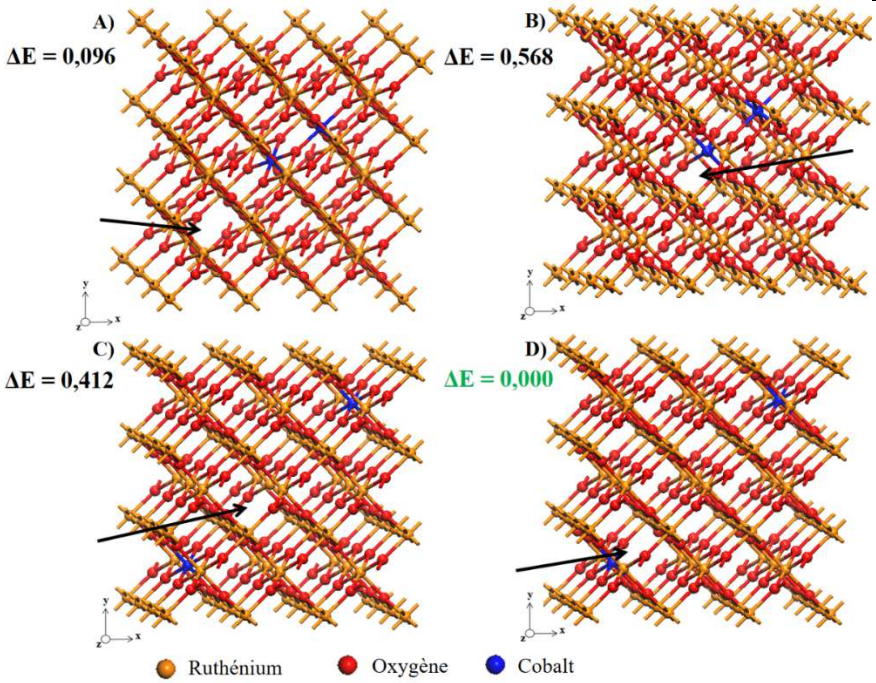


*Figure 107 : Modèles des différentes localisations des deux atomes de Co et des lacunes d'Oxygènes selon la direction [111] dans la supermaille 3*3*3. A) Deux Co voisins et lacune non portée par un Co ; B) : Deux Co voisins et lacune portée par un Co ; C) Deux Co séparés par 3 rangées d'atomes de Ru et lacune non portée par un Co ; D) Deux Co séparés par 3 rangées d'atomes de Ru et lacune portée par un Co.*

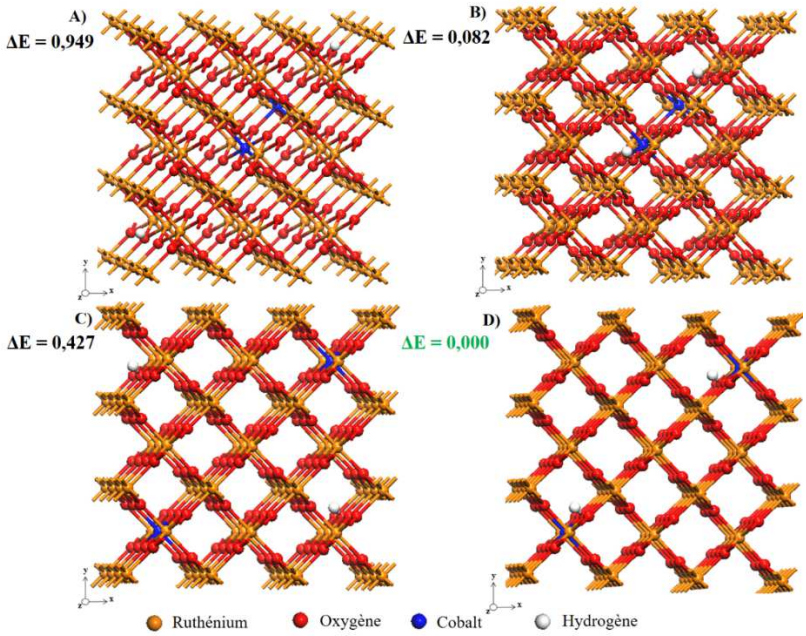


*Figure 108 : Modèles des différentes localisations des deux atomes de Co et des Hydrogène interstitiels selon la direction [111] dans la super-maille 3*3*3. A) Deux Co voisins et Hydrogène non portés par les Co ; B) Deux Co voisins et Hydrogène portés par les Co ; C) Deux Co séparés par 3 rangées d'atomes de Ru et Hydrogène non portés par les Co ; D) Deux Co séparés par 3 rangées d'atomes de Ru et Hydrogène portés par un Co.*

D'après les énergies obtenues par les calculs DFT des différentes structures, les systèmes dopés les plus stables sont ceux pour lesquels les atomes de Co sont éloignés selon la direction [111] et liés aux défauts introduits pour la compensation de la charge. (*Tableau* 30). Ceci peut aisément se comprendre, la substitution d'un Ru par un Co entraine un défaut de charge local, il est donc plus stabilisant pour la structure que la compensation de charge soit dans le plus proche de ce défaut.

Par la suite, l'ensemble des modèles construits s'appuiera donc sur ces conclusions.

ii. Compensation par une lacune en Oxygène

L'étude du dopage a été fait sur la supermaille 3*3*6, de formule $Ru_{108}O_{216}$. Selon les résultats de l'étude de la position des atomes de Cobalt dans la supermaille 3*3*3, les atomes de Cobalt sont placés selon la direction [111], la diagonale de la maille, séparés par trois rangées d'atomes de Ruthénium. L'option des lacunes en Oxygène est explorée en premier lieu. Deux modèles correspondant respectivement à un dopage de 2 et 4 $\%_{atomique}$ en Co sont donc construits : $Ru_{106}Co_2O_{215}\square$ et $Ru_{104}Co_4O_{214}\square_2$.(*Figure 109*) Ces structures ont ensuite été optimisées selon le protocole défini en II.2.b. Les structures avec un taux de dopage de 1 et 3 $\%_{atomique}$ ne sont pas envisagées car elles auraient nécessité la création de demi-lacune, impossible à modéliser.

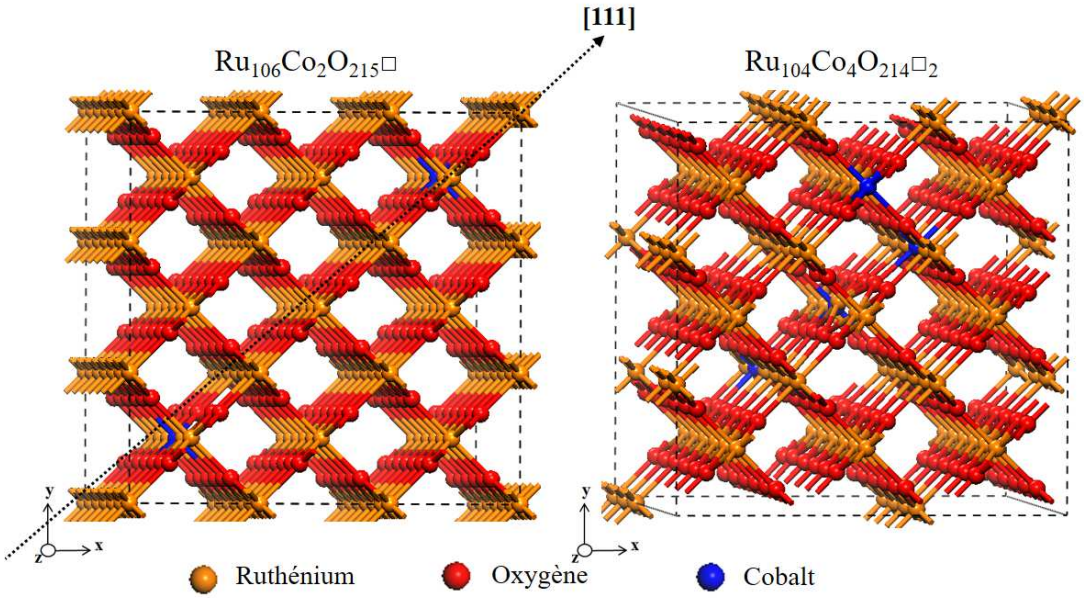


Figure 109 : Modèles structuraux de RuO_2 dopé au Co à 2 % (à gauche) et 4 % (à droite) avec des lacunes en Oxygène obtenus après optimisation.

Le dopage induit une contraction des paramètres de maille d'autant plus importante que le taux de dopage en Co augmente. Cette contraction atteint -1,2 % dans le cas du dopage à 4 %. On peut noter aussi que pour le taux de substitution de 4 $\%_{atomique}$Co il y a un abaissement de la symétrie. Le système au départ quadratique ($a = b$) devient orthorhombique avec $a \neq b$. (*Tableau 31*).

Tableau 31 : Déviations des paramètres et volume de maille après optimisation par DFT des structures dopées à 2 et 4 %Co.

Co%	**2%**	**4%**
Δa	-0,17	-0,41
Δb	-0,17	-0,38
Δc	-0,13	-0,41
ΔV	-0,48	-1,20

En examinant de plus près les distances interatomiques, on peut constater que les liaisons et distances autour de l'atome de Co forment un octaèdre plus contracté que celui autour du Ru. Les liaisons et distances sont toutes plus courtes d'environ 3 %. Cependant, elles gardent la même symétrie, *i.e.* deux liaisons plus longues pour les liaisons Co-O axiales de 1,88 Å, et quatre liaisons plus courtes pour les liaisons Co-O équatoriales de 1,92 Å. Pour rappel, dans l'octaèdre RuO_6 ces liaisons étaient de 1,93 Å et 1,98 Å, respectivement. Les deux systèmes dopés présentent le même octaèdre autour du Cobalt avec les mêmes longueurs de liaison. L'insertion de dopant influence aussi la géométrie des octaèdres RuO_6 voisins de ceux du Co. Les longueurs y sont dans l'ensemble plus longues que dans un RuO_6 éloigné d'un Co. (*Figure*

110) Ainsi la contraction de la maille est exclusivement due à la substitution par les atomes de Cobalt.

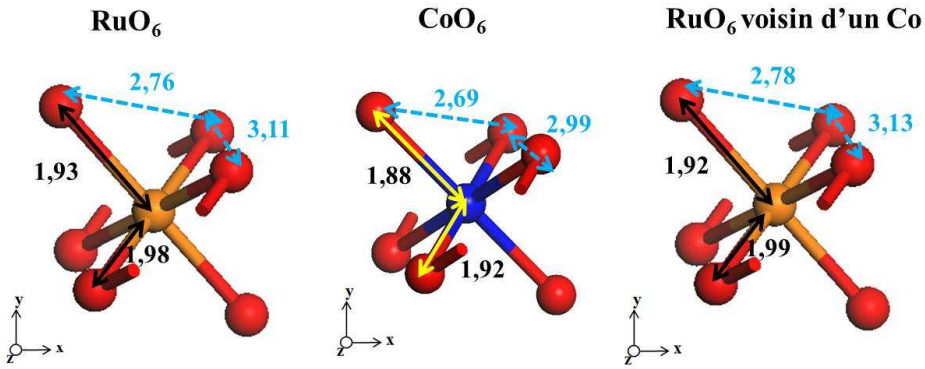


Figure 110 : Comparaison des distances interatomiques des octaèdres RuO_6, CoO_6 et de RuO_6 voisin d'un Co.

Avec l'augmentation du taux de dopage, certains octaèdres de Ru sont compris entre plusieurs Co et dans ce cas-là, la déformation de l'octaèdre RuO_6 est beaucoup plus importante. Plus aucune longueur des liaisons Ru-O équatoriales ne sont égales et, d'un octaèdre déformé à l'autre, il n'y a aucune similitude. Sur la *Figure 111 A* on constate que les quatre liaisons Ru-O équatoriales de l'octaèdre RuO_6 lié aux deux Co, ont des longueurs comprises entre 1,96 Å et 1,99 Å. Pour l'octaèdre lié seulement à un seul Co, la désorganisation est du même ordre, avec des longueurs de liaison comprises entre 1,92 Å et 1,99 Å. (*Figure 111 B)* Ces déformations, permises par la symétrie *P*1 de la structure, sont aussi présentes autour de la lacune d'Oxygène introduite pour équilibrer les charges. (*Figure 111 C)* Un Oxygène d'un octaèdre RuO_6 a été retiré, le Ruthénium central ainsi réduit, voit sa distance avec l'Oxygène opposé à la lacune augmenter drastiquement pour atteindre 2,27 Å, contre 1,93 Å dans la structure non dopée. Cette augmentation entraine un changement de toutes les longueurs des liaisons équatoriales.

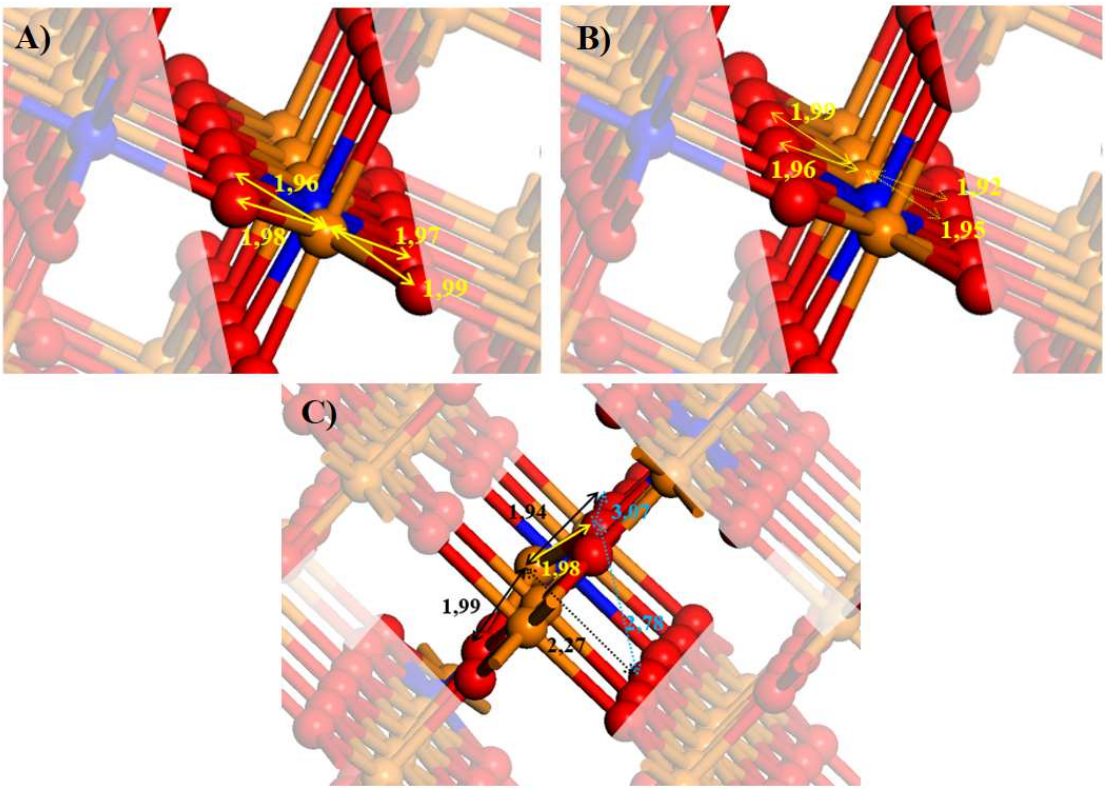


Figure 111 : Distances interatomiques après optimisation pour la structures dopée à 4 %. A) et B) au sein des octaèdres de RuO_6 voisins d'atomes de Co ; C) dans l'environnement de la lacune en Oxygène.

Ainsi il est montré que les substitutions entrainent des modifications locales importantes dans la structure cristalline.

L'étude de la structure électronique de RuO_2 dopée Co se fait par le calcul des DOS et a été menée, tout d'abord, sur $Ru_{106}Co_2O_{215}\square$ après optimisation, correspondant au taux de dopage de 2 $\%_{atomique}$. Les calculs montrent que la structure conserve son caractère métallique, *i.e.* sans apparition de bande interdite. En effet, en dessous du niveau de Fermi, il y a la présence des orbitales du Ru et du Co, au-dessus de celle des orbitales de l'Oxygène. (*Figure* 112) On constate que les DOS partielles du Ru et du Co sont similaires. Elles se superposent sur l'ensemble de la gamme d'énergie, l'atome de Co substitue bien d'un point de vu électronique un atome de Ruthénium.

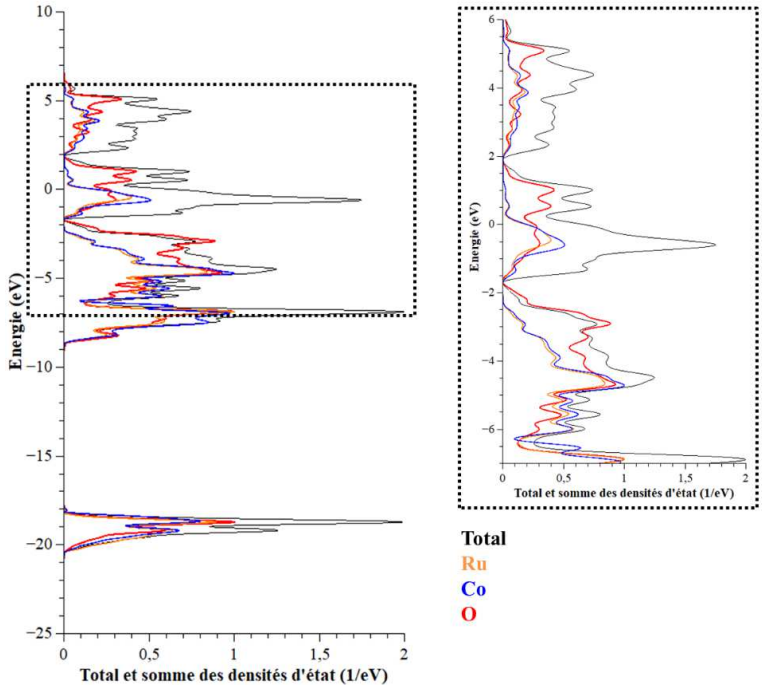


Figure 112 : DOS totales de $Ru_{106}Co_2O_{215}\square$, avec les déconvolutions par atomes Ru, Co, O avec un agrandissement entre -7 et 6 eV dans l'encadré de droite.

À partir des DOS partielles de chaque atome, il est possible d'étudier chaque type d'orbitale de cet atome. Les orbitales *s* de chaque atome sont basses en énergie et le niveau de Fermi est constitué des orbitales *p* de l'O et des orbitales *d* du Ru et du Co. (*Figure 113*)

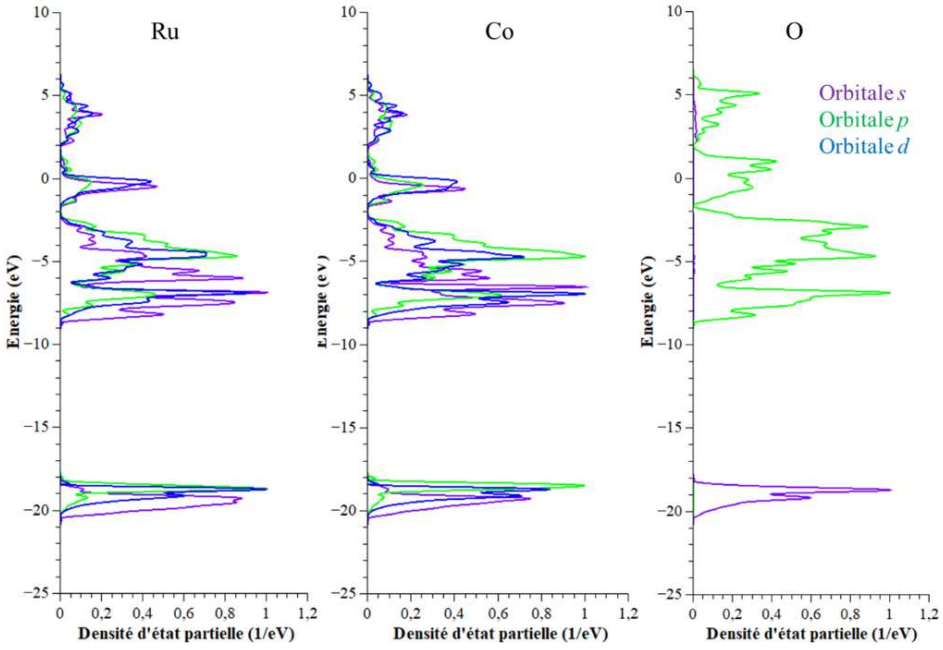


Figure 113 : DOS partielles du Ru, Co et O (de gauche à droite) avec les déconvolutions en fonction des orbitales.

L'augmentation du taux de Co de 2 % à 4 % n'entraine pas de changements importants de la structure électronique de la structure dopée. (*Figure 114*) Les systèmes restent métalliques. Il y a un léger déplacement vers de plus hautes énergies de quelques dixièmes d'eV sur l'ensemble des niveaux électroniques. La principale différence se fait au niveau des états compris entre 4,5 et 6 eV. Il y a un important élargissement des bandes supérieures pour les deux structures dopées, qui peut être attribué aux orbitales *p* des Oxygènes d'après la *Figure* 113 *B*.

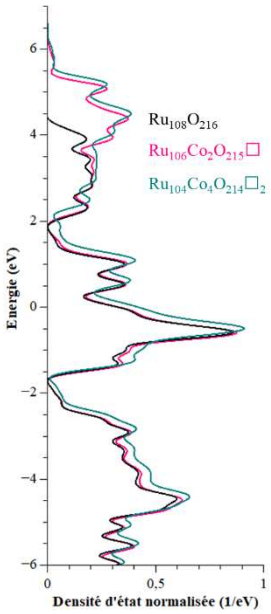


Figure 114 : Comparaison des DOS entre RuO_2 non dopé et RuO_2 dopé à 2 et 4 % Co.

Afin d'étudier la stabilité des systèmes dopés, il est possible à partir des calculs DFT d'estimer l'énergie de formation de la structure dopée ΔG_{form} vis-à-vis de la formation des phases d'oxyde de Ruthénium et de Cobalt. Dans l'ensemble de ce manuscrit cette énergie de formation sera étudiée à 0 K. À pression atmosphérique l'oxyde de Cobalt formé est la spinelle de Cobalt : Co_3O_4. (Annexe 3) Dans les cas étudiés ci-dessous la compensation des charges se fait avec des lacunes d'Oxygène.

Pour la formation de $Ru_{0,98}Co_{0,02}O_{1,99}$ l'énergie de formation, ΔG_{form}, se définit à partir de l'équations de réaction suivante.

(Eq. 10)

$$Ru_{108}\,O_{216} + \frac{2}{3}\,Co_3O_4 + \frac{1}{6}\,O_2 \longrightarrow Ru_{106}Co_2\,O_{215}\square + 2RuO_2$$

ΔG_{form} étant déterminée par l'équation suivante, si la valeur obtenue est négative, le dopage est favorisé, donc la structure dopée est favorisée :

(Eq. 11)

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{106}Co_2\,O_{215}\square} + 2E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{108}\,O_{216}} - \frac{2}{3}\,E^{Bulk}_{Co_3O_4} - \frac{1}{6}\,E^{Bulk}_{O2}$$

où chacune des énergies « bulk » sont les énergies normalisées par unité chimique présente dans la maille primitive, calculées à partir du même protocole de calcul explicité précédemment. (Z=2 pour RuO_2 Z=8 pour Co_3O_4)

De la même manière, pour la formation de $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{1,98}$ l'énergie de formation se définit à partir de l'équations de réaction suivante.

$$Ru_{108}\,O_{216} + \frac{4}{3}\,Co_3O_4 + \frac{1}{3}\,O_2 \longrightarrow Ru_{104}Co_4\,O_{214}\square_2 + 4RuO_2 \quad \text{(Eq. 12)}$$

ΔG_{form} étant déterminée par l'équation suivante, si la valeur obtenue est négative, le dopage est favorisé, donc la structure dopée est favorisée.

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{104}Co_4\,O_{214}\square_2} + 4E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{108}\,O_{216}} - \frac{4}{3}E^{Bulk}_{Co_3O_4} - \frac{1}{3}E^{Bulk}_{O2} \quad \text{(Eq. 13)}$$

Afin d'étudier une tendance énergétique du dopage au Co de la structure bulk de RuO_2, deux autres systèmes ont été construits et optimisés à des taux de Co plus importants : 15 et 20 $\%_{atomique}$. Dans ces systèmes, les Co sont répartis préférentiellement selon la direction [111], cependant au vu de l'important nombre d'atomes à substituer (respectivement 16 et 22) la diagonale de la maille ne pouvait pas tous les accueillir. Des atomes de Co ont été placés dans l'ensemble de la maille. Les déviations de volume de maille pour ces deux structures sont de -4,57 % pour $Ru_{0,85}Co_{0,15}O_{1,92}$ et -5,03 % pour $Ru_{0,80}Co_{0,20}O_{1,90.}$ La tendance observée précédemment d'une contraction de maille plus importante avec l'augmentation du taux de dopant est encore valable pour ces structures.

Les énergies de formation de ces systèmes ont aussi été calculées. L'ensemble des valeurs des énergies de formation sont présentés dans le *Tableau 32*.

Tableau 32 : Energie de formation de structure (ΔG_{forme}) et stabilisation énergétique moyenne par Co pour RuO_2 dopées au Co avec formation de lacune en Oxygène($E_{diff/Co}$). En eV.

Formule brute	Formule explicite	ΔG_{form}	$E_{diff/Co}$
$Ru_{0,98}Co_{0,02}O_{1,99}$	$Ru_{106}Co_2O_{215}\square$	-22,9	-11,5
$Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{1,98}$	$Ru_{104}Co_4O_{214}\square_2$	-53,6	-15,4
$Ru_{0,85}Co_{0,15}O_{1,92}$	$Ru_{92}Co_{16}O_{208}\square_8$	-192,0	-11,5
$Ru_{0,80}Co_{0,20}O_{1,90}$	$Ru_{86}Co_{22}O_{205}\square_{11}$	-265,4	-12,2

Les énergies de formation des systèmes ci-dessus sont toutes négatives, et suggèrent donc que leur formation est une réaction thermodynamiquement favorisée à 0 K. Par ailleurs, on constate que plus le taux de dopage est important plus l'énergie de formation est négative, ce qui laisse supposer que le dopage est de plus en plus favorisé. $E_{diff/Co}$ représente la stabilisation énergétique moyenne d'insertion des atome(s) de Cobalt rajoutés par rapport au précédent. On constate que la stabilisation apportée par les atomes de Cobalt est assez proches tout au long du dopage. Cependant, les 3ème et 4ème atomes de Cobalt semblent plus stabilisant pour la structure ($Ru_{104}Co_4O_{214}\square_2$). Cet effet peut potentiellement se perpétuer ensuite avant de trouver un optimum entre les deux taux de dopage (4 et 15 $\%_{atomique}$) présentés ici.

Il serait donc intéressant d'étudier les dopages intermédiaires 6, 8, 10 $\%_{atomique}$ pour observer les tendances énergétiques et les valeurs de stabilisation par atome substitué ainsi que

d'augmenter encore ce pourcentage au-delà de 20 $\%_{atomique}$ afin de trouver une limite thermodynamique à ce dopage.

À partir des résultats sur *Tableau 32* on peut déduire que la formation de RuO_2 dopées jusqu'à 20 % de Cobalt semble théoriquement possible thermodynamiquement à 0 K. Il serait, donc, possible de les former sans qu'il y ait démixtion des phases RuO_2 et Co_3O_4, il faut cependant garder à l'esprit que les calculs sont menés à 0 K. L'augmentation de la température, ainsi que les hypothèses de calculs, comme le choix de l'oxyde formé, pourrait aussi influencer ce résultat.

iii. Dopage au Cobalt avec compensation par des Hydrogènes interstitiels

Pour les modèles où la compensation de charge est faite par des atomes d'Hydrogène interstitiels, de plus nombreux taux de dopage ont été envisagés. Il est possible, contrairement au cas de la compensation par des lacunes d'Oxygène, d'analyser les structures dopées à 1 et 3 $\%_{atomique}$. Ainsi quatre modèles ont été construits et étudiés dans ce cas de compensation de charge, avec des dopages de 1, 2, 3 et 4 $\%_{atomique}$. (*Figure 115*) Les atomes de Co sont de nouveau placés prioritairement selon la direction [111] séparés les uns des autres par trois rangées de Ru si possible. Les Hydrogènes sont ajoutés sous forme de pont hydroxo sur des Oxygènes pontants.

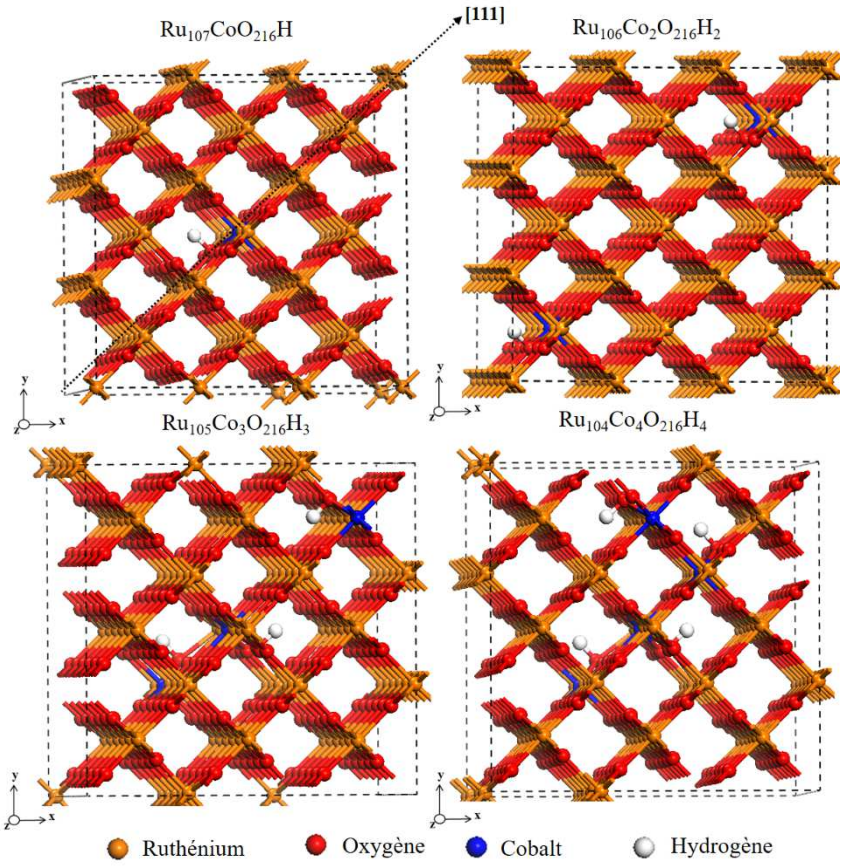


Figure 115 : Modèles dopés de RuO_2 au Co à 1, 2, 3 et 4% avec une compensation de charge assurée par des atomes d'Hydrogène interstitiels (de gauche à droite) après optimisation.

La substitution Ru → Co couplée à l'insertion d'Hydrogène entraine une contraction de la maille, qui est d'autant plus importante que le nombre de Co et d'H insérés augmente. De plus, dès la substitution de 2 %Co, on observe une perte de la symétrie quadratique du système, qui devient orthorhombique. (*Tableau 33*) D'après la comparaison des volumes de maille, on constate que lorsque le taux de dopage augmente, la maille se contracte pour atteindre une contraction de -1,2 % pour $Ru_{104}Co_4O_{216}H_4$. Cette observation avait déjà été faite lors de l'étude du magnétisme dans la partie II.2.b.

Tableau 33 : Déviation par rapport aux valeurs de la structure optimisée non dopée des paramètres et du volume de maille des structures dopées au Co avec insertion d'atomes d'Hydrogène. (en %)

	1%	**2%**	**3%**	**4%**
Δa	-0,30	-0,49	-0,39	-0,41
Δb	-0,30	0,04	-0,35	-0,38
Δc	-0,01	-0,21	-0,33	-0,41
ΔV	-0,61	-0,66	-1,06	-1,20

Dans le cas de la compensation de charge par insertion de d'Hydrogène interstitiels l'octaèdre du Co n'est plus symétrique. Ce comportement est similaire quel que soit le taux de dopage. Il s'agit d'un octaèdre complètement déformé dont les liaisons Co-O axiales ne sont plus égales entre elles. Elles sont plus courtes que pour RuO_6, avec des valeurs de 1,89 Å et de 1,87 Å. De même, les liaisons Co-O équatoriales ne sont plus égales, avec des longueurs comprises entre 1,88 et 1,98 Å. La plus longue des liaisons Co-O est celle portant l'Hydrogène du pont hydroxo. (*Figure 116*)

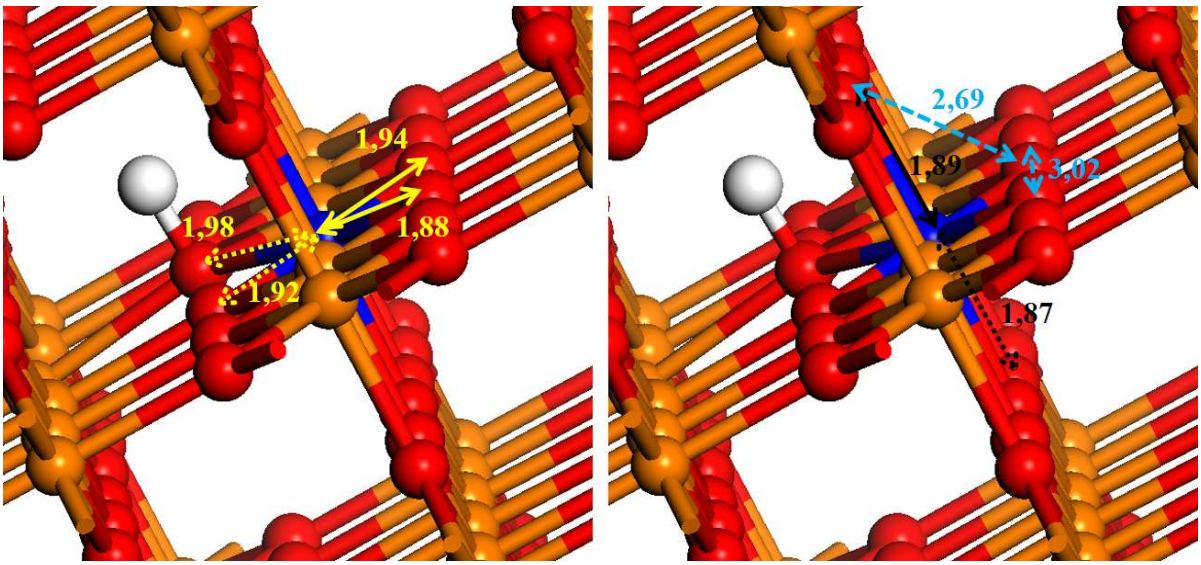


Figure 116 : Longueur des liaisons et distances interatomiques pour l'octaèdre de CoO_6 dans $Ru_{107}CoO_{216}H$ (1% de dopage).

Les octaèdres de Ruthénium en partage de sommet ou arête avec l'octaèdre de Cobalt se déforment aussi. Les deux liaisons Ru-O équatoriales du côté du Co sont plus courtes

(1,96 Å) que les deux autres (1,99 Å).(*Figure* 117 *A*) En ce qui concerne l'octaèdre de Ruthénium, en contact avec celui de Cobalt et dont un des Oxygène est lié à l'Hydrogène, une de ces liaisons est particulièrement allongée : la liaison entre le Ruthénium et l'Oxygène portant l'Hydrogène Ru-O(H) mesure 2,08 Å au lieu de 1,99 Å dans une structure non dopée. (*Figure* 117 *B*) Autour de cet Oxygène, l'ensemble des longueurs de liaisons avec le Ruthénium ont augmenté. (2,06 Å et 2,08Å contre 1,99 Å dans la structure non dopée) (*Figure 117 C*)

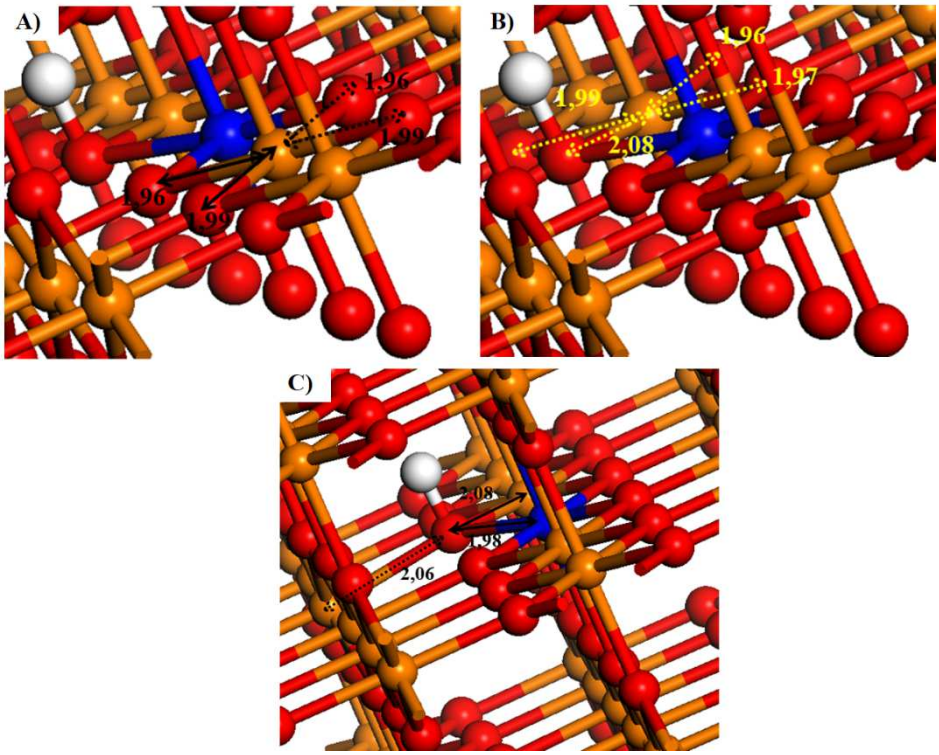


Figure 117 : Longueurs des liaisons et distances interatomiques autour des atomes voisins d'un atome de Cobalt : A)Un atome de Ruthénium lié à l'atome de Cobalt ; B) Un atome de Ruthénium lié à l'atome de Cobalt et à un atome d'Oxygène portant l'atome d'Hydrogène ; C) L'environnement de l'atome d'Oxygène portant l'Hydrogène.

Pour les structures contenant plusieurs Co, la désorganisation est d'autant plus importante avec l'ensemble des liaisons Co-O plus courtes que dans le cadre d'un octaèdre RuO_6 de la structure non dopée. Tous les Hydrogènes introduits ont le même environnement : la liaison O-H est de 1,00 Å, et les trois liaisons de l'Oxygène portant l'Hydrogène avec les Ruthénium ont des longueurs plus longues qu'en absence d'Hydrogène : 2 liaisons Ru-O comprises entre 2,05 et 2,08 Å et une, Co-O de 1,98 Å. En conclusion, de nombreuses liaisons sont impactées par l'insertion du Co au sein de la structure. Bien entendu, plus le nombre de Co introduits augmente, plus les modifications structurales observées sont importantes. Il est intéressant d'étudier les structures électroniques de ces systèmes.

L'étude de la structure électronique par le calcul des DOS montre que $Ru_{106}Co_2O_{216}H_2$ a toujours un comportement métallique car il n'y a pas de bande interdite. Le niveau de Fermi passe entre des niveaux constitués par le Ru et le Co et celles par l'O. Comme il a été montré

précédemment, ce sont les orbitales *d* des métaux et les orbitales *p* de l'O qui sont présentes à ce niveau, avec une contribution importante du Cobalt. (*Figure 118*)

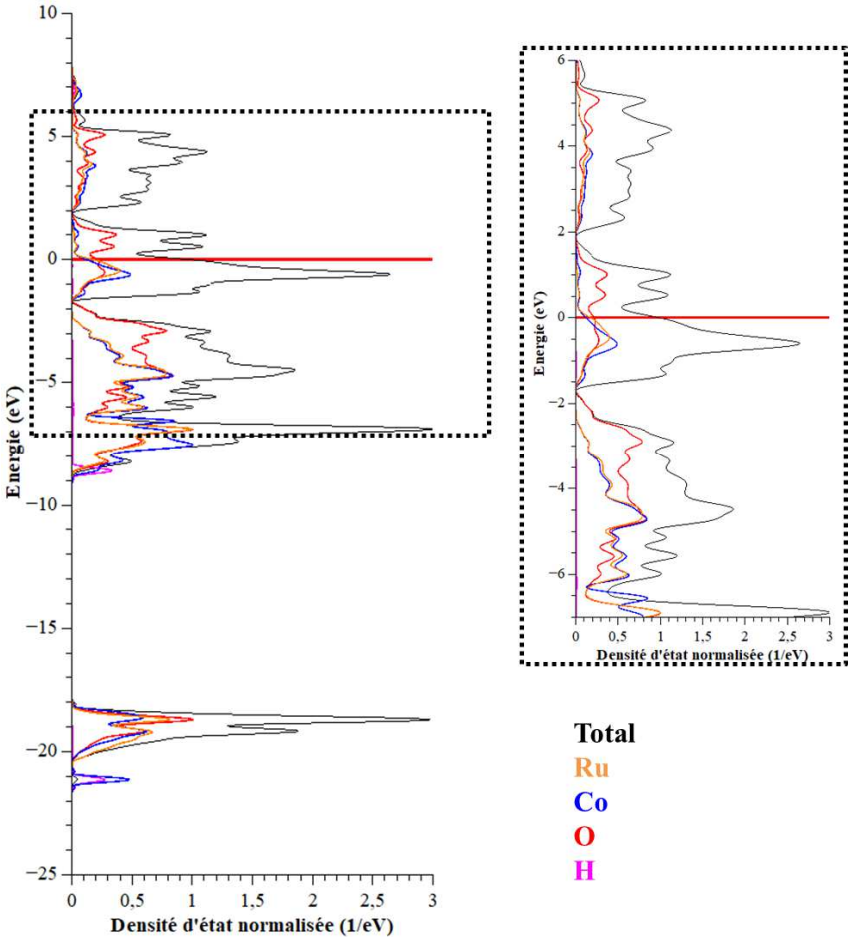


Figure 118 : DOS totale et les DOS partielles par atome (Ru, Co, O et H) pour $Ru_{106}Co_2O_{216}H_2$.

La structure électronique de $Ru_{106}Co_2O_{216}H_2$ est similaire à celle de $Ru_{104}Co_4O_{216}H_4$. L'augmentation du taux de Co ne modifie globalement pas les DOS, le comportement est toujours métallique. (*Figure 119 A*). C'est le même comportement observé lors de l'augmentation du taux de dopage en cobalt avec insertion de lacune. D'ailleurs, en comparant la structure électronique de $Ru_{104}Co_4O_{216}H_4$ et de $Ru_{104}Co_4O_{214}\square_2$, on peut constater qu'elles sont exactement superposables. Seule une exception est observable, à un niveau électronique supplémentaire, au niveau des orbitales *s*, à -21 eV, mis en évidence par cercle jaune en trait pointillé sur la *Figure 119 B* correspondant aux orbitales 1*s* des Hydrogènes introduits pour $Ru_{104}Co_4O_{216}H_4$.

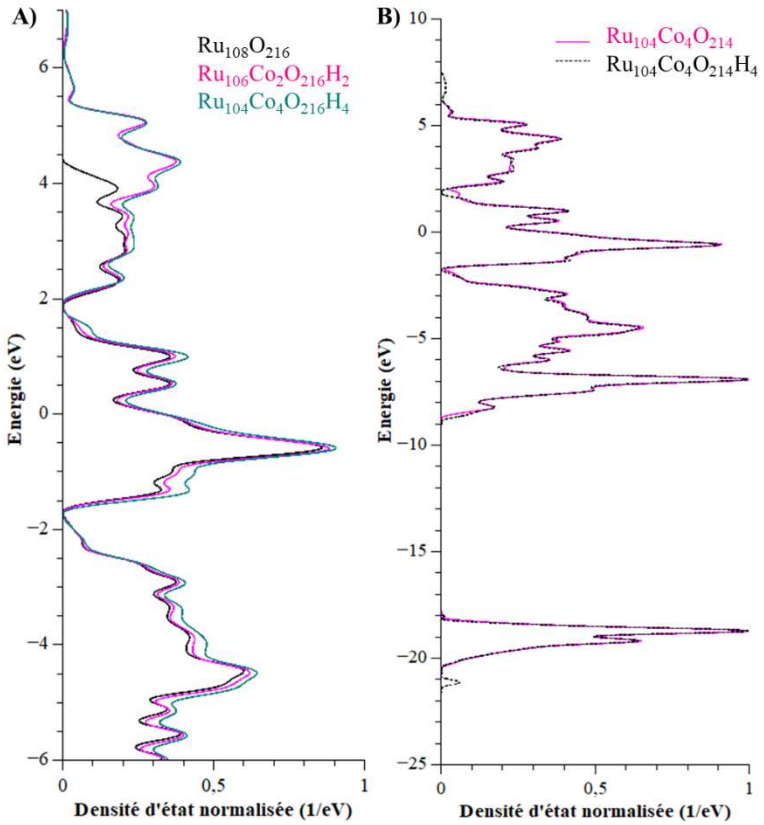


Figure 119 : A) Comparaison des DOS totales des différents taux de dopage avec insertion d'Hydrogène ; B) Comparaison des DOS totales pour les systèmes dopés à 4%Co avec insertion de lacune ou Hydrogène interstitiels. (le cercle jaune met en évidence les orbitales s des Hydrogènes interstitiels)

Afin de déterminer la stabilité de ces composés, la même procédure de détermination des énergies de formation a été employée pour l'insertion d'Hydrogène interstitiels que celle explicitée pour la formation de lacune d'Oxygène. Les phases d'oxyde pouvant être présente s'il y avait démixtion est la phase RuO_2 et la phase Co_3O_4.

Les différentes substitutions suivent les équations de réactions suivantes, les énergies de formation sont associées à chacune des réactions décrites.

Pour $Ru_{107}CoO_{216}H$:

$$Ru_{108}O_{216} + \frac{1}{3}Co_3O_4 + \frac{1}{3}O_2 + \frac{1}{2}H_2 \longrightarrow Ru_{107}CoO_{216}H + RuO_2 \quad \text{(Eq. 14)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{bulk}_{Ru_{104}Co_4O_{216}H_4} + E^{bulk}_{RuO_2} - E^{bulk}_{Ru_{108}O_{216}} - \frac{1}{3}E^{bulk}_{Co_3O_4} - \frac{1}{3}E^{bulk}_{O_2} - \frac{1}{2}E^{bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 15)}$$

Pour $Ru_{106}Co_2O_{216}H_2$:

$$Ru_{108}O_{216} + \frac{2}{3}Co_3O_4 + \frac{2}{3}O_2 + H_2 \longrightarrow Ru_{106}Co_2O_{216}H_2 + 2RuO_2 \quad \text{(Eq. 16)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{104}Co_4O_{216}H_4} + 2E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{108}O_{216}} - \frac{2}{3}E^{Bulk}_{Co_3O_4} - \frac{2}{3}E^{Bulk}_{O2} - E^{Bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 17)}$$

Pour $Ru_{105}Co_3O_{216}H_3$:

$$Ru_{108}O_{216} + Co_3O_4 + O_2 + \frac{3}{2}H_2 \longrightarrow Ru_{105}Co_3O_{216}H_3 + 3RuO_2 \quad \text{(Eq. 18)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{bulk}_{Ru_{105}Co_3O_{216}H_3} + 3E^{bulk}_{RuO_2} - E^{bulk}_{Ru_{108}O_{216}} - E^{bulk}_{Co_3O_4} - E^{bulk}_{O_2} - \frac{3}{2}E^{bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 19)}$$

Pour $Ru_{104}Co_4O_{216}H_4$:

$$Ru_{108}O_{216} + \frac{4}{3}Co_3O_4 + \frac{4}{3}O_2 + 2H_2 \longrightarrow Ru_{104}Co_4O_{216}H_4 + 4RuO_2 \quad \text{(Eq. 20)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{bulk}_{Ru_{104}Co_4O_{216}H_4} + E^{bulk}_{RuO_2} - E^{bulk}_{Ru_{108}O_{216}} - \frac{1}{3}E^{bulk}_{Co_3O_4} - \frac{1}{3}E^{bulk}_{O_2} - \frac{1}{2}E^{bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 21)}$$

où chacune des énergies bulk sont les énergies par unité formulaire présente dans la maille primitive, calculées à partir du même protocole de calcul explicité précédemment.

Le *Tableau 34* présente les énergies de formation pour l'ensemble des systèmes ci-dessous. La formation de tous les systèmes RuO_2 dopés au Co avec des Hydrogènes interstitiels sont thermodynamiquement stables à 0 K. Plus le taux de dopage est important plus la réaction est favorisée, avec une valeur d'énergie de formation plus négative. $E_{diff/Co}$ représente la stabilisation énergétique moyenne d'insertion du ou des derniers atome(s) de Cobalt par rapport au précédent. La substitution du premier Co stabilise le système de 21,1 eV, le deuxième de seulement 6,1 eV. Cependant la stabilisation par substitution de Co n'est pas linéaire. Elle ne diminue pas avec l'augmentation du nombre de Co substitués.

Tableau 34 : Energie de formation des structures RuO_2 dopées au Co avec compensation par des Hydrogène interstitiels.

Formule brute	**Formule explicite**	**ΔG_{form} (eV)**	**$E_{diff/Co}$ (eV)**
$Ru_{0,99}Co_{0,01}O_2H$	$Ru_{107}CoO_{216}H$	-21,1	-21,1
$Ru_{0,98}Co_{0,02}O_2H_{0,02}$	$Ru_{106}Co_2O_{216}H_2$	-27,2	-6,1
$Ru_{0,97}Co_{0,03}O_2H_{0,03}$	$Ru_{105}Co_3O_{216}H_3$	-48,1	-20,9
$Ru_{0,94}Co_{0,04}O_2H_{0,04}$	$Ru_{104}Co_4O_{216}H_4$	-61,8	-13,7

L'étude de la substitution des atomes de Ruthénium par des atomes de Co a montré les atomes de Cobalt se répartissaient préférentiellement le long de l'axe [111]. Cette substitution entraine une contraction des liaisons avec les Oxygènes voisins ainsi que la contraction du volume de la maille. Le Co substitue électroniquement le Ruthénium d'après l'étude des DOS

et sa substitution ne forme pas de bande interdite. L'oxyde de Ruthénium dopé au Co est toujours métallique. Le dopage par du Co de la structure bulk de RuO_2 est thermodynamiquement favorisée quel que soit le type de compensation de charge. Par la comparaison des énergies de formation, il semble que la compensation de charge par l'insertion d'Hydrogène soit favorisée par rapport à une compensation de charge par la formation de lacune d'Oxygène.

Le même protocole d'étude a été mis en place pour le dopage au Fer.

3. Etude de l'oxyde RuO_2 dopé au Fer

Pour la substitution Ru → Fe dans la structure RuO_2, il est montré que de façon similaire au dopage au Co, la structure la plus stable est celle présentant les atomes de Fer selon la diagonale de la maille, la direction [111]. Les études sont ici menées sur la supermaille 3*3*6 avec les mêmes taux de dopage que précédemment, *i.e.* compris entre 1 % et 4 % en Fer et avec la comparaison entre insertion de lacunes d'Oxygène et insertion d'Hydrogène interstitiels.

Pour mener correctement les études, nous avons d'abord étudié le comportement magnétique du Fer et du Ruthénium dans ces systèmes.

a. Etude du spin

Pour l'étude du magnétisme, c'est la super-maille 3*3*3 qui est utilisée. Le même protocole que pour le dopage au Co est opéré : plusieurs configurations de spin (NM, AFM et FM) sont imposées, puis les systèmes sont optimisés, et leurs énergies sont comparées à la fois, pour les systèmes avec lacunes en Oxygène et Hydrogènes interstitiels. (*Figure 120*)

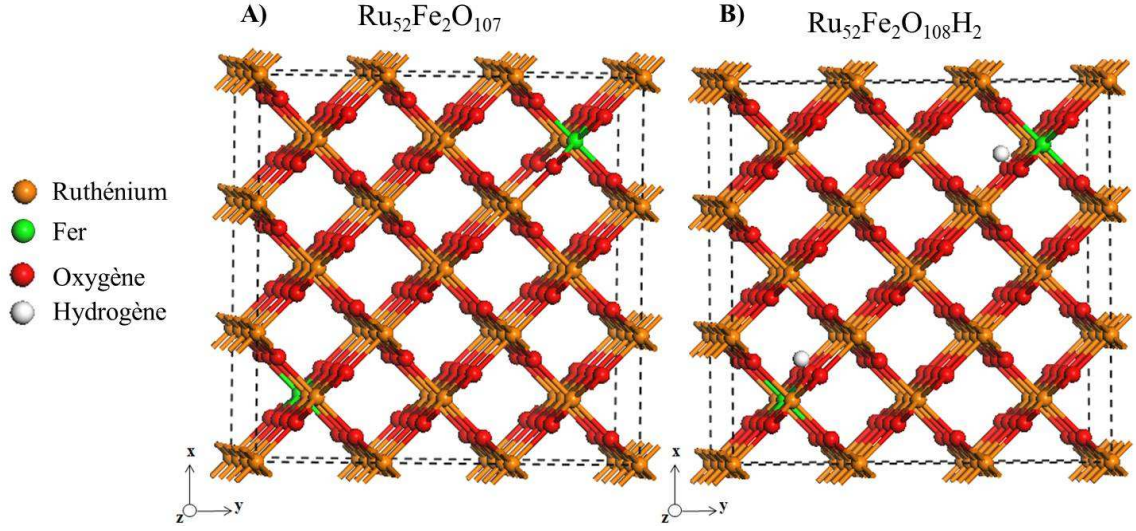


Figure 120 : Modèles structuraux avec les Fe dopés selon la direction (111) utilisés pour les études de magnétismes A) $Ru_{14}Fe_2O_{31}$; B) $Ru_{14}Fe_2O_{32}H_2$.

Deux atomes métalliques sont en présence : le Ruthénium et le Fer. En considérant un éclatement des orbitales *d* d'un octaèdre régulier, le Ru est toujours de configuration électronique d^4, avec deux électrons non appariés. Le Fe eu degré d'oxydation III et de

configuration électronique d^5. Son nombre d'électrons célibataires dépend donc de sa configuration de spin : haut spin (5 électrons célibataires) ou bas spin (1 électron célibataire). (*Figure 82*)

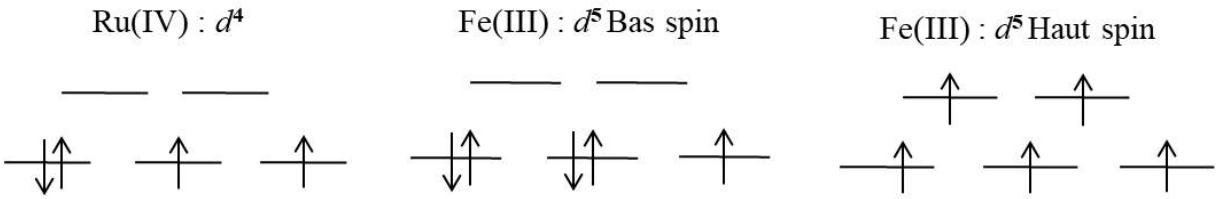


Figure 121 : Schémas de l'éclatement des orbitales d pour les atomes Ru et Fe avec leurs configurations de spin respectives.

Les mêmes combinaisons de spin que pour le dopage au Co ont été menées : tout d'abord, l'ensemble du système non-magnétique (NM), puis des combinaisons entre les configurations du Ru et du Fe, l'Oxygène étantconsidéré comme NM. Le Ruthénium peut être AFM, ou FM et le Fe peut être BS ou HS. Les structures ont toutes été optimisées, les énergies et la déviation du ratio c/a des paramètres de maille et du volume de maille sont comparées aux paramètres de la structure RuO_2 non dopée et optimisée selon les même paramètres de calculs. (*Tableau 35*)

Tableau 35 : les différentes configurations magnétiques de $Ru_{14}Fe_2O_{31}\square$: comparaison des énergies et de la déviation du rapport des paramètres de maille c/a et du volume de la maille par rapport aux aux paramètres de la structure RuO_2 non dopée .

	NM	**Ru AFM Fe BS**	**Ru AFM Fe HS**	**Ru FM Fe BS**	**Ru FM Fe HS**
ΔE (eV)	0,3242	0,3262	0,0003	0,3232	0,00000
Δ (c/a) (%)	-0,05	-0,06	0,05	-0,04	0,04
ΔV (%)	-1,61	-1,57	-1,44	-1,57	-1,43

D'après *Tableau 35* la substitution de deux atomes de Ru par de atomes de Fe influence peu le paramètre *c/a* dont la plus grande déviation est de 0,06 par rapport à la structure non dopée. De plus, cette substitution, comme celle du Co précédemment, entraine une contraction de la maille pour l'ensemble des configurations magnétiques. L'étude de ces changements de géométrie sera présentée dans la prochaine partie (II. 3.b.).

En ce qui concerne l'impact du magnétisme sur les paramètres de mailles, il est très faible. Les déviations ont des valeurs absolues comprises entre 0,04 et 0 ,06 %. De même la déviation du volume de la maille varie très peu d'une configuration à l'autre. Le magnétisme ne semble donc pas avoir une influence importante pour ce système. Nous pouvons tout de même déduire que le système le plus énergétiquement favorable est celui où le Ru est FM et le Fe est en configuration HS. C'est donc cette configuration qui sera retenue. On peut noter que contrairement à la substitution par les atomes de Co qui se trouvait préférentiellement en

configuration BS, le Fe est HS. Ceci peut s'expliquer par la stabilisation de la configuration électronique d^5.

Le même protocole est mis en place pour les systèmes présentant un ajout d'atomes d'Hydrogène interstitiels. (*Tableau 36*). De nouveau, les déviations de paramètres de maille sont faibles avec la substitution de deux atomes de Ru par deux atomes de Fe. Il y a contraction du volume de la maille pour l'ensemble des configurations magnétiques. Nous notons toutefois que ces déviations sont plus faibles dans le cas de l'insertion d'Hydrogène que dans le cas de lacune d'Oxygène.

En ce qui concerne le magnétisme, si les déviations des deux paramètres étudiés (*c/a* et *V*) sont faibles, les différences énergétiques entre les configurations magnétiques sont importantes et peuvent aller jusqu'à 18 eV. En effet, la configuration magnétique la plus énergétiquement favorable pour $Ru_{14}Fe_2O_{32}H_2$ est NM, contrairement au cas des systèmes avec lacune d'Oxygène. De nouveau, ce résultat est différent de celui avec la substitution par les atomes de Cobalt, où le Cobalt était BS et le Ruthénium FM.

Tableau 36 : Les différentes configurations magnétiques de $Ru_{14}Fe_2O_{32}H_2$: comparaison des énergies et de la déviation du rapport des paramètres de maille c/a et du volume de maille par rapport à la structure RuO_2 non dopée optimisée .

	NM	**Ru AFM Fe BS**	**Ru AFM Fe HS**	**Ru FM Fe BS**	**Ru FM Fe HS**
ΔE (eV)	0,00	18,00	17,95	11,40	17,52
Δ (c/a) (%)	-0,23	-0,45	-0,91	-0,49	-0,65
Δ V (%)	-1,01	-1,11	-0,60	-0,99	-0,70

L'ensemble des paramètres sont donc fixés en utilisant les protocoles de calculs précédemment optimisés (VASP GGA-PBE D3-zéro-damping avec un cut-off de 400 eV) et les configurations des systèmes (position des Fe et configuration magnétique), afin de fabriquer plusieurs modèles avec différents dopages.

b. Différents pourcentages de dopage en Fer

i. Compensation avec lacune en Oxygène

L'étude du dopage a été fait sur la supermaille 3*3*6, de formule $Ru_{108}O_{216}$ et les Fe sont placés selon la diagonale de la supermaille. Tout d'abord, l'option des lacunes est explorée. Deux modèles sont construits : $Ru_{106}Fe_2O_{215}\square$ et $Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2$ ce qui correspond respectivement à un dopage de 2 et 4 % en Fe. (*Figure 122*) Les taux de dopage intermédiaires (1 et 3 $\%_{atomique}$) ne sont pas envisagés car, comme dans le cas du Co, ils nécessiteraient la formation de demi-lacune. Ces structures ont ensuite été optimisées selon le protocole établi.

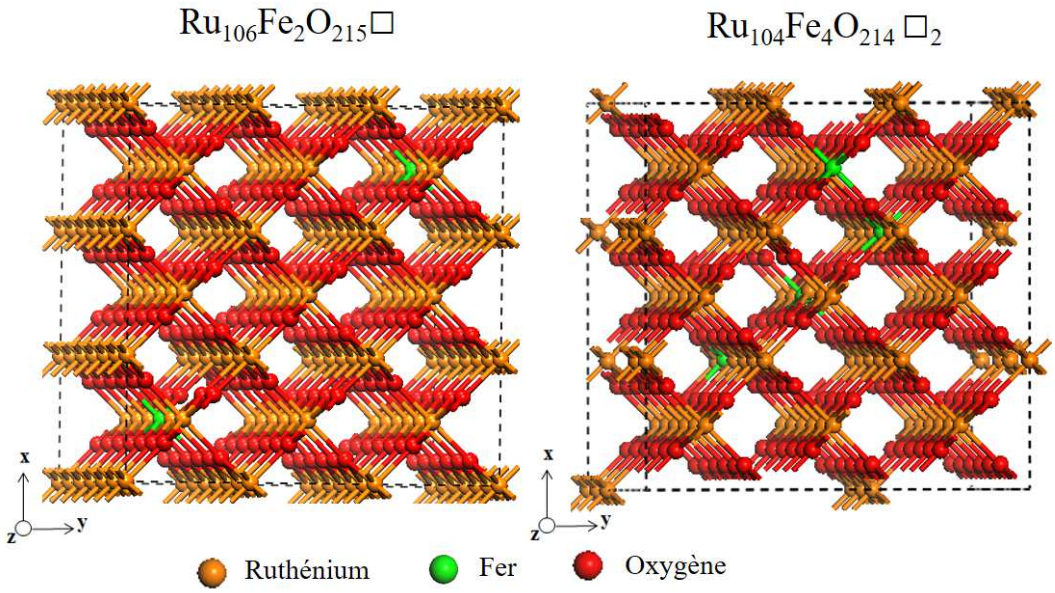


Figure 122 : Modèles structuraux de RuO_2 dopés au Fe à 2 et 4% (de gauche à droite) avec des lacunes en Oxygène après optimisation.

Le dopage induit une contraction des paramètres de maille. Cette contraction est d'autant plus importante que le taux de dopage augmente. Pour le dopage à 4 $\%_{atomique}$Fe la contraction du volume de la maille est de -1,1 %. De plus on note que pour le taux de dopage de 4 %Fe le système n'est plus quadratique mais orthorhombique avec $a \neq b$. (*Tableau 37*)

Tableau 37 : Déviations des paramètres de maille et du volume de la maille par rapport aux paramètres du modèle RuO_2 non dopé optimisé, pour les structures dopées à 2 et 4 $\%_{atomique}$Fe.(en %)

	2%	**4%**
Δa	-0,17	-0,38
Δb	-0,17	-0,37
Δc	-0,13	-0,36
ΔV	-0,47	-1,10

En examinant les liaisons de plus près, on constate que l'octaèdre FeO_6 possède des liaisons Fe-O plus courtes que celles observées pour Ru-O dans un octaèdre RuO_6. Les deux liaisons Fe-O axiales sont de longueurs identiques et mesurent 1,87 Å, les quatre liaisons équatoriales font 1,91 Å (contre respectivement 1,94 et 1,99 Å pour un octaèdre RuO_6). Les distances interatomiques O···O de cet octaèdre FeO_6 diminuent aussi et l'ensemble de l'octaèdre est donc plus contracté que RuO_6. L'insertion du Fer a aussi pour conséquence d'affecter la structure locale des octaèdres de Ruthénium voisins. Ces modifications induites restent faibles car il n'y a qu'une légère contraction des liaisons Ru-O. (*Figure 123*)

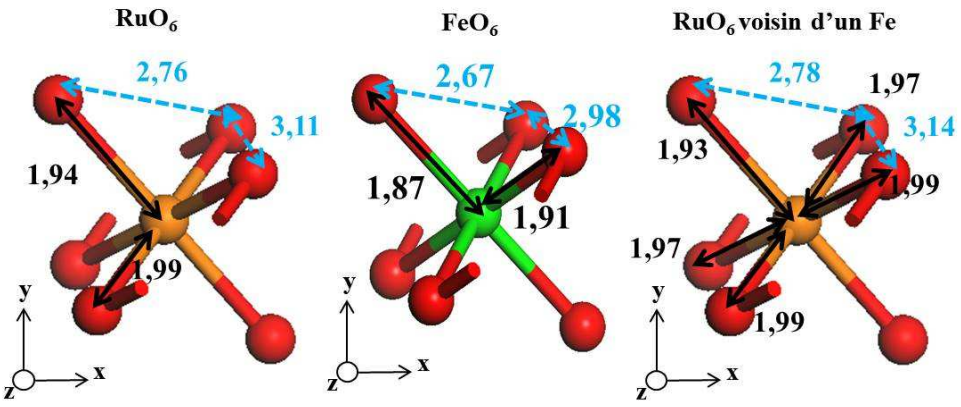


Figure 123 : Comparaison des distances interatomiques et de liaisons entre atomes des octaèdres RuO_6, FeO_6 et de RuO_6 au contact d'un Fe.

La présence de la lacune entraine une importante augmentation de la liaison Ru-O axiale opposée à la lacune, de 2,09 Å dans la structure dopée contre 1,93 Å dans la structure non dopée. Les liaisons équatoriales Ru-O, quant à elles, ne varient quasiment pas et restent comprises entre 1,97 et 1,99 Å.

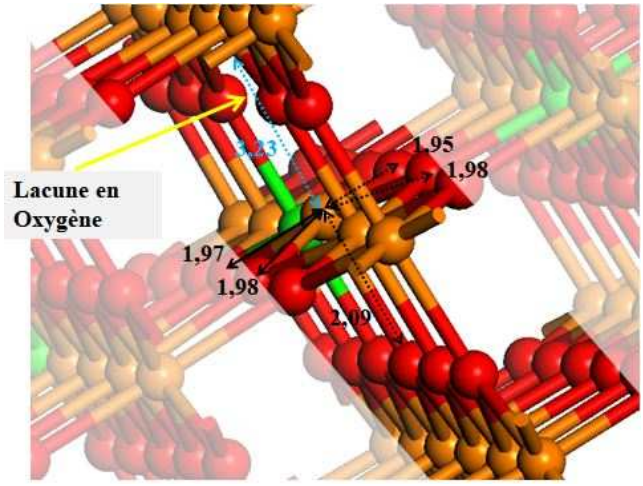


Figure 124 : Distances Ru-O dans la structure dopée avec la formation d'une lacune d'Oxygène dans $Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2$.

L'insertion du Fe et de la lacune d'Oxygène en substitution d'un Ru dans la structure RuO_2 entraine de nombreux changements structuraux locaux. Plus le taux de Fer est important, plus les modifications structurales locales engendrées sont importantes. Il est intéressant d'étudier l'impact de ces changements sur la structure électronique. $Ru_{106}Fe_2O_{215}\square$ présente toujours un comportement métallique. (*Figure 125*) Le niveau de Fermi est constitué par les orbitales *p* des Oxygènes au-dessus, centrées à 1 eV et les orbitales *p* et *d* des Ru et du Fe en-dessous. On constate que les densités d'état des atomes de Fer sont similaires à celles des atomes de Ruthénium, ce qui confirme la substitution électronique du Ruthénium par le Fer.

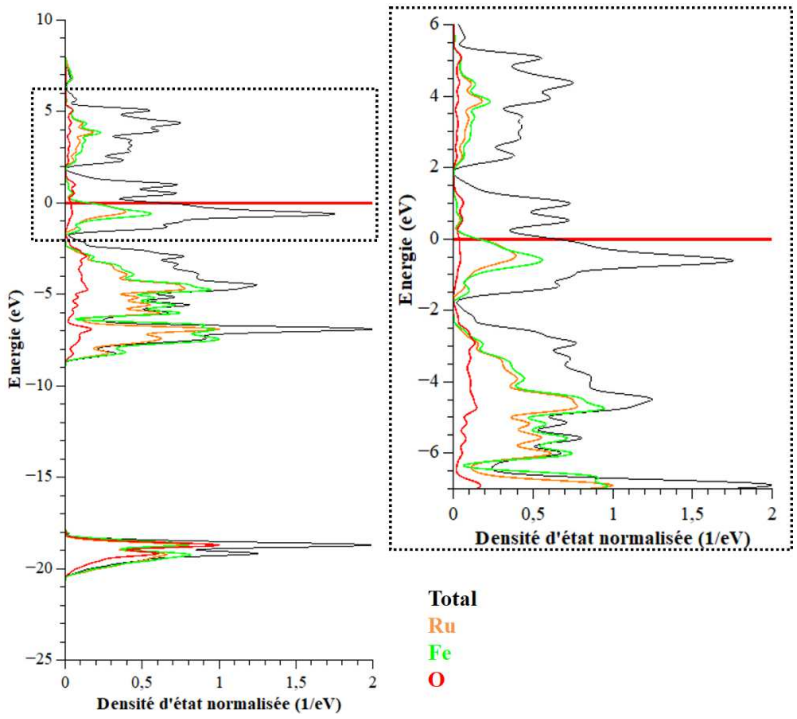


Figure 125 : DOS totale de $Ru_{106}Fe_2O_{215}\square$ avec les déconvolutions par atome Ru, Fe, O avec un agrandissement entre -7 et 6 eV dans l'encadré de droite.

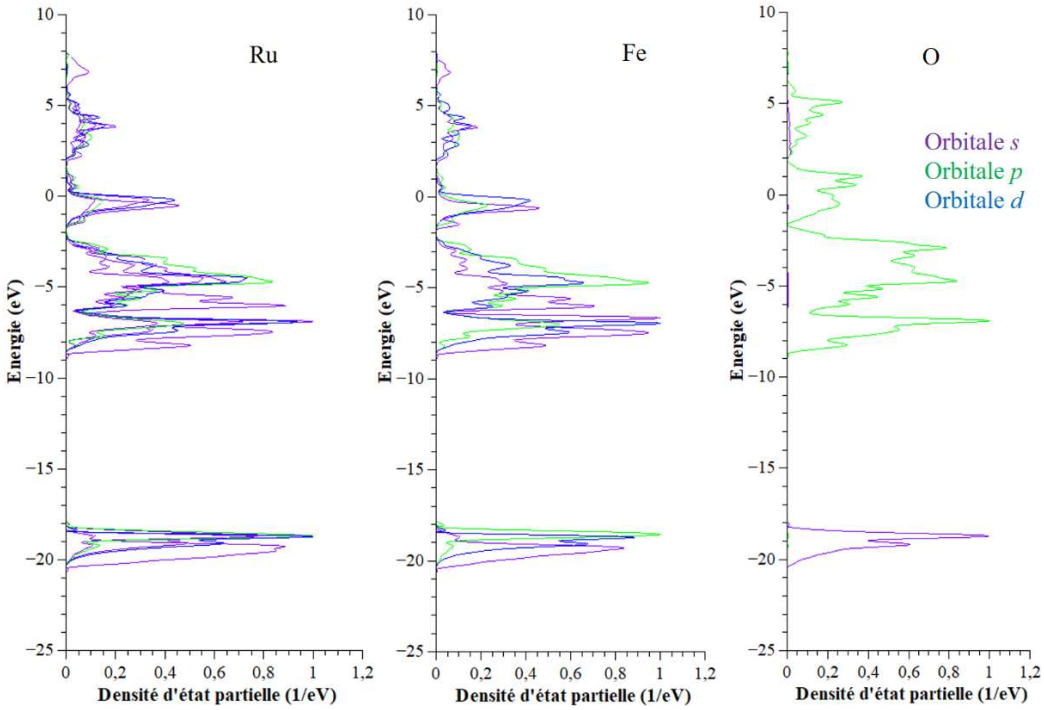


Figure 126 : DOS partielle du Ru, Fe et O (de gauche à droite) avec les déconvolutions en fonction des orbitales.

La comparaison de $Ru_{106}Fe_2O_{215}\square$ et $Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2$ montre qu'il n'y a pas de différence notable dans leurs structures électroniques. En revanche, on peut observer une

différence notable par rapport à $Ru_{108}O_{216}$, avec la présence de niveaux d'énergie entre 4,5 et 6 eV qui a déjà été observée dans le cas du dopage au Co. Cette différence est attribuée aux orbitales *p* de l'Oxygène. (*Figure 127*)

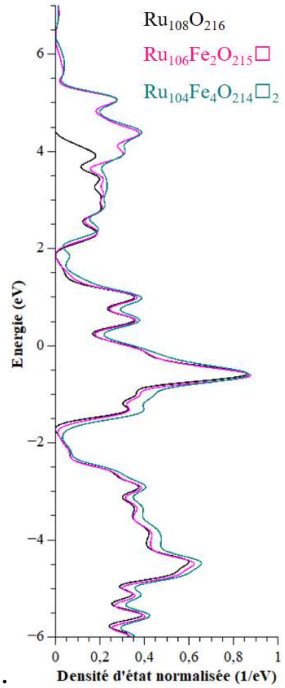


Figure 127 : Comparaison des DOS entre RuO_2 non dopé et RuO_2 dopé à 2 et 4 % Fe.

Afin de déterminer la stabilité relative des structures dopées $Ru_{106}Fe_2O_{215}\square$ et $Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2$, l'énergie de formation est calculée, comme précédemment. D'après le diagramme de Pourbaix du Fer, (Annexe 3) l'oxyde de Fer pouvant se former est α-Fe_2O_3 en se plaçant dans les conditions de synthèses explicitées dans le chapitre 1.

Les énergies de formation se calculent à partir des équations ci-dessous

Pour $Ru_{106}Fe_2O_{215}\square$:

$$Ru_{108}\,O_{216} + Fe_2O_3 \longrightarrow Ru_{106}Fe_2O_{215}\square + 2RuO_2 \quad \text{(Eq. 22)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{106}Fe_2O_{215}\square} + 2E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{108}\,O_{216}} - E^{Bulk}_{Fe_2O_3} \quad \text{(Eq. 23)}$$

Pour $Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2$:

$$Ru_{108}\,O_{216} + 2Fe_2O_3 + O_2 \longrightarrow Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2 + 4RuO_2 \quad \text{(Eq. 24)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2} + 4E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{108}\,O_{216}} - 2E^{Bulk}_{Fe_2O_3} - E^{Bulk}_{O_2} \quad \text{(Eq. 25)}$$

En plus des deux systèmes ci-dessus et afin d'étudier une tendance énergétique à de plus haut taux de dopage, deux autres systèmes RuO_2 dopés au Fer ont été construits et optimisés à des taux de 15 et 20 $\%_{atomique}$. Dans ces systèmes, les atomes de Fe sont répartis préférentiellement selon la direction [111], cependant au vu de l'important nombre d'atomes à substituer (respectivement 16 et 22) la diagonale de la maille ne pouvait pas tous les accueillir. Comme précédemment pour les atomes de Co, des atomes de Fe ont été placés dans l'ensemble de la maille. Les déviations de volume de maille pour ces deux structures sont de -3,82 % pour $Ru_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,92}$ et -4,79 % pour $Ru_{0,80}Fe_{0,20}O_{1,90}$. La tendance observée précédemment d'une contraction de maille plus importante avec l'augmentation du taux de dopant est encore valable pour ces structures.

Les énergies de formation de ces systèmes ont aussi été calculées de la manière que précédemment.

Tableau 38 : Energie de formation de structure et stabilisation énergétique moyenne par atome de Fe pour RuO_2 dopé au Fer avec formation de lacune en Oxygène et l'énergie de stabilisation par atome de Fer substitué

Formule brute	**Formule explicite**	**ΔG_{form} (eV)**	**$E_{diff/Fe}$ (eV)**
$Ru_{0,98}Fe_{0,02}O_{1,99}$	$Ru_{106}Fe_2O_{215}\square$	-22,8	-11,4
$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{1,98}$	$Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2$	-44,8	-11,9
$Ru_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,92}$	$Ru_{92}Fe_{16}O_{208}\square_8$	-160,7	-9,7
$Ru_{0,80}Fe_{0,20}O_{1,90}$	$Ru_{86}Fe_{22}O_{205}\square_{11}$	-267,8	-13,4

Le dopage de RuO_2 bulk par du Fe dont les charges sont compensées par des lacunes en Oxygène est thermodynamiquement favorisée au moins jusqu'à hauteur de 20 $\%_{atomique}$. Plus le taux de dopage est important, plus l'énergie de formation totale est négative. (*Tableau* 39*)* $E_{diff/Fe}$ représente la stabilisation énergétique moyenne d'insertion du ou des derniers atome(s) de Fer par rapport au précédent. L'insertion des 3ème et 4ème Fer stabilisent très légèrement plus le système que l'insertion des deux premiers atomes de Fer. Cette stabilisation n'est pas linéaire avec le nombre d'atome de Fer introduit.

Les lacunes d'Oxygène ne sont pas le seul moyen de compenser les charges. Il est possible d'introduire, comme dans le cas du Cobalt, des Hydrogènes interstitiels.

ii. Compensation avec insertion d'atomes d'Hydrogène interstitiels

Pour les modèles où la compensation de charge est faite par des atomes d'Hydrogène interstitiels de plus nombreux taux de dopage ont été envisagés. Il est possible, contrairement au cas de l'insertion de lacune d'Oxygène, d'analyser les structures dopées à 1 et 3 $\%_{atomique}$ en Fer. Ainsi, quatre modèles ont été construits et étudiés dans le cas de compensation de charge avec des dopages à 1, 2, 3 et 4$\%_{atomique}$. Les atomes de Fe sont placés prioritairement selon la

direction [111] séparés les uns des autres par trois rangées de Ru si possible. Les Hydrogènes sont ajoutés sous forme de pont hydroxo sur des Oxygènes pontants. (*Figure 128*)

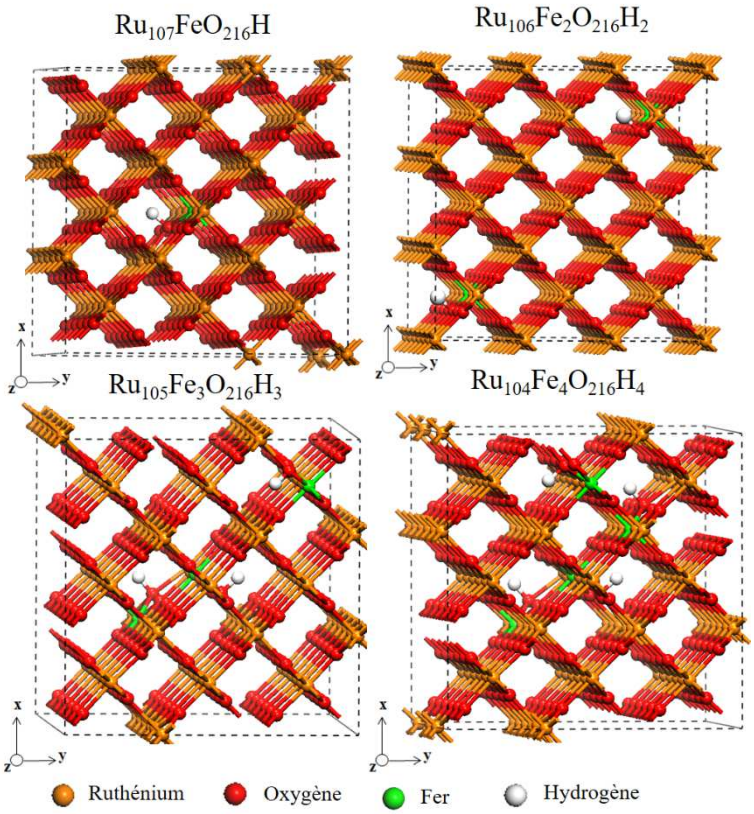


Figure 128 : Modèles structuraux de RuO_2 dopé au Fe à 1,2, 3 et 4% (de gauche à droite) avec des Hydrogènes interstitiels après optimisation.

Plus le taux de dopage de Fer augmente, plus la contraction des paramètres de maille et du volume de maille est importante pour atteindre -0,77 % pour un dopage à 4 $\%_{atomique}$. On constate aussi, comme dans le cas du dopage au Co, que cette contraction est moins importante dans le cas de l'insertion d'Hydrogène interstitiels que dans le cas d'insertion de lacune. Comme pour le dopage avec le Co, en présence d'Hydrogène interstitiel la symétrie quadratique est perdue dès l'insertion de 2% Fe. (*Tableau 39*)

Tableau 39 : Déviation des paramètres de maille et du volume de maille par rapport aux paramètres de la structure RuO_2 non dopée, après optimisation par DFT des structures dopées à 1, 2, 3 et 4 % Fe avec des H interstitiels.(en %)

	1%	**2%**	**3%**	**4%**
Δa	-0.58	-0.55	-0.48	-0.22
Δb	0.06	0,03	-0.03	-0.27
Δc	-0.01	-0,10	-0.19	-0.27
ΔV	-0.53	-0.62	-0.70	-0.77

En étudiant de plus près l'octaèdre de Fer, $FeO_5(OH)$, l'ensemble des liaisons est affecté. Les quatre liaisons Fe-O équatoriales ne sont plus égales entre elles. La longueur de la liaison

Fe-OH est la plus longue 2,00 Å. Les autres liaisons équatoriales sont comprises entre 1,86 et 1,92 Å. Les liaisons axiales Fe-O sont identiques (1,87 Å). (*Figure 129 A*) Les liaisons avec l'Oxygène portant l'Hydrogène sont plus longues avec des liaisons Ru-OH de 2,06 et 2,08 Å, contre 1,99 Å sans Hydrogène. (*Figure 129 B*)

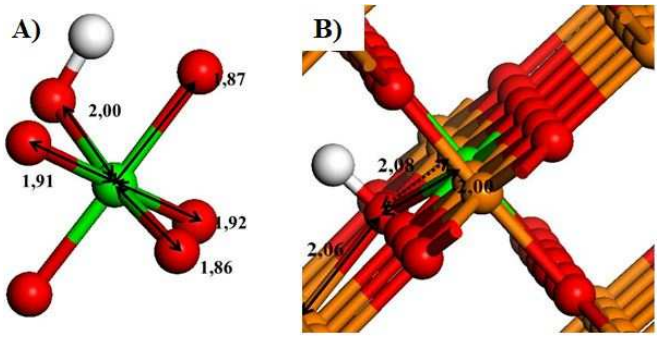


Figure 129 : A) Longueur de liaisons Fe-O dans l'octaèdre FeO_5OH B) Longueur des liaisons avec l'Oxygène portant l'Hydrogène.

Les Ruthéniums voisins du Fer introduits ne sont que peu affectés par la présence de celui-ci. Les quatre liaisons Ru-O équatoriales ne sont plus égales mais ont des longueurs comprises entre 1,96 et 2,08 Å. La plus longue étant Ru-OH (2,08 Å). (*Figure 130*)

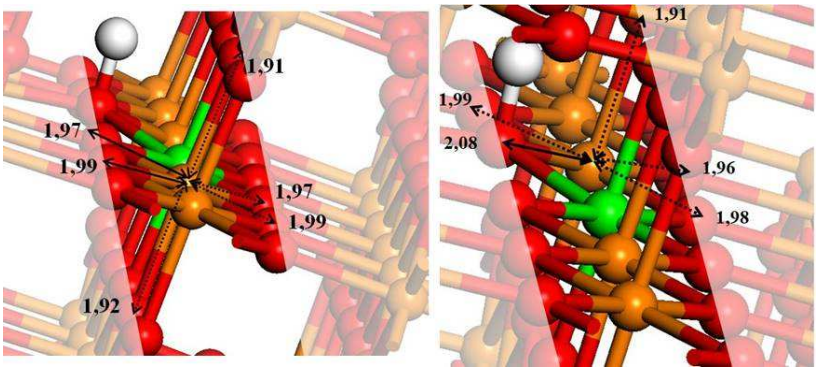


Figure 130 : Longueurs des liaisons Ru-O des octaèdres voisins du Fer.

L'étude de la structure électronique de $Ru_{107}FeO_{216}H$ montre toujours un comportement métallique. (*Figure 131*) L'augmentation du taux de Fer jusqu'à 4 % dans la structure n'entraine pas de variation de la structure électronique. (*Figure 132 A*) L'insertion de l'Hydrogène au lieu de la lacune en Oxygène ne change en rien le DOS obtenu, excepté pour les orbitales *s* à basse énergie. (*Figure 132 B*).

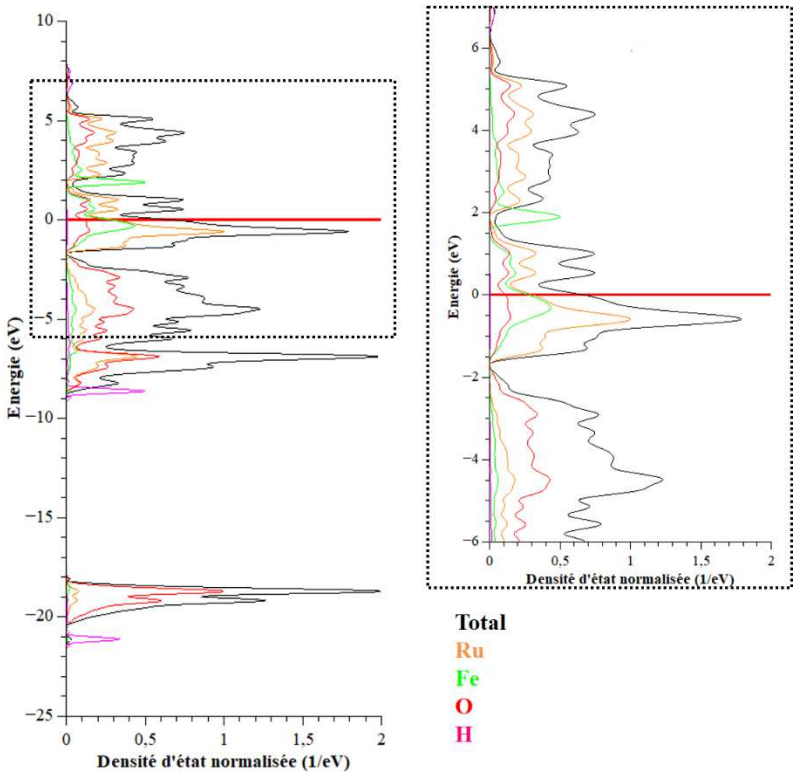


Figure 131 : DOS total de $Ru_{106}Fe_2O_{216}H_2$ avec les déconvolutions par atomes Ru, Fe, O avec un agrandissement entre -7 et 6 eV dans l'encadré.

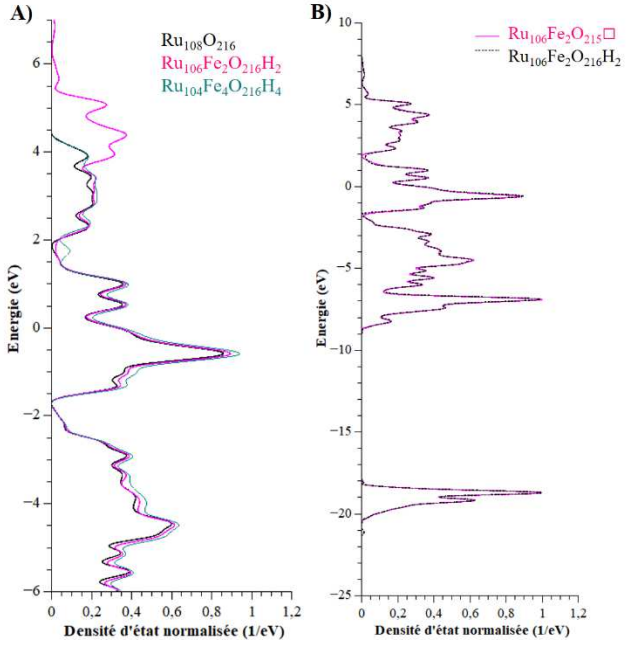


Figure 132 : A) Comparaison des DOS totales des différents taux de dopage avec insertion d'Hydrogène ; B) Comparaison des DOS totaux pour les systèmes dopés à 1%Fe avec insertion de lacune ou ajout d'Hydrogène interstitiels.

Par le même protocole qu'utiliser précédemment, les énergies de formation permettent d'estimer la stabilité des structures dopées et suivent les équations suivantes,

Pour $Ru_{107}FeO_{216}H$:

$$Ru_{108}O_{216} + \frac{1}{2}Fe_2O_3 + \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2 \longrightarrow Ru_{107}FeO_{216}H + RuO_2 \quad \text{(Eq. 26)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{bulk}_{Ru_{104}Fe_4O_{216}H_4} + E^{bulk}_{RuO_2} - E^{bulk}_{Ru_{108}O_{216}} - \frac{1}{2}E^{bulk}_{Fe_2O_3} - \frac{1}{4}E^{bulk}_{O_2} - \frac{1}{2}E^{bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 27)}$$

Pour $Ru_{106}Fe_2O_{216}H_2$:

$$Ru_{108}O_{216} + Fe_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 + H_2 \longrightarrow Ru_{106}Fe_2O_{216}H_2 + 2RuO_2 \quad \text{(Eq. 28)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{106}Fe_2O_{216}H_2} + 2E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{108}O_{216}} - E^{Bulk}_{Fe_2O_3} - \frac{1}{2}E^{Bulk}_{O2} - E^{Bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 29)}$$

Pour $Ru_{105}Fe_3O_{216}H_3$:

$$Ru_{108}O_{216} + \frac{3}{2}Fe_2O_3 + \frac{3}{4}O_2 + \frac{3}{2}H_2 \longrightarrow Ru_{105}Fe_3O_{216}H_3 + 3RuO_2 \quad \text{(Eq. 30)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{105}Fe_3O_{216}H_3} + 3E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{108}O_{216}} - \frac{3}{2}E^{Bulk}_{Fe_2O_3} - \frac{3}{4}E^{Bulk}_{O2} - \frac{3}{2}E^{Bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 31)}$$

Pour $Ru_{104}Fe_4O_{216}H_4$:

$$Ru_{108}O_{216} + 2Fe_2O_3 + O_2 + 2H_2 \longrightarrow Ru_{104}Fe_4O_{216}H_4 + 4RuO_2 \quad \text{(Eq. 32)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{104}Fe_4O_{216}H_4} + 4E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{108}O_{216}} - 2E^{Bulk}_{Fe_2O_3} - E^{Bulk}_{O2} - 2E^{Bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 33)}$$

Les calculs suggèrent que la formation de tous ces systèmes est thermodynamiquement favorisée. La réaction est d'autant plus favorisée que le taux de dopage est élevé, jusqu'à $4\%_{atomique.}$ (*Tableau 40*). $E_{diff/Fe}$ montre que l'insertion d'un seul Fer stabilise la structure de -20,8 eV. La stabilité par atome n'est pas linéaire par insertion de Fe. Le deuxième atome de Fer stabilise que peu la structure contrairement au 3ème. Ces résultats similaires à ceux obtenus pour la substitution de Co. De plus si on compare ces valeurs à celle de la substitution du Fer avec les lacunes d'Oxygène comme compensation de charge, on constate l'insertion d'Hydrogène est plus favorisée thermodynamiquement. Pour le dopage à $4\%_{atomique}$ l'énergie de formation est de -44,8 eV pour l'insertion de lacune contre -62,1 eV pour l'insertion d'Hydrogène.

Tableau 40 : Energie de formation de structure RuO_2 dopées au Co avec insertion d'Hydrogène interstitiels.

Formule brute	**Formule explicite**	**ΔG_{form} (eV)**	**$E_{diff/Fe}$ (eV)**
$Ru_{0,99}Fe_{0,01}O_2H$	$Ru_{107}FeO_{216}H$	-20,8	-20,8
$Ru_{0,98}Fe_{0,02}O_2H_{0,02}$	$Ru_{106}Fe_2O_{216}H_2$	-27,5	-6,7
$Ru_{0,97}Fe_{0,03}O_2H_{0,03}$	$Ru_{105}Fe_3O_{216}H_3$	-48,4	-20,9
$Ru_{0,94}Fe_{0,04}O_2H_{0,04}$	$Ru_{104}Fe_4O_{216}H_4$	-62,1	-13,7

En conclusion, par cette étude nous avons pu construire des modèles de RuO_2 dopés entre 1 et 4% au Co et au Fe. L'insertion de ceux-ci dans la structure est thermodynamiquement favorable et suggère l'absence de démixtion aux taux de dopage étudiés, en ligne avec les résultats expérimentaux obtenu dans le premier chapitre. De plus, nous avons mis en évidence les impacts sur la structure de ces dopants : variation des distances, des paramètres de mailles et changements –modestes- de la structure électronique. Mais, avant de pouvoir réellement comparer ces modèles aux données expérimentales, une principale différence persiste entre les deux : la taille des objets étudiés. En effet, jusqu'à présent les modèles DFT construits sont des modèles infinis, alors que les systèmes synthétisés dans le chapitre 1) sont des NPs. Ce facteur d'échelle peut avoir de nombreux effets et posent de nombreuses questions : quels sont les changements de géométrie à la surface des NPs ? Le dopage est-il thermodynamiquement encore favorisé à l'échelle d'une NP ? Où se localise le dopant, en surface ou au cœur de la NP ? Quels sont les effets de tailles et de surface sur la structure électronique de la NP ? Afin de répondre à ces questions, il est apparu nécessaire de construire des modèles pour les NPs de RuO_2 et d'en étudier les caractéristiques structurales et électroniques, en s'appuyant sur les résultats des calculs « bulk ».

III. Etudes des nanoparticules de RuO_2 et du dopage par DFT

1. La nanoparticule de RuO_2

a. Construction de la NP de RuO_2

Le but de cette partie est de construire un modèle le plus proche possible des NPs obtenues expérimentalement. Pour cela, nous avons choisi de nous inspirer des NPs de RuO_2 synthétisées par voie sol-gel avec H_2O_2. Comme il a été démontré au chapitre 1, le changement d'oxydant et de voie de synthèse ne change pas drastiquement la structure de RuO_2. Le modèle construit est donc valable pour l'ensemble des NPs non dopées. Pour rappel, les NPs de RuO_2 ont une taille moyenne de 1,3 ± 0,2 nm (*Figure 133 A*) et sont hydratée à 23 $\%_{massique}$ d'eau. En ne prenant pas en compte les molécules d'eau de 2ème et 3ème couche de solvatation, on considère que RuO_2 est constitué de 17 $\%_{massique}$ d'eau. (*Figure* 133 *B*) De plus, grâce aux mesures PDF présentées au chapitre 3, brièvement explicitées en chapitre 1, il a pu être attribuée clairement une structure de type rutile aux NPs de RuO_2. (*Figure 133 C*)

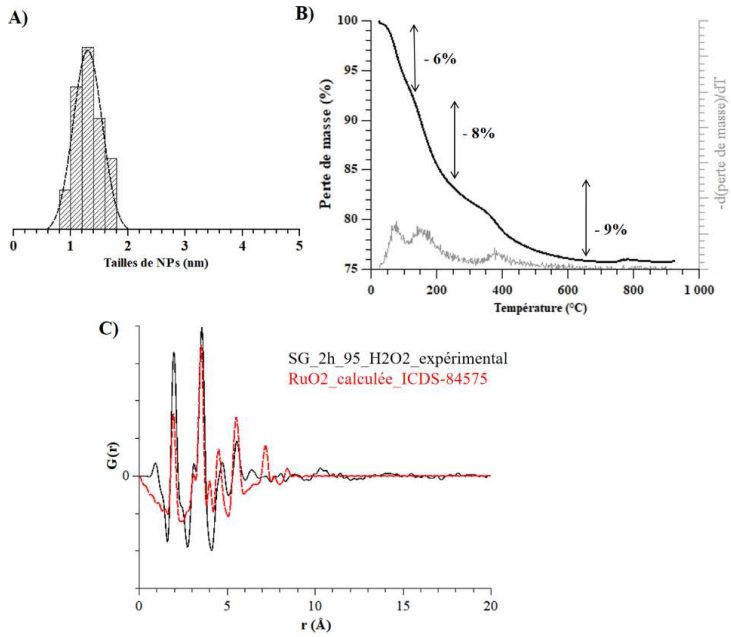


Figure 133 : A) Distribution en taille des NPs de RuO_2 issue de mesures sur clichés MET B) ATG des NPs de RuO_2 C) Comparaison entre PDF expérimentale des NPs de RuO_2 et PDF calculée à partir de RuO_2 bulk (ICDS-84575).

La littérature notamment sur TiO_2, met en évidence qu'à partir d'un nombre de centres métalliques supérieur à 16, la particule peut être considérée de type « bulk-like ».[67] Les tailles de NPs de 1,3 nm correspondent à un nombre de formule brute n, compris entre 22 et 25. Notre système coïncide avec le système n > 16 et il est donc possible de construire cette NP en partant du bulk de RuO_2, en créant de manière adéquate la surface.[68] La NP doit être stœchiométrique et les atomes de surfaces doivent avoir la plus haute coordination possible afin d'obtenir une surface neutre.

Les paramètres de calculs utilisés sont identiques à ceux utilisés dans la partie précédente. Les calculs se font avec le code VASP, et sont effectués avec la fonctionnelle GGA-PBE avec la correction D3 zero damping et un cut-off de 400 eV.

À partir de la maille simple RuO_2 minimisée, une super-maille 3*3*5 est construite puis optimisée avec le protocole décrit ci-dessus. À l'intérieur de cette super-maille est découpée, par l'intermédiaire du logiciel Materials studio (Menu : *Atoms Selection – Distance radiale*), une sphère d'environ 1,2 nm de diamètre en se centrant sur un atome Ru, permettant d'inclure dans la construction un maximum d'octaèdres centraux, *i.e.* non exposés à la surface.[66] (*Figure 134 A*) Afin de répondre aux critères de stœchiométrie et de neutralité de la surface, des molécules d'eau sont ajoutées en surface afin de compléter la coordination des atomes de ruthénium exposés à la surface. L'eau peut être sous forme moléculaire ou sous forme dissociée (H…OH) à la surface.[43] (*Figure 134 B*)

Nous avons donc construit une NP de formule $Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}$, ce qui revient à RuO_2•1,3H_2O. En surface de cette NP sont positionnées 19 molécules d'eau non dissociées (60 % des molécules d'eau) et 13 molécules dissociées en –OH lié au Ruthénium et –H lié à un Oxygène pontant (40 % des molécules). La NP ainsi construite est donc constituée de 15,5%$_{massique}$ d'eau, en ligne avec les mesures expérimentales d'ATG. (*Figure 133 B*)

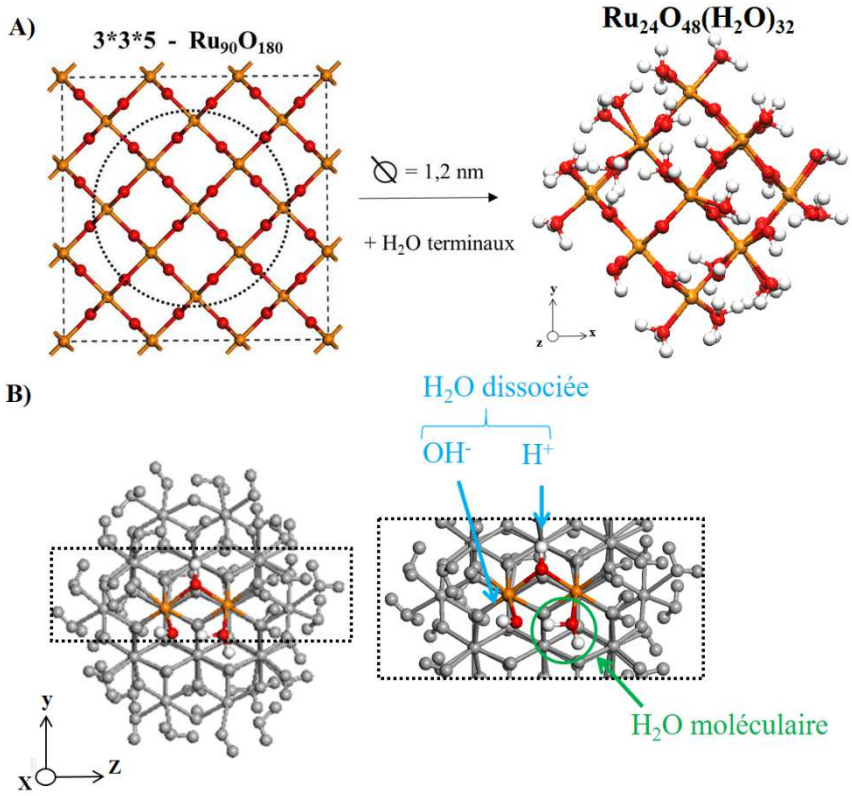


Figure 134 : A) Construction de la NPs de RuO_2 (donner sa taille en nm) à partir de la supermaille du RuO_2 bulk ; B) Les deux formes d'H_2O de surface, i.e. moléculaire et dissociée à la surface de la NPs.

Enfin, afin de poursuivre l'étude de la NP par un calcul quantique de type DFT avec VASP, nous avons fait de choix d'introduire la NP dans une boite de simulation vide de dimension appropriée. Cette boite doit être assez grande pour éviter les interactions entre NPs. Cependant il ne faut pas qu'elle soit trop grande, afin de limiter le temps de calcul. La taille retenue pour la boite de calcul est *a* = 23,106 Å, *b* = 22,706 Å et *c* = 23,957 Å. (*Figure 135*). L'étude de ce système s'est faite sur les supercalculateurs nationaux Jean-Zay (GENCI). L'optimisation de géométrie, par le protocole de calcul précédemment explicité, nécessite typiquement de l'ordre de 16 500 h CPU réparties sur 192 nœuds.

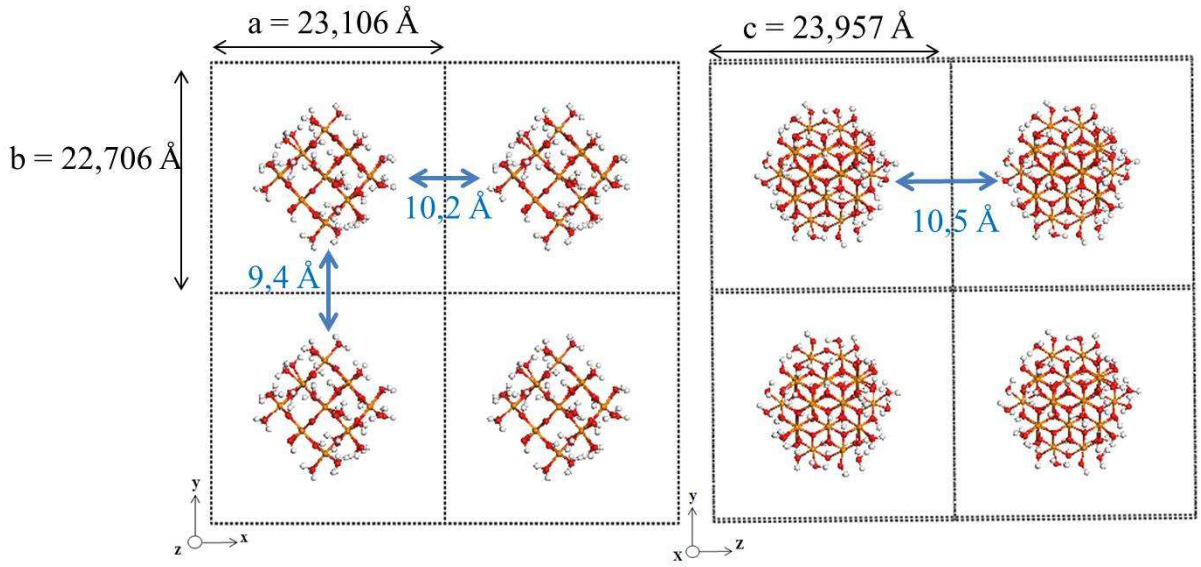


Figure 135 : Taille de la boite de calcul choisie pour la NPs de RuO_2 et les calculs DFT

Une fois la NP construite, sa géométrie a été optimisée par DFT selon le protocole expliqué précédemment. Dans ce cas la boîte de calcul est fixe, elle ne sera donc pas relaxée. Seules les positions atomiques de la NP le seront.

b. Etude DFT de la NP de RuO_2

L'optimisation de géométrie n'engendre pas les mêmes variations de distances entre les atomes pour les octaèdres $RuO_x(H_2O)_y$ de surface (*Figure 136 A*) et pour les octaèdres RuO_2 situés au cœur de la NPs. (*Figure 136 B*)

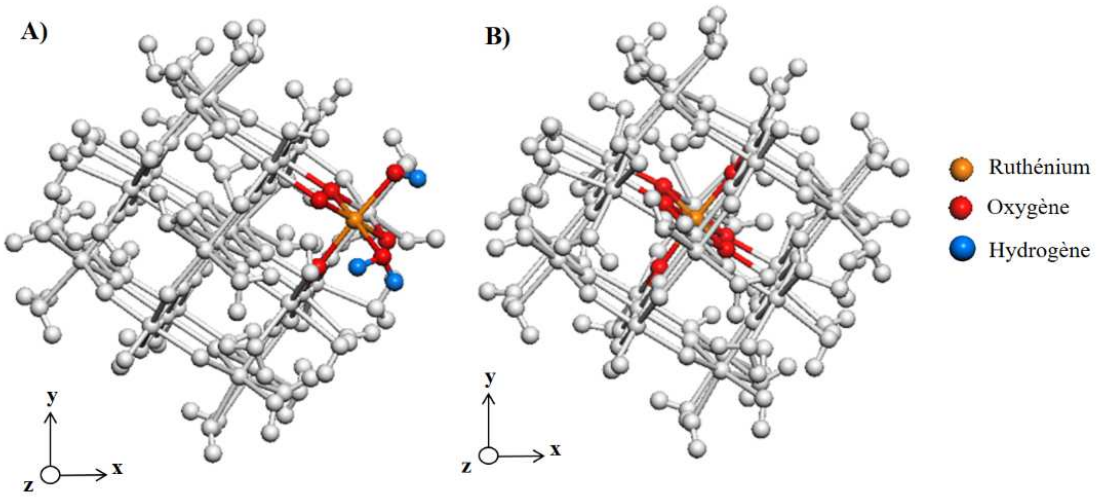


Figure 136 : A) Octaèdre $RuO_x(H_2O)$ de surface ; B) Octaèdre RuO_2 situé au cœur de la NPs.

Il est donc nécessaire de faire des comparaisons structurales distinctes de ces deux types d'octaèdres. Un numéro est attribué à chaque Oxygène afin de faciliter la comparaison. La correspondance est donnée en *Figure 137*.

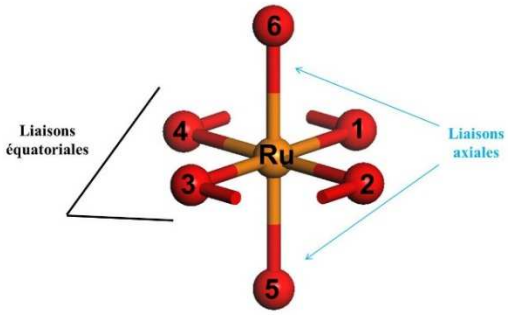


Figure 137 : Numérotation des Oxygènes pour la comparaison des distances.

D'après l'analyse des distances, il apparait que les longueurs de liaison sont plus affectées pour les octaèdres de surface que pour ceux situés au cœur de la NP. (*Tableau 41*) Pour ces derniers, la plus grande variation est associée à une liaison Ru-O équatoriale, de 0,86 % par rapport aux longueurs initiales. Pour la majorité des liaisons, il y a contraction des distances pour cet octaèdre.

Le comportement est très différent pour l'octaèdre de surface. Les variations sont bien plus importantes. On peut noter que la longueur d'une des liaisons Ru-O axiales ($Ru\text{-}O^6$) augmente de 10 % et des changements importants sont aussi visibles concernant les liaisons Ru-O équatoriales avec une augmentation de +7,7 % et deux diminutions de -3,7 % et -5,2 %. Il est intéressant de souligner que les deux élongations de liaisons Ru-O sont associées à des Oxygènes portant un ou deux atomes d'Hydrogène (O^6 et O^2).

Tableau 41 : Longueurs de liaisons Ru-O des octaèdres RuO_6 de surface et de cœur de la NP par rapport aux paramètres avant optimisation de la NPs.

Liaisons (Å)		**Bulk optimisé (Å)**	**Octaèdre de cœur (Å)**	**Déviation par rapport aux longueurs initiales (%)**	**Octaèdre de surface (Å)**	**Déviation par rapport aux longueurs initiales (%)**
Au cœur	**En surface**					
Ru – O^1	Ru – O^1	1,99	1,98	- 0,25	1,91	- 3,72
Ru - O^2	Ru - O^2H_2	1,99	1,97	- 0,86	2,14	+ 7,70
Ru – O^3	Ru – O^3	1,99	1,98	- 0,60	1,88	- 5,23
Ru – O^4	Ru – O^4	1,99	1,99	+ 0,00	1,98	- 0,35
Ru – O^5	Ru – O^5	1,94	1,93	- 0,46	1,94	+ 0,05
Ru – O^6	Ru – O^6 H	1,94	1,95	+ 0,52	2,14	+ 9,99

On observe donc d'importantes modifications structurales induites par la formation de la NP, surtout en surface. Il est intéressant maintenant d'étudier la structure électronique de cette NP de RuO_2 et de la comparer à celle du solide infini précédent.

Les études des structures électroniques montrent d'importantes modifications entre le système infini et le système NP de RuO_2. La densité d'état totale de la NP montre toujours un comportement métallique, il n'y a pas de formation de bande interdite du fait du changement d'échelle bulk→ NP. Les bandes d'énergie sont plus larges dans le cas de la NP, ceci peut être expliqué par l'augmentation du nombre d'atomes non équivalents. Il y a donc une multiplication des niveaux électroniques entrainant une augmentation des largeurs de bande. On peut noter aussi la présence de niveaux électroniques à des énergies plus faibles dans le cas de la NP jusqu'à – 24 eV, contre seulement -19 eV pour le sommet de la dernière bande dans le cas du solide infini. (*Figure 138 A*) Grâce aux DOS partielles, on constate que l'élargissement de la bande comprise entre -6 et -2 eV est principalement dû aux orbitales *d* du Ruthénium. Les bandes supplémentaires entre -11 et -9 eV sont attribuables aux orbitales *s* des Hydrogènes. Il y a aussi une multiplication des bandes plus basses en énergie (entre -23 et –17 eV) qui sont principalement due aux orbitales *s* des Oxygènes et à celles des Hydrogènes. (*Figure 138 B*)

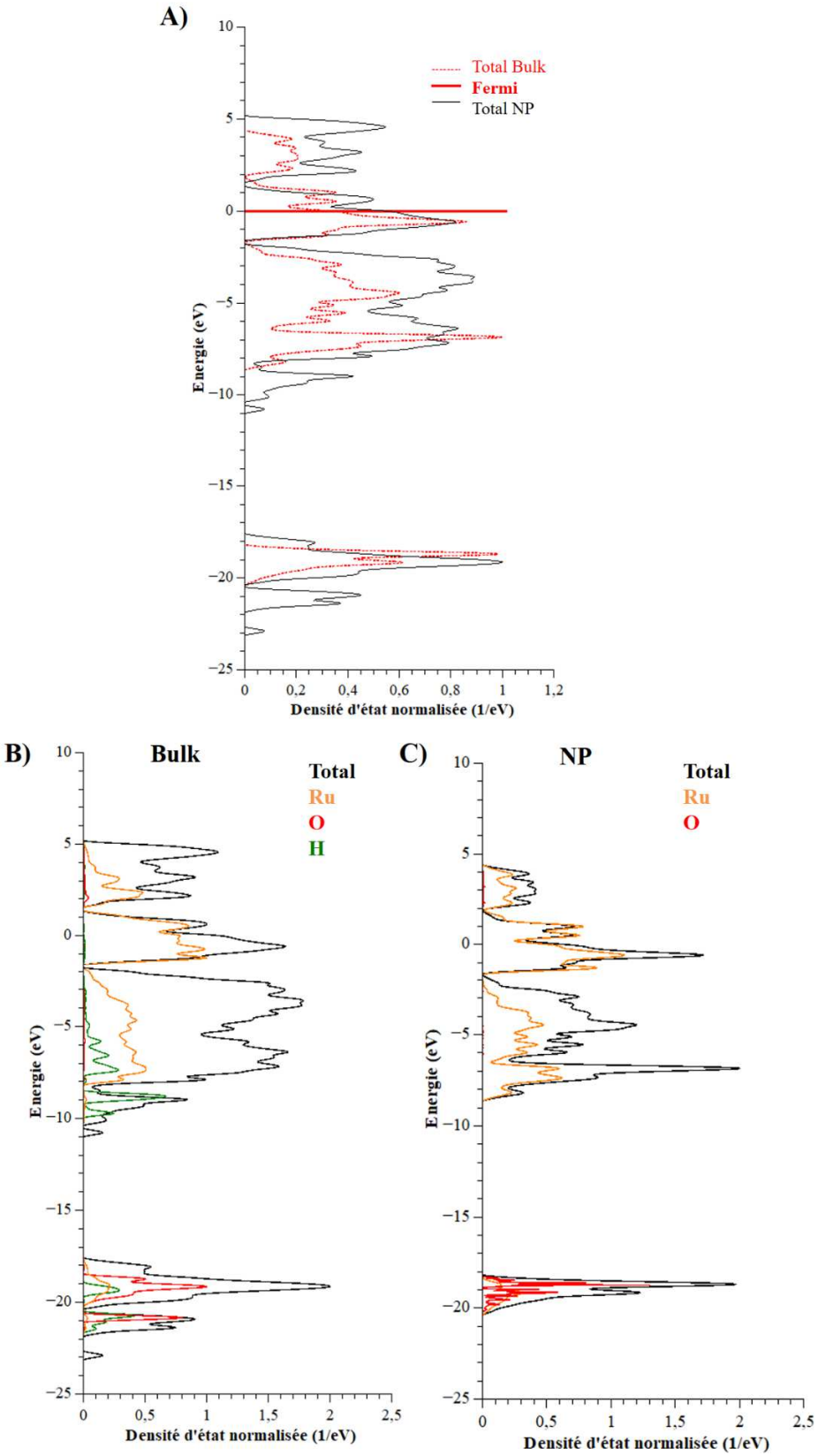


Figure 138 : A) Comparaison entre les DOS calculées de la structure infinie de RuO_2 (trait pointillé) et de la NP $Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}$ (trait plein) B)DOS totale de la NPs de $Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}$ ainsi que les DOS partielles des atomes de Ru, O et H. C) DOS totale et partielle calculées pour RuO_2 bulk.

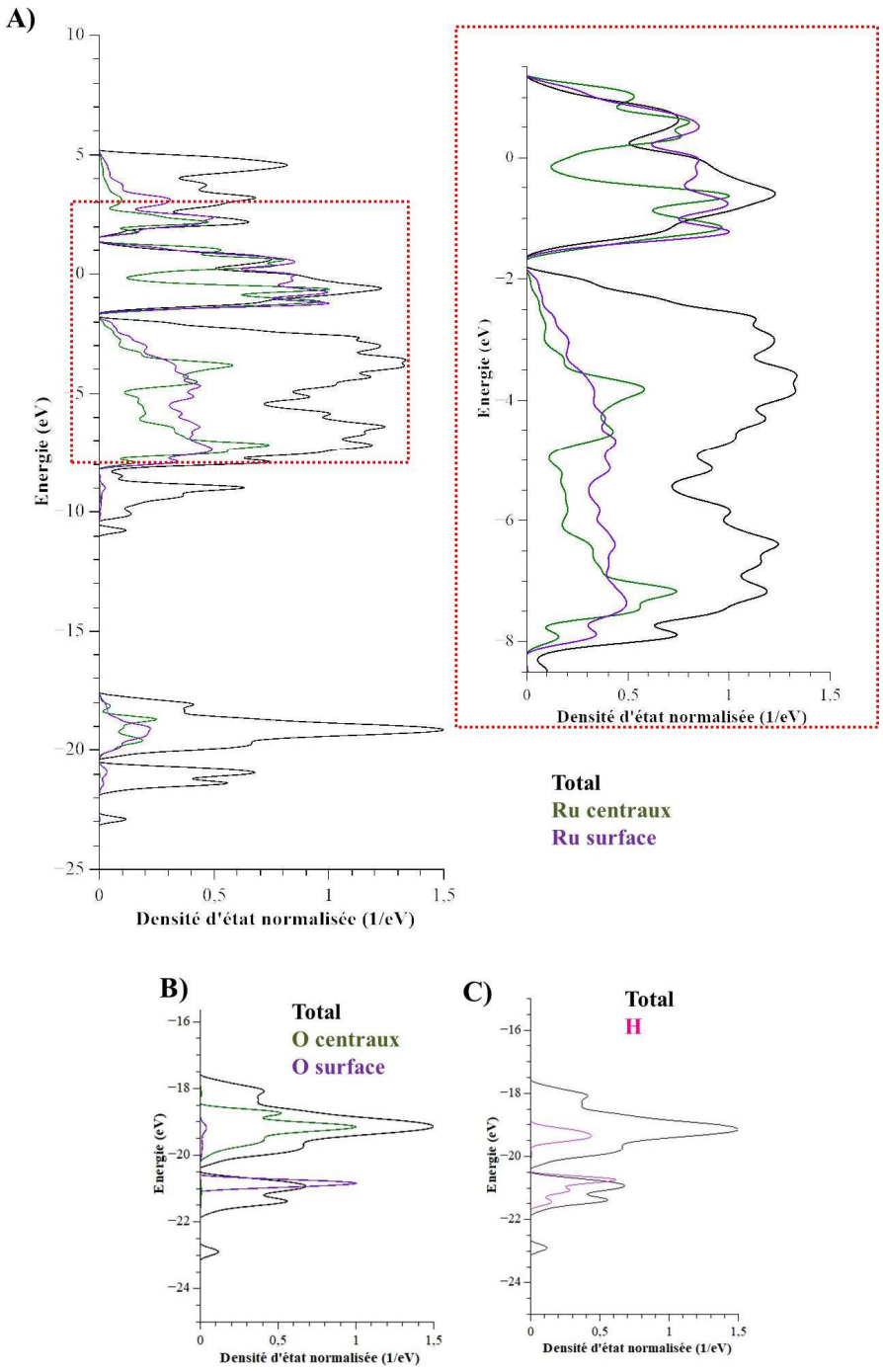


Figure 139 : Structure électronique de la NP RuO_2 : A) DOS partielle du Ru déconvoluée en fonction des Ru présents en surface ou cœur de la NP avec un agrandissement entre -8,5 et 1,5 eV à droite ; B) Agrandissement (entre -15 et -25 eV) des DOS partielles de l'O déconvoluée en fonction des O présents en surface ou cœur de la NP C) Agrandissement (entre -15 et -25 eV) de la DOS partielle de l'H.

En étudiant le détail des DOS partielles par atome, on peut distinguer l'influence sur la DOS totale des atomes placés au cœur de la NP (Ru, O) et ceux présents en surface (Ru, O, OH, H_2O). Pour le Ruthénium, l'élargissement des bandes entre -2 et -3 eV est dû aux Ru de surface. (*Figure 139 A*) De plus, on note l'apparition de bandes supplémentaires dues au Ru de surface entre -1 et 0 eV. La formation de la NP ajoute donc un caractère métallique, par l'ajout de ces

niveaux dans le niveau de Fermi. Par ailleurs, on note aussi que la multiplication des états de basse énergie est attribuable aux orbitales des atomes d'Oxygènes de surface. (*Figure 139 B et C*) C'est donc la création d'une surface qui engendre de telles différences dans la structure électronique du système.

Une fois ce modèle construit et étudié, il est possible de s'en servir comme structure initiale pour le dopage des NPs au Co et au Fe pour tenter de simuler les NPs synthétisées au chapitre 1.

2. Modélisation des nanoparticules RuO_2 dopées au Cobalt et au Fer

Les NPs dopées ont toutes été construites à partir de la NP précédemment simulée : $Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}$, de 1,2 nm. Dans un premier temps, le dopage au Co est étudié et bien détaillé. Par la suite, le dopage au Fe a pu s'appuyer sur les résultats obtenus pour le Co, sa description sera plus succincte. Pour l'ensemble des calculs, le protocole utilisé est le même que celui déterminé au départ (VASP, GGA-PBE, D3-zero-damping, cut-off 400eV).

a. Nanoparticules RuO_2 dopées au Co

Trois taux de dopage de la NP de RuO_2 ont été étudiés avec les deux types de compensation de charge (lacunes d'Oxygène, Hydrogène insterstitiels), quand cela était possible : 4, 8 et 16 $\%_{atomique}$. Pour les dopages à 8 et 16 $\%_{atomique}$ les deux types de compensations de charges sont modélisés : par lacune d'Oxygène et par insertion d'Hydrogène interstitiels. Pour le taux de dopage à 4 % seule la compensation de charge avec des Hydrogènes interstitiels s'est avéré possible. En effet une structure de NP dopée et compensée avec des lacunes d'Oxygène aurait nécessité l'extension de la NP pour palier à la formation d'une demi-lacune d'Oxygène impossible sur le modèle actuel. Ainsi au total cinq modèles de RuO_2 dopé au Co ont été étudiés.

Afin d'expliciter clairement le protocole de calculs, il sera dans un premier temps développé les NPs dopées à 8$\%_{atomique}$ en Cobalt.

i. NPs dopées avec 8$\%_{atomique}$ en Co

Comme lors de l'étude du RuO_2 bulk, la première étape est de déterminer la localisation la plus favorable pour l'insertion du Co dans la NPs construite : $Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}$. Tout comme dans le bulk, la substitution Ru → Co implique un déficit en charge et la création de défauts : lacune en Oxygène ou Hydrogène interstitiel. Comme dans la partie précédente, les deux approches ont été envisagées.

Plusieurs configurations ont été modélisées, puis optimisées par DFT. Les atomes de Co peuvent être placés soit au cœur de la NP soit en surface. Les défauts insérés (lacune ou H interstitiels) peuvent aussi être placés au centre de la NP ou en surface. L'ensemble des combinaisons entre ces différentes possibilités ont été modélisées puis optimisées. Les énergies ont été comparées et seule la structure avec l'énergie la plus basse a été retenue.

La NP dopée à 8 %$_{atomique}$Co avec une lacune en Oxygène a pour formule $Ru_{22}Co_2O_{47}\square(H_2O)_{32}$ et celle avec insertion d'Hydrogène interstitiel, $Ru_{22}Co_2O_{47}H_2(H_2O)_{32}$.

Les résultats de ces calculs, présentés dans le *Tableau 42*, révèlent une très forte déstabilisation des systèmes lorsque le défaut est placé au cœur de la NP. Que ce soit pour les lacunes ou les atomes d'Hydrogène interstitiels, les énergies de ces systèmes sont très supérieures à celles obtenues lorsque les défauts sont en surface de la NP. Ce résultat s'explique très bien par la facilité de relaxation des distances et des angles en surface plus importante qu'au cœur de la NP. En ce qui concerne la position des Co dans la NP, les structures sont plus stables si les deux Co adoptent une position en surface. La configuration d'un Co au cœur et d'un Co en surface relativement instable, donnant en effet une énergie beaucoup plus élevée de 0,63 eV (60,8 kJ/mol) que les deux premières. Cette configuration n'a donc pas été sélectionnée pour modéliser l'insertion d'Hydrogène. D'après la comparaison des énergies la NP la plus stable, est celle avec les deux atomes de Co en surface, avec une localisation préférentielle des défauts (lacunes ou H insterstitiels) également en surface.

Tableau 42 : Energies totales relatives (en eV) des NPs dopées au Cobalt avec des lacunes d'oxygène ($Ru_{22}Co_2O_{47}(H_2O)_{32}$ - 1ère colonne) ou avec des H interstitiels ($Ru_{22}Co_2O_{47}H_2(H_2O)_{32}$ – 2ème colonne) – en vert les configurations les plus stables – en gris les configurations non modélisées.

Position du défaut / Position des Co	Lacune en O		H interstitiel	
	En surface	**Au cœur**	**En surface**	**Au cœur**
2 en surface	0,00	3,53	0,00	1,78
2 au cœur	0,63	2,46	0,60	2,13
1 en surface 1 au cœur	1,26	2,96		

Une fois l'emplacement des atomes de Co en surface identifié comme favorable, une petite étude a été faite pour déterminer le positionnement relatif des deux atomes de Cobalt le plus favorable à la surface de NP. Cette étude est similaire à celle menée pour la position des Co au sein du bulk. Les deux atomes de Co ont été placés selon les différentes directions [100], [010], [001] et [111], uniquement dans le cas du système avec les lacunes d'Oxygène. Les systèmes ont été optimisés et leurs énergies comparées. Seule la plus stable des configurations et a servi de base pour la construction des systèmes où les charges sont compensées par insertion d'Hydrogène interstitiels. (*Tableau 43*)

Tableau 43 : Energies totales relatives des modèles $Ru_{22}Co_2O_{47}(H_2O)_{32}$ en fonction des positions des deux atomes de Co en surface de la NP.

Position des Co	**[100]**	**[010]**	**[001]**	**[111]**
ΔE (eV)	0,68	1,17	1,87	0,000

Par la comparaison des énergies, le modèle le plus stable est celui où les Co sont placés selon la direction [111], diamétralement opposés en surface de la NP. Il est remarquable que ce résultat soit similaire à celui trouvé pour le solide infini qui privilégiait également une substitution selon de l'axe [111].

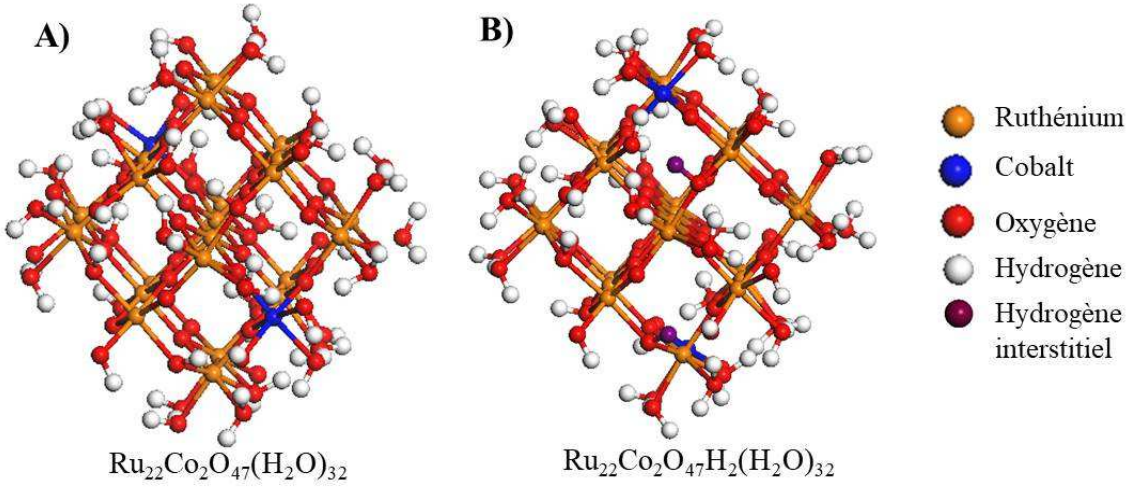


Figure 140 : Modèles des NPs de RuO_2 dopées au Co optimisés; A) compensés avec les lacunes d'Oxygènes $Ru_{22}Co_2O_{47}(H_2O)_{32}$; B) compensés avec les Hydrogènes interstitiels (représentés en violet) $Ru_{22}Co_2O_{47}H_2(H_2O)_{32}$.

L'étude des longueurs de liaisons révèle que dans le cas des NPs, les différences structurales par rapport au bulk sont surtout dues à la présence d'une surface plutôt qu'à la substitution du Ruthénium par du Cobalt. Les différences de longueurs de liaisons entre les octaèdres de Ruthénium et ceux de Cobalt sont faibles. (*Tableau 44*) Les longueurs de liaisons avec les Oxygènes n°2 et n°6 augmentent du fait de la présence des Hydrogènes de surface, comme il a été montré pour les NPs de RuO_2 (en III. 1.). Cependant, cette augmentation est moins grande dans le cas des Co de surface que dans le cas des Ru de surface. On peut conclure que les modifications structurales engendrées par la formation de la NP sont bien plus importantes que celles produites pas de l'insertion du Co dans la structure.

Tableau 44 : Longueurs des liaisons M-O pour les octaèdres de surface (Ru et Co) pour les deux types de NPs et leur déviation par rapport aux longueurs de l'octaèdre de cœur de la NP

Liaisons	**Octaèdre de cœur (RuO_6)**	**Octaèdre de surface (RuO_6)**		**Octaèdre de surface de (CoO_6) $Ru_{22}Co_2O_{47}\square(H_2O)_{32}$**		**Octaèdre de surface de (CoO_6) $Ru_{22}Co_2O_{48}H_2(H_2O)_{32}$**	
	(Å)	*l* (Å)	Δ (%)	*l* (Å)	Δ (%)	*l* (Å)	Δ (%)
M – O^1	1,98	1,91	-3,54	1,88	-5,05	1,89	-4,55
M - O^2H_2	1,97	2,14	8,63	1,96	-0,51	2,03	3,05
M – O^3	1,98	1,88	-5,05	1,87	-5,56	1,82	-8,08
M – O^4	1,99	1,98	-0,50	1,95	-2,01	1,95	-2,01
M – O^5	1,93	1,94	0,52	1,9	-1,55	1,85	-4,15
M – O^6H	1,95	2,14	9,74	2,05	5,13	2,04	4,62

Les énergies de formation de ces deux structures de NP dopées par rapport à la formation des deux oxydes stables de Ruthénium (RuO_2) et de Cobalt (Co_3O_4) ont été calculées pour les deux types de compensation de charge.

Dans le cas de la substitution de deux atomes de Cobalt et de l'insertion de lacune d'Oxygène pour compenser les charges, l'équation suivante a été utilisée et l'énergie de formation exprimée comme suit :

$$Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32} + \frac{2}{3}\ Co_3O_4 + \frac{1}{6}O_2 \longrightarrow Ru_{24}Co_2\ O_{47}\square(H_2O)_{32} + 2RuO_2 \quad \text{(Eq. 34)}$$

$$\Delta Gform = E^{Bulk}_{Ru_{24}Co_2\ O_{47}\square(H_2O)_{32}} + 2E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}} - \frac{2}{3}E^{Bulk}_{Co_3O_4} - \frac{1}{6}E^{Bulk}_{O_2} \quad \text{(Eq. 35)}$$

Dans le cas de la substitution de deux atomes de Cobalt et de l'insertion d'Hydrogène interstitiel pour compenser les charges, l'équation suivante a été utilisée et l'énergie de formation exprimée comme suit :

$$Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32} + \frac{2}{3}\ Co_3O_4 + \frac{2}{3}O_2 + H_2 \longrightarrow Ru_{24}Co_2O_{47}H_2\,(H_2O)_{32} + 2RuO_2 \quad \text{(Eq. 36)}$$

$$\Delta Gform = E^{Bulk}_{Ru_{24}Co_2\ O_{47}\square(H_2O)_{32}} + 2E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}} - \frac{2}{3}E^{Bulk}_{Co_3O_4} - \frac{2}{3}E^{Bulk}_{O_2} - E^{Bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 37)}$$

Tableau 45 : Energie de formation de structure (ΔG_{forme}) et stabilisation énergétique moyenne par Co ($E_{diff/Co}$) pour des NPs dopées à 8%$_{atomique}$ au Co. En eV.

Formule brute	**Formule explicite**	**ΔG_{form}**	**$E_{diff/Co}$**
$Ru_{22}Co_2O_{47}\,\square(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Co_{0,08}O_{1,96}\bullet 1,3H_2O$	-29,5	-14,6
$Ru_{22}Co_2O_{47}H_2(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Co_{0,08}O_2H_{0,08}\bullet 1,3H_2O$	-31,4	-15,7

Ces énergies montrent que le dopage est thermodynamiquement favorisé dans les deux cas. Les deux types de compensations de charges sont possibles, l'insertion d'Hydrogène interstitiels est toutefois légèrement favorisée par rapport à l'insertion d'une lacune. En comparant les valeurs de $E_{diff/Co}$ on constate que la stabilisation par Co substitué est légèrement plus importante dans le cas de l'insertion des Hydrogènes interstitiels que dans le cas d'une lacune d'Oxygène sur les deux premiers atomes de Co. De même dans les modèles bulk dopés à 2 %$_{atomique}$ $E_{diff/Co}$, l'énergie de stabilisation moyenne par atome de Co, était -11,5 eV pour l'insertion d'une lacune d'Oxygène et de -13,6 eV pour l'insertion d'Hydrogène interstitiels. La substitution du premier Co est plus stabilisante dans le cas d'un solide infini que dans celui d'une NP. Une observation qui s'explique par le caractère métastable des NPs, surtout de si petite taille.

Les DOS de ces deux structures ont été calculées (*Figure 141*). Les deux types de NPs sont métalliques. Dans les deux cas, le niveau de Fermi est constitué des orbitales *d* des Co, et des Ru ainsi que des orbitales *p* de l'O. Les types d'orbitales ne sont pas représentés sur la figure ci-dessous mais peuvent être déduites à partir des analyses des modèles bulk faites précédemment. Les deux DOS sont similaires, exceptés pour les niveaux compris entre 2 et 5/6 eV avec quelques changements dus à l'insertion des deux Hydrogène interstitiels. Dans le cas de la compensation de charge par des lacunes d'Oxygène, la bande de plus haute énergie est à 5 eV, dans le cas de la compensation par insertion d'Hydrogènes interstitiels elle est à 6 eV. Dans ce dernier cas, la bande comprise entre 4 et 6 eV est donc plus large. L'insertion d'Hydrogène interstitiel induit donc plus de modification de la structure électronique par rapport à celle de la NP de RuO_2 non dopée que l'insertion de lacune d'Oxygène. (*Figure* 141 *C*). Dans les deux cas, les atomes de Co ont la même structure électronique que les atomes de Ru hôtes, ainsi il est possible d'en déduire que le Co a bien substitué électroniquement les atomes de Ru.

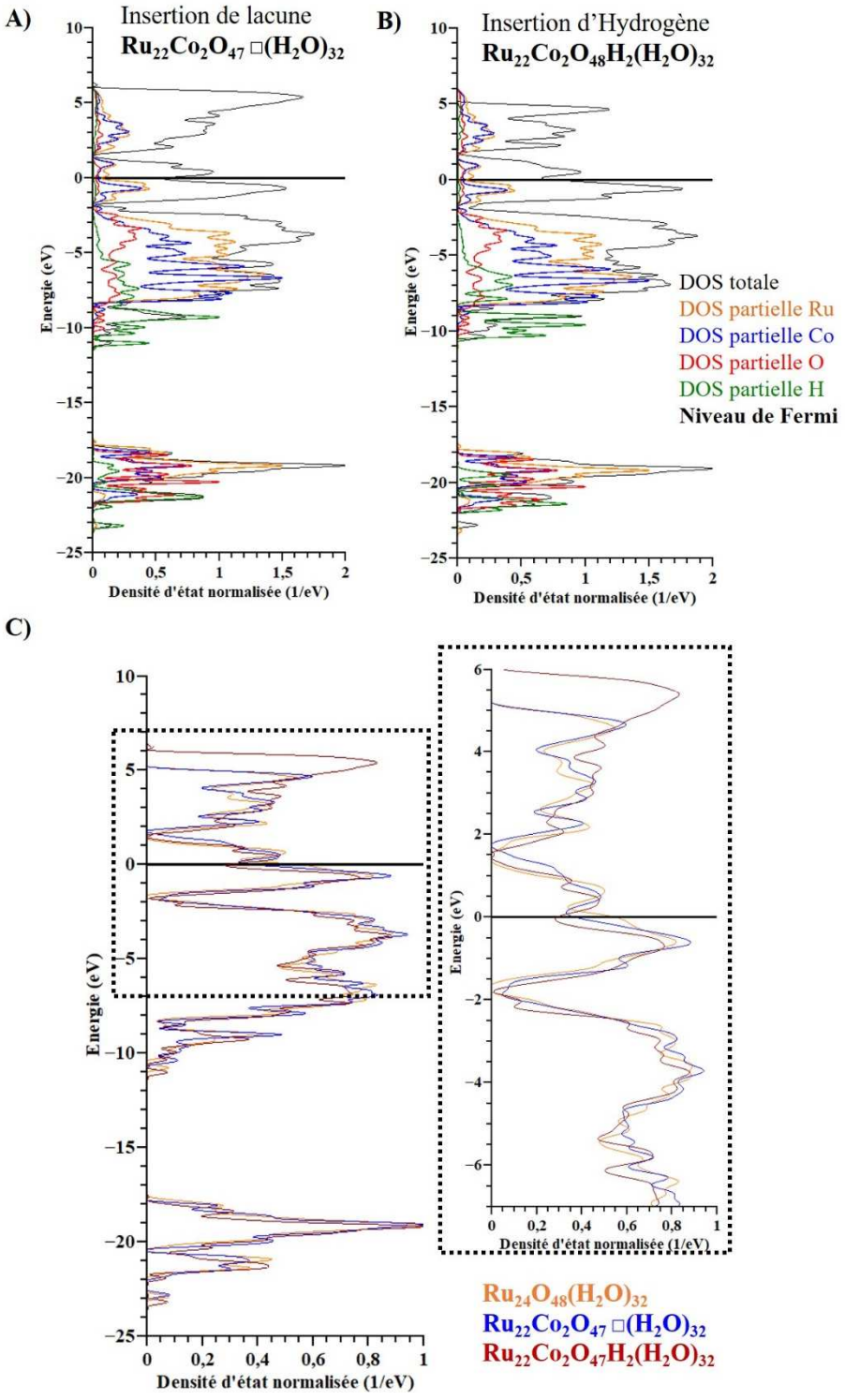


Figure 141 : DOS totales et DOS partielles les modèles de NPs dopées au Co à 8%$_{atomique}$ A) avec insertion de lacune $Ru_{22}Co_2O_{47}$ □$(H_2O)_{32}$ B) avec insertion d'Hydrogène interstitiels $Ru_{22}Co_2O_{47}H_2(H_2O)_{32}$ C) Comparaison des DOS totales des NPs non dopées et dopées au Co à 8 %$_{atomique.}$

En résumé, les NPs de RuO_2 dopées au Cobalt à 8 %$_{atomique}$ ont été modélisées avec les deux types de compensation de charges : la formation de lacune en Oxygène et l'insertion d'Hydrogènes interstitiels. La formation de ces deux systèmes est thermodynamiquement

favorisée. La substitution de Co dans la structure ne change pas le caractère métallique des NPs de RuO_2.

Dans le but d'étudier l'impact de dopages plus élevés sur la stabilité de la NP, deux autres taux de dopage ont été étudiés à 4 et 16 $\%_{atomique}$.

ii. Etude du dopage à 4 et 16 $\%_{atomique}$Co

Pour des raisons pratiques d'équilibre de charges, la NP dopée à 4 % n'a pu être construite que pour la compensation de charge avec les Hydrogènes interstitiels. Concernant le taux de 16 $\%_{atomique,}$ les deux types de compensation de charges ont été développés. (*Figure 142*)

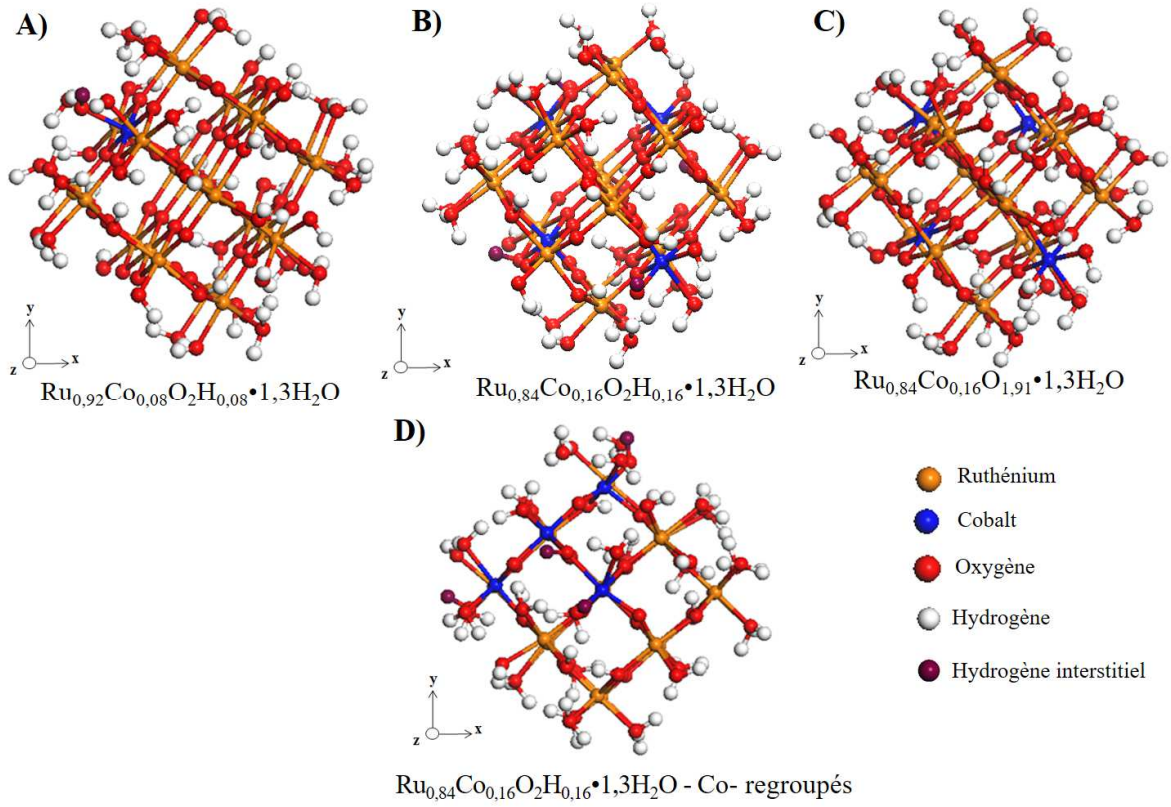


Figure 142 : Représentation des modèles A) $Ru_{23}CoO_{48}H(H_2O)_{32}$ (4 $\%_{atomique}$) ; B) $Ru_{20}Co_4O_{48}H_4(H_2O)_{32}$ (16 $\%_{atomique}$) ; C)$Ru_{20}Co_4O_{46}\square_4(H_2O)_{32}$ (16 $\%_{atomique}$) ; D) $Ru_{20}Co_4O_{48}H_4(H_2O)_{32}$ (16 $\%_{atomique}$) avec les atomes en surface regroupé

Pour le dopage à 16 %, les quatre atomes de Cobalt de surface ont été placés de façon diamétralement opposée à la surface de la NP en suivant les conclusions des études précédentes, celles-ci ont montré dans le bulk ou dans la NP que l'ajout de deux Co est privilégié selon la direction [111] en étant éloignés l'un de l'autre. Un test a cependant été réalisé afin de montrer l'effet d'un regroupement de quatre atomes de Cobalt en surface. Ce test a seulement été réalisé avec l'ajout d'Hydrogène interstitiels comme compensation de charge. (*Figure 142 D*)

Les énergies de formation de ces NPs sont calculées à partir des équations de réactions suivantes. (*Tableau 46*)

Pour un dopage à 4 %Co :

$$Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32} + \frac{1}{3}\,Co_3O_4 + \frac{1}{3}\,O_2 + \frac{1}{2}\,H_2 \longrightarrow Ru_{23}CoO_{48}H(H_2O)_{32} + RuO_2 \quad \text{(Eq. 38)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{23}CoO_{48}H(H_2O)_{32}} + E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}} - \frac{1}{3}E^{Bulk}_{Co_3O_4} - \frac{1}{3}E^{Bulk}_{O2} - \frac{1}{2}E^{Bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 39)}$$

Pour un dopage à 16 %Co :

$$Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32} + \frac{4}{3}\,Co_3O_4 + \frac{4}{3}\,O_2 + 2H_2 \longrightarrow Ru_{20}Co_4O_{48}H_4(H_2O)_{32} + 4RuO_2 \quad \text{(Eq. 40)}$$

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{20}Co_4O_{48}H_4(H_2O)_{32}} + 4E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}} - \frac{4}{3}E^{Bulk}_{Co_3O_4} - \frac{4}{3}E^{Bulk}_{O2} - 2E^{Bulk}_{H_2} \quad \text{(Eq. 41)}$$

Tableau 46 : Energies de formation totales et énergie différentielle moyenne de stabilisation par atome substitué des NPs de Co à plusieurs pourcentage atomique (en eV)

Pourcentage atomique de dopant	**Formule explicite**	**Formule brute**	**ΔG_{form}**	**$E_{diff/Co}$**
4%	$Ru_{23}CoO_{48}H(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Co_{0,08}O_2H_{0,08}\bullet 1,3H_2O$	-15,5	-15,5
8%	$Ru_{22}Co_2O_{47}\square(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Co_{0,08}O_{1,96}\bullet 1,3H_2O$	-29,5	-14,8
	$Ru_{22}Co_2O_{48}H_2(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Co_{0,08}O_2H_{0,08}\bullet 1,3H_2O$	-31,4	-15,9
16%	$Ru_{20}Co_4O_{46}\square 4(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,84}Co_{0,16}O_{1,91}\bullet 1,3H_2O$	-53,4	-12,0
	$Ru_{20}Co_4O_{48}H_4(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,84}Co_{0,16}O_2H_{0,16}\bullet 1,3H_2O$	-58,4	-13,5
	$Ru_{20}Co_4O_{48}H_4(H_2O)_{32}$ Co- regroupés	$Ru_{0,84}Co_{0,16}O_2H_{0,16}\bullet 1,3H_2O$ Co- regroupés	-59,8	-14,2

Ces énergies de formation mettent en évidence que la substitution des atomes de Ru par des atomes de Co est théoriquement possible au moins jusqu'à 16 $\%_{atomique}$ à 0 K. (*Tableau 46*). On constate une légère préférence pour l'insertion d'Hydrogène par rapport à l'insertion de lacune d'Oxygène pour la compensation de charge. Par ailleurs la répartition des Co à la surface de la NP dopée à 16 $\%_{atomique}$ montre une minimum d'énergie lorsque les Co sont regroupés à la surface des NPs. La différence d'énergie avec la configuration où les atomes dopant sont les plus espacés (*Figure* 142 *C*) les uns des autres est de -1,4 eV. Les valeurs de $E_{diff/Co}$ semblent montrer que plus il y d'atomes de Cobalt substitués moins ils sont stabilisants pour la structure de RuO_2, et ce pour les deux types de compensation de charges. Cependant cet effet est peu marqué. Il serait intéressant d'augmenter encore le nombre de Co dans cette NP, afin de déterminer si un optimum existe ou une limite théorique de dopage au cobalt pour un NP de cette taille.

En conclusion, la substitution des atomes de Ru par des atomes de Co est thermodynamiquement favorisée même dans une NP ne contenant que 24 atomes métalliques. Le dopage semble possible théoriquement jusqu'à 16 $\%_{atomique}$, taux qui néanmoins n'a pas été atteint expérimentalement. D'un point de vue de la structure électronique, le dopage ne modifie pas le caractère métallique de RuO_2. D'un point du vue structure locale, les atomes de Co se localisent préférentiellement en surface de la NPs, les défauts - lacunes ou les Hydrogènes interstitiels - se localisent aussi en surface à proximité des atomes de Co. L'insertion de deux atomes de Co se fait préférentiellement selon la direction [111], diamétralement opposé, comme observé au sein des systèmes bulk. (voir II.2.c.) En revanche pour le système avec un nombre croissant d'atome dopant, une configuration stable identifiée est celle où les Co sont regroupés en surface de la NP. Cette observation a été faite sur une NP dopée à 16 $\%_{atomique}$ et nécessiterait une étude plus systématique en fonction du taux de Co dopé.

Toujours dans le but d'expliquer la structure atomique des NPs synthétisées dans le chapitre 1, le dopage au Fer a aussi été étudié au sein du modèle des NPs.

b. Nanoparticules RuO_2 dopées au Fer

Afin de construire les NPs dopées au Fe, les résultats précédents concernant les NPs de Co sont repris en remplaçant les atomes de Co par des atomes de Fe. Les atomes de Fe sont donc positionnés en surface selon la direction [111] et les défauts (lacune et H interstitiels) sont aussi localisés en surface de la NP. Ainsi deux structures ont été modélisées différentes $Ru_{22}Fe_2O_{47}(H_2O)_{32}$ et $Ru_{22}Fe_2O_{48}H_2(H_2O)_{32}$ pour un dopage de 8 $\%_{atomique}$.

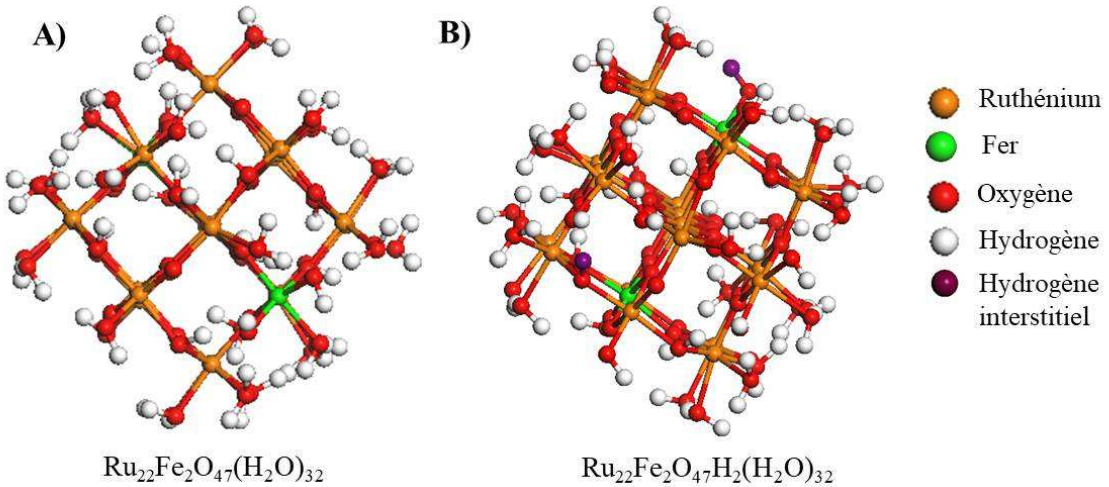


Figure 143 : Modèles structuraux des NPs de RuO_2 dopées au Fe à 8 $\%_{atomique}$; A) avec les lacunes d'Oxygènes $Ru_{22}Fe_2O_{47}\square(H_2O)_{32}$; B) avec les Hydrogènes interstitiels (représentés en en violet) $Ru_{22}Fe_2O_{48}H_2(H_2O)_{32}$.

L'analyse des longueurs de liaisons dans les octaèdres de FeO_6 dans les NPs donne les mêmes conclusions qu'avec Cobalt. (*Tableau 47*) Ces octaèdres sont similaires à ceux de Ru, la principale source des modifications structurales réside dans les effets de surface de la NPs..

Tableau 47 : Longueurs de liaisons M-O pour les octaèdres de surface (Ru et Co) pour les deux types de NPs et déviation de ces longueurs par rapport au octaèdre de cœur (1ère colonne)

Liaisons	**Octaèdre de cœur (RuO_6)**	**Octaèdre de surface (RuO_6)**		**Octaèdre de surface de (FeO_6) $Ru_{22}Fe_2O_{47}\square(H_2O)_{32}$**		**Octaèdre de surface de (FeO_6) $Ru_{22}Fe_2O_{48}H_2(H_2O)_{32}$**	
	(Å)	*l* (Å)	Δ (%)	l (Å)	Δ (%)	*l* (Å)	Δ (%)
M – O^1	1,98	1,91	-3,54	1,96	-1,01	1,82	-8,08
M - O^2H_2	1,97	2,14	8,63	1,99	1,02	1,99	1,02
M – O^3	1,98	1,88	-5,05	1,87	-5,56	1,86	-6,06
M – O^4	1,99	1,98	-0,50	1,96	-1,51	1,82	-8,54
M – O^5	1,93	1,94	0,52	1,86	-3,63	1,84	-4,66
M – O^6H	1,95	2,14	9,74	2,09	7,18	1,99	2,05

Les structures électroniques sont similaires pour les deux types de compensation de charges. (*Figure 144*) Les densités d'état du Fe et du Ru sont superposables, ce qui indique une substitution électronique des atomes de Ruthénium par les atomes de Fer. Les deux structures ont un comportement métallique. On remarque une augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi dans le cas de la compensation de charge par ajout d'Hydrogène interstitiels.

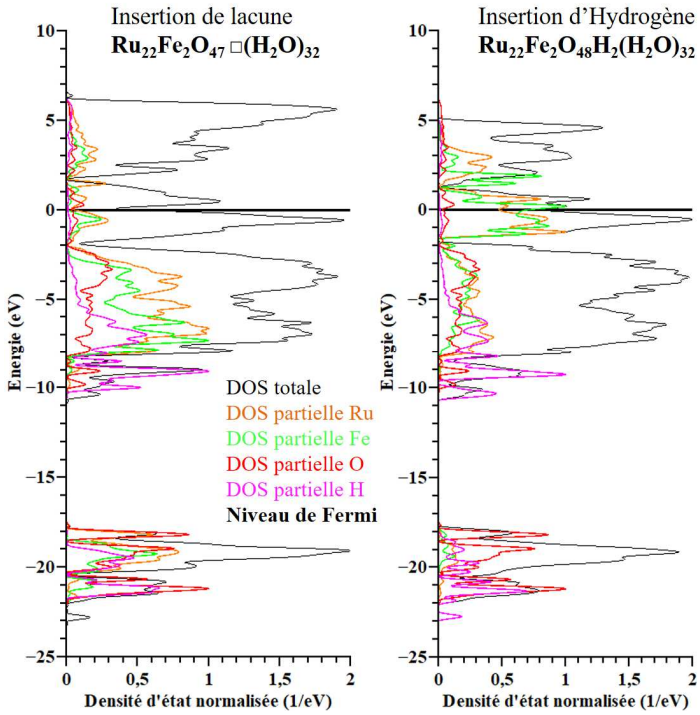


Figure 144 : DOS totales et DOS partielles les modèles de NPs dopées au Fe à 8%$_{atomique}$ A) avec insertion de lacune $Ru_{22}Fe_2O_{47}\square(H_2O)_{32}$ B) avec insertion d'Hydrogène $Ru_{22}Fe_2O_{47}H_2(H_2O)_{32}$

Comme dans le cas du dopage au Co, nous avons aussi réalisé un dopage à 4%$_{atomique}$ Fe, $Ru_{23}FeO_{47}H(H_2O)_{32}$. (*Figure 145*). Ce nouveau modèle a été optimisé et les résultats sont comparés au dopae à 8 %$_{atomique}$. L'augmentation du taux de dopage en Fer dans la NP ne fait que très peu varier la structure électronique. (*Figure 146*) On constate quelques bandes supplémentaires dans le cas du dopage à 8 % notamment autour du niveau de Fermi à 0,25 eV. Ce niveau est attribué aux orbitales *d* du Fer d'après la *Figure 144*. L'insertion d'Hydrogène supplémentaire dans la structure peut entrainer une réduction partielle des métaux, ce qui permet d'expliquer en partie l'exaltation de la contribution métallique dans ce DOS. (*Figure 144 B*)

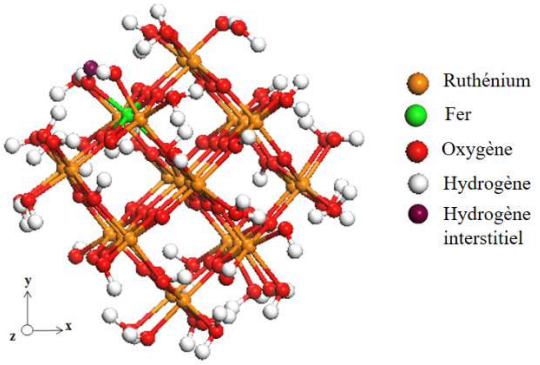


Figure 145: Représentation du modèle de NP dopé à 4%$_{atomique}$Fe

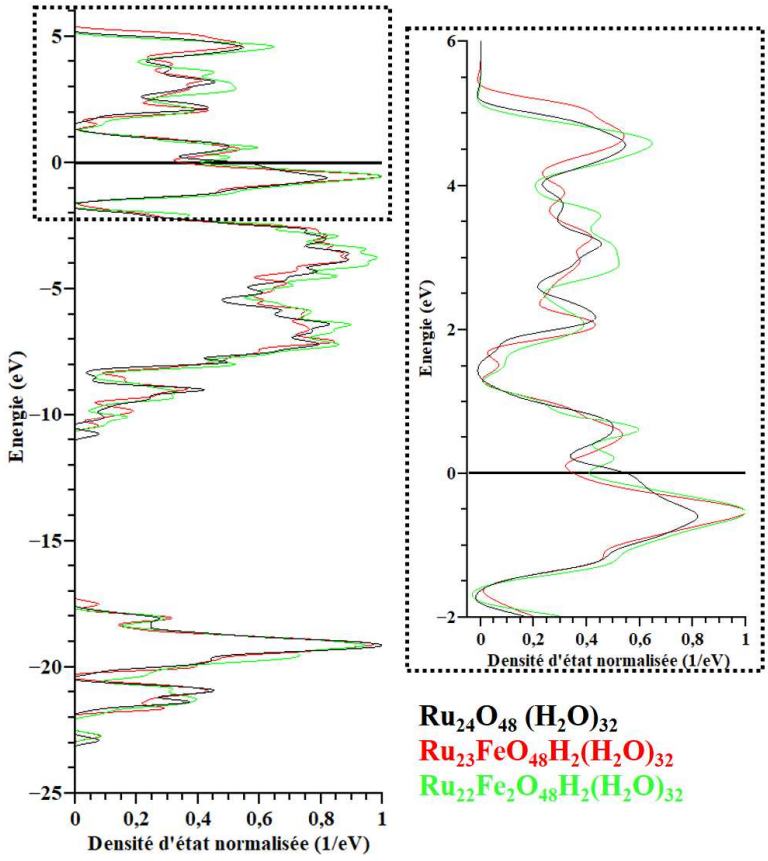


Figure 146 : Comparaison des DOS de la NP de RuO_2 non dopée avec la NP dopée à 4 et 8 %$_{atomique}$Fe.

Les énergies de formation de ces trois NP dopées ont été calculées selon les équations suivantes.

Pour $Ru_{23}FeO_{47}H(H_2O)_{32}$:

(Eq. 42)

$$Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32} + \frac{1}{2}Fe_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}H_2 \longrightarrow Ru_{23}FeO_{48}H(H_2O)_{32} + RuO_2$$

(Eq. 43)

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{23}FeO_{48}H(H_2O)_{32}} + E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}} - \frac{1}{2}E^{Bulk}_{Fe_2O_3} - \frac{1}{4}E^{Bulk}_{O2} - \frac{1}{2}E^{Bulk}_{H_2}$$

Pour $Ru_{22}Fe_2O_{47}H_2(H_2O)_{32}$:

(Eq. 44)

$$Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32} + Fe_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 + H_2 \longrightarrow Ru_{22}Fe_2O_{48}H_2(H_2O)_{32} + 2RuO_2$$

(Eq. 45)

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{22}Fe_2O_{48}H_2(H_2O)_{32}} + 2E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}} - E^{Bulk}_{Fe_2O_3} - \frac{1}{2}E^{Bulk}_{O2} - E^{Bulk}_{H_2}$$

$Ru_{22}Fe_2O_{47}\square(H_2O)_{32}$:

(Eq. 46)

$$Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32} + Fe_2O_3 \longrightarrow Ru_{22}Fe_2O_{47}\square(H_2O)_{32} + 2RuO_2$$

(Eq. 47)

$$\Delta G_{form} = E^{Bulk}_{Ru_{22}Fe_2O_{47}\square(H_2O)_{32}} + 2E^{Bulk}_{RuO_2} - E^{Bulk}_{Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}} - E^{Bulk}_{Fe_2O_3}$$

Les énergies de formations de ces structures montrent que l'ensemble des réactions est thermodynamiquement favorisé. Le taux de dopage à 8 $\%_{atomique}$ est plus favorisé que celui à 4% $_{atomique}$ pour la compensation de charge par insertion d'Hydrogène interstitiels. D'après les comparaison des $E_{diff/Fe}$ la stabilisation entrainée par l'ajout du 2ème Fer est plus importante que pour l'insertion du 1er (-16,2 *vs* -15,5 eV) . Il serait intéressant d'étudier des cas de dopage plus importants à 16 $\%_{atomique}$ et plus.

Tableau 48 : Energies relatives totales de formation des NPs dopées au Fer et énergie différentielle moyenne de stabilisation par atome substitué dans les NP dopées au Fer (en eV)

Pourcentage atomique de dopant	**Formule explicite**	**Formule brute**	**ΔG_{form}**	**$E_{diff/Fe}$**
4%	$Ru_{23}FeO_{47}H(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Fe_{0,08}O_2H_{0,08}\bullet 1,3H_2O$	-15,5	-15,5
8%	$Ru_{22}Fe_2O_{47}H_2(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Fe_{0,08}O_2H_{0,08}\bullet 1,3H_2O$	-32,3	-16,2
	$Ru_{22}Fe_2O_{47}\square(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Fe_{0,08}O_{1,96}\bullet 1,3H_2O$	-30,2	-14,7

L'étude du dopage au Fer de la NP de RuO_2 suggère qu'il est thermodynamiquement possible et favorisé jusqu'à au moins 8 $\%_{atomique}$. On note que pour un taux de dopage (4%) et un type de compensation de charge (H interstitiels) équivalents, la stabilisation énergétique par atome de Fer substitué est équivalente. $E_{diff/Fe}$ est en moyenne de -15,5 eV par atome de Fer pour 4 premiers atomes de substitués dans le bulk, et elle est de -15,5 eV pour l'atome de Fer

permettant d'atteindre un dopage de 4 $\%_{atomique}$ dans la NP de RuO_2 dopée au Fer. Cette substitution se fait de manière structurale et électronique. Le Fer substitue le Ruthénium en surface de la NP et garde une coordinance octaédrique. Cet octaèdre est cependant plus contracté que dans le cas du Ruthénium. L'introduction de 8 $\%_{atomique}$ de Fer permet la formation d'un niveau supplémentaire au niveau de Fermi, qui pourrait potentiellement changer la réactivité du matériau. En ce qui concerne la distinction entre les deux types de compensation de charge, il est difficile d'identifier de type de compensation favorisée. Au vu des résultats à 8% de dopage en Fer, on peut supposer que la compensation par hydrogènes interstitiels soit favorisée par rapport aux lacunes de façon similaire au dopage Co.

c. Comparaison du dopage au Cobalt et au Fer

Les calculs DFT suggèrent que les deux dopages, au Cobalt et au Fer, sont thermodynamiquement favorisés à 0 K et possibles avec une compensation de charge par des lacunes d'Oxygène ou des Hydrogènes interstitiels, légèrement favorisée. Il est intéressant de comparer ces deux dopages d'un point structural, électronique et énergétique.

D'un point de vue structural, les éléments dopants (Co, Fe) se placent dans la NP de la même manière, *i.e.* en surface et diamétralement opposé dans le cas de l'insertion de deux atomes. Une étude du regroupement de 4 atomes de Co en surface de la NP montre que la NP serait également une structure stable. Ce résultat appelle une étude plus approfondie concernant la possibilité du « clustering » du dopant en surface des NPs, notamment dans le cas du Fer, et l'existence d'un taux « limite » de dopage lorsque celui-ci augmente.

D'un point de vue électronique, les DOS calculés sont similaires quel que soit l'atome dopant. On en déduit que les propriétés électroniques seront similaires, avec toujours un caractère métallique. (*Figure 147*)

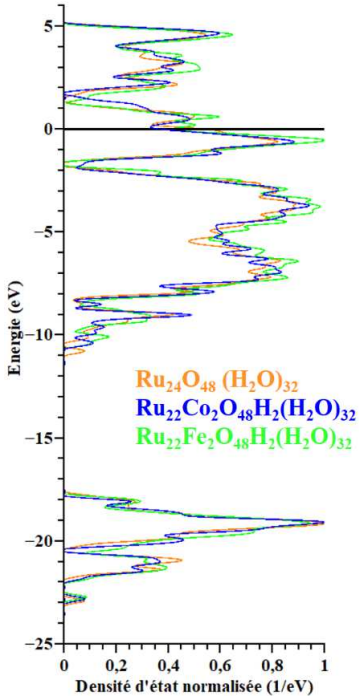


Figure 147 : Comparaison des DOS pour les NPs non dopées, dopées au Co ou Fe à 8 %$_{atomique}$ avec l'insertion d'Hydrogène interstitiels.

D'un point de vue énergétique (*Tableau 49*) les dopages au Fe et au Co suivent la même tendance. Aux taux de dopage étudiés, la thermodynamique semble favoriser le dopage de la NP RuO_2 et non la démixtion en deux phases oxydes distinctes. De plus, on constate que pour les deux types de dopants, l'insertion d'Hydrogène est légèrement favorisée par rapport aux lacunes d'Oxygène, en terme de compensation des charges. En comparant le dopage au Fer et au Co dans les NPs pour les dopages à 8 %$_{atomique}$, on constate que le dopage de NP au Fer est plus favorable qu'au Co à 0 K. La différence d'énergie formation est de 1,1 eV, ce qui correspond à 105,6 kJ.mol^{-1}, ce qui permet d'apporter une explication sur les résultats observés en chapitre 1. Expérimentalement il a été observé que le dopage au Fer se faisait bien plus facilement quel que soit le type de synthèse que le dopage au Cobalt.

Tableau 49 : Energies de formation des NPs dopées au Co (bleu) et au Fe (vert). (Les couleurs sont seulement des aides de lectures) en eV.

Pourcentage atomique de dopant	**Formule explicite**	**Formule brute**	**ΔG_{form}**
4%	$Ru_{23}CoO_{48}H(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Co_{0,08}O_2H_{0,08}$•1,3$H_2O$	-15,5
	$Ru_{23}FeO_{48}H(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Fe_{0,08}O_2H_{0,08}$•1,3$H_2O$	-15,5
8%	$Ru_{22}Co_2O_{48}H_2(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Co_{0,08}O_2H_{0,08}$•1,3$H_2O$	-31,4
	$Ru_{22}Fe_2O_{48}H_2(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Fe_{0,08}O_2H_{0,08}$•1,3$H_2O$	-32,3
	$Ru_{22}Co_2O_{47}\,\square(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Co_{0,08}O_{1,96}$•1,3$H_2O$	-29,5
	$Ru_{22}Fe_2O_{47}\,\square(H_2O)_{32}$	$Ru_{0,92}Fe_{0,08}O_{1,96}$•1,3$H_2O$	-30,2

On peut souligner que pour mener ces calculs thermodynamiques, nous avons l'hypothèse que si le dopage ne se faisait pas il y avait formation des oxydes distincts. Cependant comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, les atomes de Co et de Fe peuvent aussi former des oxy-hydroxydes (CoOOH et FeOOH). Dans ce cas-là les calculs thermodynamiques seraient différents. Ils ont donc été réalisés et les résultats sont présentés en Annexe 7. Les modèles bulks dopés ne sont pas thermodynamiquement favorisés au profit des phases oxy-hydroxydes, excepté pour la compensation de charge par insertion d'Hydrogène à partir de 4 $\%_{atomique}$. En considérant l'étude des dopages sur les NPs, la formation des NPs dopées au Co et au Fe sont thermodynamiquement favorisées pour les deux types de compensations de charge jusqu'à 8 $\%_{atomique}$. De même que dans le cas des oxydes, l'insertion d'Hydrogènes interstitiels est plus favorable que l'insertion de lacune et la substitution de Fer plus favorisée que celle de Co. Cependant les valeurs sont moins négatives, que dans le cas des oxydes. Les résultats sont donc moins catégoriques pourraient en partie expliquer les difficultés expérimentales rencontrées. Il serait donc intéressant d'approfondir cette étude, préliminaire pour le moment.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, une étude DFT de systèmes de RuO_2 dopés au Co et au Fe a été menée.

Dans un premier temps, nous avons adopté une approche relativement courante en étudiant le solide infini, ou bulk. À partir d'une structure RuO_2 optimisée, des atomes de Ruthénium ont été substitués par du Co ou du Fe. Une étude préliminaire de la localisation relative des éléments dopants a été menée, permettant de mettre en évidence que les structures dopées sont plus stables lorsque les dopants sont localisés selon la direction [111] et sont distants les uns des autres. Ces résultats sont similaires pour le dopage au Cobalt et au Fer. Dans les deux cas, l'élément dopant est au degré d'oxydation +III et le Ruthénium au degré d'oxydation +IV, nous amenant tout au long du chapitre à envisager deux possibilités de compensation des charges : l'insertion d'une demi-lacune d'Oxygène par dopant substitué ou un Hydrogène interstitiel par dopant substitué. Les systèmes dopés sont plus stables lorsque les lacunes sont portées par des Ruthénium voisins des éléments substitués ou si les Hydrogènes sont portés par des Oxygène directement lié à l'atome dopant (Co ou Fe). L'ensemble des dopages réalisés sont compris entre 0 et 20 $\%_{atomique}$. D'un point de vue énergétique, ils sont tous thermodynamiquement possibles et favorisés par rapport à une démixtion à 0 K. La comparaison des énergies des structures associées aux deux types de compensation des charges semble indiquer une préférence pour l'insertion d'Hydrogène plutôt que de lacunes d'Oxygène.

Afin d'obtenir des modèles plus réalistes et s'approchant des composés synthétisés au chapitre 1, des NPs de RuO_2 ont été construites et optimisées en accordant une attention particulière à la construction de la surface. S'inspirant des données expérimentales, une NP de 1,2 nm de diamètre a été construite à partir d'une supermaille de RuO_2 et complétée avec des molécules d'eau en surface afin d'assurer une coordinance maximale des atomes de Ru exposés en surface. La structure ainsi optimisée montre que les longueurs de liaisons Ru-O de surface varient par rapport aux liaisons de cœur qui s'approchent de celles du modèle bulk, d'autant plus quand les Oxygènes de surface sont liés à un Hydrogène (hydroxo) ou à deux (ligand aquo). Par ailleurs, les structures électroniques des NPs de RuO_2 présentent toujours un caractère métallique.

Ces NPs ont été ensuite dopées au Co ou au Fe en envisageant les deux types de compensation de charge (lacune d'oxygène *vs* Hydrogène interstitiels). Des dopages entre 4 et 8 $\%_{atomique}$ ont été réalisés de façon systématique. L'ensemble des systèmes sont thermodynamiquement favorisés, la compensation de charge par insertion d'Hydrogène est aussi plus stable que l'insertion de lacunes d'Oxygène, cependant les différences énergétiques entre ces deux types de compensation sont moins importantes que dans le cas des modèles de type bulk. Une étude à un taux de dopage plus élevé, 16 $\%_{atomique}$, a été menée dans le cas du Cobalt, et suggère que ce dopage est également thermodynamiquement possible à 0 K. Une étude préliminaire semble indiquer que la localisation de ces atomes de Cobalt regroupés en surface pourrait être favorisée dans la NP. Au contraire, lorsque seulement deux atomes de dopant se trouvent dans la particule, la structure la plus stable serait celle où les atomes sont en

surface mais étaient diamétralement opposés. Il faut toutefois souligner que le chapitre 1 montrait qu'un dopage supérieur à 5 $\%_{atomique}$ impossible dans les conditions de synthèse explorées. Cette différence entre la théorie et la pratique s'explique de plusieurs manières. Tout d'abord les calculs ont été menés à 0 K, en prenant en compte l'augmentation de la température les résultats thermodynamiques pourraient évoluer. De plus, les synthèses de NPs, d'autant plus aussi petites et par voie de chimie douce, ne se font pas forcément exclusivement sous contrôle thermodynamique. Le contrôle cinétique peut jouer un grand rôle dans ces synthèses, et permettrait au système de rester dans des minima locaux, qui ne seraient pas forcément les minimums thermodynamiques.

Cependant, il serait tout de même intéressant d'étudier ce taux de dopage de 16 $\%_{atomique}$ dans le cas du dopage au Fer afin de vérifier si ces deux métaux, Cobalt et Fer, ont des comportements équivalents. De plus le taux de dopage pourrait être augmenté afin de déterminer si un taux de dopage maximum existe au sein de la NP de RuO_2 au-delà duquel une démixtion serait plus favorable D'un point de vue de la compensation des charges, l'insertion d'Hydrogène semble privilégiée dans l'ensemble des cas (Co *vs* Fe, et bulk *vs* NPs). Il serait intéressant de remplacer les atomes dopants trivalents par des atomes dopants tétravalents tels que l'Etain ou le Titane et d'observer les énergies de ces structures ainsi que la localisation des atomes au sein de la NPs. Ainsi il serait possible d'étudier des dopages sans défaut de charge et donc d'en déduire le rôle des compensations de charge (lacunes d'Oxygène et/ou Hydrogène interstitiels) dans la modification de ces systèmes.

Bibliographie

[1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, DOI 10.1103/PhysRev.136.B864.
[2] W. Kohn, L. . Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *137*, 1697.
[3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
[4] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
[5] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
[6] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
[7] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
[8] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
[9] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890–890.
[10] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413–7421.
[11] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
[12] M. Reiher, O. Salomon, B. Artur Hess, *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model.* **2001**, *107*, 48–55.
[13] C. Adamo, G. E. Scuseria, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889–2899.
[14] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207–8215.
[15] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 943–954.
[16] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, M. Cococcioni, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 14–49.
[17] F. A. Cotton, J. T. Mague, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 317–318.
[18] C.-E. Boman, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 116–122.
[19] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howard, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1997**, *53*, 373–380.
[20] K. P. Bohnen, R. Heid, O. D. L. P. Seaman, B. Renker, P. Adelmann, H. Schober, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75*, 1–4.
[21] Q. Sun, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 1–12.
[22] K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 1732–1741.
[23] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, H. Over, *Surf. Sci.* **2000**, *465*, 1–8.
[24] R. M. Hazen, L. W. Finger, *J. Phys. Chem. Solids* **1981**, *42*, 143–151.
[25] J. I. Martínez, H. A. Hansen, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79*, 1–5.
[26] D. R. Lide, *CRC Press* **1990**, 2324.
[27] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 2433–2450.
[28] A. K. Goel, G. Skorinko, F. H. Pollak, *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 7342–7350.
[29] P. I. Sorantin, K. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 567–576.
[30] J. S. De Almeida, R. Ahuja, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 1–6.
[31] Z. J. Yang, J. Li, R. F. Linghu, X. L. Cheng, X. D. Yang, *Can. J. Phys.* **2012**, *90*, 441–448.
[32] W. D. Ryden, A. W. Lawson, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 6058–6061.
[33] T. Berlijn, P. C. Snijders, O. Delaire, H. D. Zhou, T. A. Maier, H. B. Cao, S. X. Chi, M. Matsuda, Y. Wang, M. R. Koehler, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *118*, 2–7.
[34] Y. Li, Z. Zeng, *Int. J. Mod. Phys. C* **2008**, *19*, 1269.
[35] J. S. Tse, D. D. Klug, K. Uehara, Z. Q. Li, J. Haines, J. Léger, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10029–10034.
[36] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 1–11.
[37] G. Novell-Leruth, G. Carchini, N. López, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 194706.

[38] H. Over, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3356–3426.
[39] H. Over, M. Knapp, E. Lundgren, A. P. Seitsonen, M. Schmid, P. Varga, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 167–174.
[40] H. Over, M. Muhler, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *72*, 3–17.
[41] H. Wang, W. F. Schneider, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 064706.
[42] K. Jacobi, Y. Wang, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6115–6122.
[43] D. González, J. Heras-Domingo, S. Pantaleone, A. Rimola, L. Rodríguez-Santiago, X. Solans-Monfort, M. Sodupe, *ACS Omega* **2019**, *4*, 2989–2999.
[44] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, H. Over, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 115419.
[45] R. R. Rao, M. J. Kolb, N. B. Halck, A. F. Pedersen, A. Mehta, H. You, K. A. Stoerzinger, Z. Feng, H. A. Hansen, H. Zhou, et al., *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2626–2637.
[46] R. Mu, Z. J. Zhao, Z. Dohnálek, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1785–1806.
[47] R. Mu, D. C. Cantu, V. A. Glezakou, I. Lyubinetsky, R. Rousseau, Z. Dohnálek, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 23552–23558.
[48] Y. D. Kim, S. Schwegmann, A. P. Seitsonen, H. Over, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2205–2211.
[49] M. Knapp, D. Crihan, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, A. Resta, J. N. Andersen, H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5363–5373.
[50] Y. Liu, F. Zhou, V. Ozolins, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1450–1457.
[51] W. Dmowski, T. Egami, K. E. Swider-Lyons, C. T. Love, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12677–12683.
[52] Z. Yao, K. Reuter, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 465–469.
[53] S. Saha, K. Kishor, R. G. Pala, *ECS Trans.* **2018**, *85*, 201–213.
[54] Y. Tian, S. Wang, E. Velasco, Y. Yang, L. Cao, L. Zhang, X. Li, Y. Lin, Q. Zhang, L. Chen, *iScience* **2020**, *23*, 100756.
[55] A. Grimaud, K. J. May, C. E. Carlton, Y. L. Lee, M. Risch, W. T. Hong, J. Zhou, Y. Shao-Horn, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–7.
[56] R. G. González-Huerta, G. Ramos-Sánchez, P. B. Balbuena, *J. Power Sources* **2014**, *268*, 69–76.
[57] S. Chen, H. Huang, P. Jiang, K. Yang, J. Diao, S. Gong, S. Liu, M. Huang, H. Wang, Q. Chen, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 1152–1160.
[58] C. R. A. Catlow, S. T. Bromley, S. Hamad, M. Mora-Fonz, A. A. Sokol, S. M. Woodley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 786–811.
[59] S. M. Woodley, R. Catlow, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 937–946.
[60] M. Zhao, Y. Xia, Z. Tan, X. Liu, L. Mei, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **2007**, *372*, 39–43.
[61] E. C. Behrman, R. K. Foehrweiser, J. R. Myers, B. R. French, M. E. Zandler, *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, R1543–R1546.
[62] J. M. Matxain, J. M. Mercero, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9494–9499.
[63] S. B. Woodley, A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, A. A. Al-Sunaidi, S. M. Woodley, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 27127–27145.
[64] J. M. Matxain, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *Phys. Rev. A* **2000**, *62*, 053201.
[65] M. V. Ramana, D. H. Phillips, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2637–2640.
[66] S. Hamad, C. R. A. Catlow, S. M. Woodley, S. Lago, J. A. Mejías, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15741–15748.
[67] M. J. Lundqvist, M. Nilsing, P. Persson, S. Lunell, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 3214–3234.
[68] P. Persson, J. C. M. Gebhardt, S. Lunell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3336–3339.

[69] Z. W. Qu, G. J. Kroes, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8998–9007.
[70] S. Li, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6646–6666.
[71] T. S. Chu, R. Q. Zhang, H. F. Cheung, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1705–1709.
[72] H. Dong, Z. Zan, X. Zhou, *Chinese J. Chem.* **2014**, *32*, 527–537.
[73] Z. Fang, M. A. Outlaw, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2017**, acs.jpca.7b07226.
[74] H. W. Hugosson, G. E. Grechnev, R. Ahuja, U. Helmersson, L. Sa, O. Eriksson, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 1–7.
[75] M. D. Krcha, M. J. Janik, *Langmuir* **2013**, *29*, 10120–10131.
[76] V. Petrykin, K. MacOunová, M. Okube, S. Mukerjee, P. Krtil, *Catal. Today* **2013**, *202*, 63–69.

Chapitre 3
Caractérisations à l'échelle atomique

Chapitre 3 : Caractérisations à l'échelle atomique

I. Etat de l'art 224

1. Le défi de la détermination structurale des nanoparticules 224

2. Présentation de la méthode de la fonction de distribution de paires atomiques (PDF) 225

3. Application de la PDF à l'étude de nanoparticules 228

a. Détermination de la structure locale de nanoparticules de faibles tailles 228

b. Etude du dopage de nanoparticules par PDF 231

c. Cas du dioxyde de ruthénium RuO_2 234

II. Description de la structure RuO_2 par l'analyse PDF calculée : relation pic–structure 236

III. Influences des paramètres de synthèse sur la structure des NPs de RuO_2 – Analyses PDF qualitatives 240

1. Rappel des trois voies de synthèses 240

2. Acquisition des PDFs expérimentales 241

3. Identification de la structure 241

a. Analyse des PDF expérimentales 241

b. Mise en évidence de la répétabilité 243

4. Evolution du domaine de cohérence 243

5. Analyses fines des PDFs expérimentales 246

a. À courtes distances 246

b. À moyennes et longues distances 247

IV. Analyse quantitative des PDFs expérimentales et obtention d'un modèle structural réaliste pour RuO_2 249

1. Affinement *vs* Ajustement d'une PDF 249

2. Affinements structuraux 250

a. Etude de RuO_2 synthétisé par voie hydrothermale 250

b. Etude des NPs de RuO_2 synthétisées par voie sol-gel et par voie co-précipitation 252

3. Apport de la DFT 253

a. Etude d'un modèle bulk 253

b. Ajustement à partir d'un modèle RuO_2 NP 255

4. Discussion « affinement » *vs* « ajustement » 260

V. Analyse des nanoparticules dopées 263

1. Etude des nanoparticules dopées au Co 263

a. Analyse des modèles bulk – calculs préliminaires 263

b. Analyse PDF des échantillons dopés au Co : comparaison expériences/modèles calculés 268
c. Validation de la méthode de détection de dopage par un échec 274
d. Etudes PDF approfondies de $Ru_{0,98}Co_{0,2}O_{2-y}H_z$ 277
2. Etude des nanoparticules dopées au Fer 281
a. Analyse des modèles bulk dopés au Fer – calculs préliminaires 281
b. Analyse PDF des échantillons dopés au Fe : comparaison expériences/modèles calculés 285
c. Etudes PDF de $Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$ 287
3. Discussion sur le dopage des NPs de RuO_2 291
Conclusion 294
Bibliographie 295

Chapitre 3 : Caractérisations à l'échelle atomique

Au cours du chapitre 1, les synthèses des NPs de RuO_2 dopées au Co ou Fe ont été réalisées par trois voies différentes (sol-gel, hydrothermale et co-précipitation). Nous nous sommes intéressés dans le chapitre 2 à la construction de modèles structuraux bulk et de nanoparticules que nous avons ensuite optimisé par DFT. Nous allons à présent mettre en relation les résultats de la simulation avec les données expérimentales afin de répondre à deux interrogations importantes : peut-on valider les calculs DFT ? Comment peut-on décrire au mieux la structure des NPs formées ?

Notre étude se base ici principalement sur l'analyse de la Fonction de Distribution de Paires atomiques (PDF), par comparaison entre les fonctions expérimentales et celles calculées à partir de la structure RuO_2 référencée dans les banques de données cristallographiques mais aussi des modèles DFT obtenus dans le chapitre 2

Ce chapitre s'articule en trois parties. Dans une première partie, nous tâcherons de présenter l'état de l'art concernant la problématique de la détermination structurale des nanoparticules, notamment dans le cas des oxydes métalliques. Nous nous appuierons sur des exemples concrets d'études structurales menées par la méthode PDF, notamment sur des nanoparticules de faibles tailles présentant du désordre et des nanoparticules dopées

Les parties suivantes présenteront les résultats obtenus au cours de cette synthèse. Fort des synthèses effectuées et présentées au chapitre 1 ainsi que des différents modèles DFT construits et optimisés au chapitre 2, il est possible de comparer les PDF expérimentales issues de l'un et les PDF calculées issus de l'autre et ainsi d'obtenir une description structurale à l'échelle atomique des systèmes étudiés. Dans un premier temps, une description rigoureuse d'une PDF calculée de RuO_2 non dopé permettant une attribution détaillée des pics est présentée. Ainsi il sera possible d'étudier les PDF expérimentales issues des trois différentes voies de synthèses, décrites au chapitre 1, de les interpréter et de les comparer. Une fois l'identification achevée nous présenterons les ajustements réalisés avec les PDF calculées issues de la DFT suivant différents modèles : un modèle bulk et un modèle de NP. L'apport de la DFT sur ces ajustements sera mis en évidence. Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'analyse des NPs dopées au Cobalt puis au Fer : tout d'abord à travers l'étude des PDF expérimentales selon les différentes voies de synthèses puis par leurs ajustements à partir des modèles DFT, modèle successivement bulk et de NP. Cette partie s'appuiera sur les analyses PDF ainsi que sur des analyses de microscopie poussée : STEM-HAADF-EELS. (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy).

I. Etat de l'art

1. Le défi de la détermination structurale des nanoparticules

Lorsque la taille de la NP est réduite, la proportion d'atomes en surface par rapport à ceux au cœur augmente. L'énergie de surface prend donc plus d'importance que l'énergie de cœur, ce qui peut induire des changements structuraux et des changements de propriétés. Pour RuO_2 il a été montré, au chapitre 1, que la taille de la NPs influençait les propriétés catalytiques ainsi que les propriétés de conductivité.[1–3]

Gilbert *et al.,* dans leur étude sur les NPs de ZnS, montrent que les NPs ne sont pas simplement des cristaux tronqués à la dimension voulue possédant la structure idéale du bulk, mais une structure plus complexe incluant de nombreux défauts de surface et d'empilement. Rendre compte de tels changements structuraux des NPs est toutefois très difficile.[5][4] Plusieurs études structurales d'oxydes métalliques MgO[6], Fe_2O_3[7], ZrO_2[8] et CeO_2[9] ont mis en évidence des variations significatives des paramètres de maille lorsque la taille des particules diminue.. D'autres singularités structurales peuvent être observées relativement à la réduction de la taille des particules. Des défauts d'empilement ont été reportés pour ZnO[10] ou encore des défauts de stœchiométrie des Oxygènes de surface dans le cas de CeO_2.[11]

Ainsi, plus la taille de la NP diminue plus la complexité de la description structurale est grande. Il n'existe pas encore de méthode systématique pour résoudre sans ambiguïté une structure à l'échelle nanométrique.[5][12] Plusieurs techniques sont utilisées pour s'approcher de la structure des NPs, dont quelques-unes ont été présentées et utilisées dans le chapitre 1, comme la diffraction des RX, les techniques de microscopies (MET, MEB, HAADF, EELS), les spectroscopies IR, RAMAN et RMN (solide) ou encore des techniques synchrotrons comme la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) souvent couplée au XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure). Ces différentes techniques sont complémentaires, mais ne permettent pas d'obtenir des informations structurales complètes et univoques en particulier pour les nano-objets de très petite taille (D<5nm). La microscopie est une analyse locale bidimensionnelle avec une certaine difficulté de préparation des échantillons et qui présente une limite de résolution, facteur limitant dans le cas de NPs très petites. D'autre part, il faut souvent chercher un compromis entre résolution et dégradation de l'objet. La RMN du solide présente des problèmes de sensibilité en fonction des noyaux étudiés. La spectroscopie EXAFS est très puissante. Il y a été fait référence dans le chapitre 1, I. 3.[13–15] Elle est sensible à la distribution des distances des proches voisins autour de l'atome excité (observation au seuil d'un seul atome à chaque fois.(Ex : Seuil K de Ru), sa coordinence mais elle ne permet pas de rendre compte de l'ordre à grande distance et nécessite l'utilisation d'un rayonnement synchrotron.

Beaucoup d'analyses structurales reportées dans la littérature sont effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X. C'est en effet une technique non destructive, facile d'accès et d'utilisation. Cependant l'analyse des données se fait dans l'espace réciproque ce qui privilégie

intrinsèquement l'organisation et la symétrie (structure moyenne) au détriment d'informations structurales directes telles que l'ensemble des distances interatomiques (structure réelle).

Une alternative aux techniques de diffraction conventionnelles est l'analyse des fonctions de distributions de paires (PDF), basée sur la diffusion totale des rayons X. Cette technique est depuis très longtemps utilisée pour l'étude des verres[16] mais grâce aux améliorations techniques, calculatoires et computationnelles, elle peut désormais s'appliquer à l'étude de la structure locale de nanomatériaux.[17][18]

Ces dernières années, le nombre d'études structurales de nanocristaux d'oxydes métalliques basées sur la méthode PDF a beaucoup augmenté. On peut citer notamment les travaux sur le CeO_2[9][11], sur la Zircone[19][20] ou encore sur ZnO[21][22,23] dans lesquelles sont abordées la structuration des NPs, aussi bien d'un point de vue de la surface que de la présence de défauts structuraux. D'autres études portent sur la compréhension de la modification de la géométrie des NPs déposées sur un support, dans le but d'expliquer les différences de propriétés catalytique observées entre différents supports.[24][25] Certaines études structurales concernent aussi la formation de NPs dans le milieu de synthèse (analyse des phénomènes de nucléation/croissance et mûrissement) s'appuyant sur des analyses PDF *in situ.*[11,23] Dans le cadre de cette thèse, l'étude se focalisera sur les caractérisations structurales des NPs formées sans support.

La complexité de l'étude de ces systèmes implique le passage de plus en plus systématique à un couplage entre une approche expérimentale et une approche théorique toutes deux adaptées à l'étude des NPs. C'est ce qui est mis en place dans cette thèse. Avant de décrire certains de ces travaux, il est nécessaire de comprendre ce qu'est l'analyse PDF. Nous allons à présent expliquer ce qu'est la méthode de la fonction de distribution de paires atomiques.

2. Présentation de la méthode de la fonction de distribution de paires atomiques (PDF)

La fonction de distribution de paires atomiques (PDF) permet de d'étudier l'ordre à courtes et à moyennes distances d'un point d'un point de vue aussi bien qualitatif que quantitatif. Elle est donc particulièrement adaptée à l'étude de structures amorphes ou partiellement cristallines, ou pour l'étude des NPs, dépourvues d'ordre à longue distance.

L'obtention des PDF nécessite des expériences de diffusion totale des rayons X. Cette diffusion prend donc en compte la diffusion de Bragg (diffraction des RX classique) et la diffusion diffuse. Cette dernière contient d'importantes informations sur les corrélations au sein du désordre. Une description précise de l'interaction entre la matière et les rayons X est décrite par Warren[26] et Guinier.[27] Plus récemment Als-Nielsen et McMorrow[28] prennent plus spécifiquement en considération cette interaction pour des matériaux non cristallins avec un ordre local. Ici nous expliquerons simplement comment obtenir la PDF à partir du signal de diffusion totale.

Les expériences de diffusion totale, après correction et normalisation, permettent l'obtention de la fonction de structure totale S(Q) (ou intensité diffusée normalisée) avec Q la norme du vecteur de diffusion.

$$|Q| = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \qquad \text{Eq. 1}$$

Où λ la longueur d'onde du rayonnement incident et θ la moitié de l'angle de diffusion.

La transformée de Fourier de S(Q) permet l'obtention de la fonction de distribution de paires G(r) selon

$$4\pi r\rho_0(G(r)-1) = \frac{2}{\pi}\int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q[S(Q)-1]\sin(Qr)\,dQ \qquad \text{Eq. 2}$$

avec ρ_0, la densité numérique moyenne (nombre d'atome par unité de volume) et r, la distance radiale.

La fonction G(r) représente la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés d'une distance *r*. Cette fonction correspond à un histogramme des distances interatomiques présentes dans la structure étudiée : chaque pic de la PDF est directement associé à une paire d'atomes. L'aire de chaque pic est proportionnelle à la probabilité de présence de cette paire.

Lorsque *r* est inférieure à la distance minimale entre deux atomes, cette fonction est nulle. Au contraire, lorsque *r* est grand, G(r) oscille autour de 1.

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la PDF réduite g(r) :

$$g(r) = 4\pi\rho_0(G(r)-1) \qquad \text{Eq. 3}$$

Cette fonction a une valeur de pente à l'origine égale à $-4\pi\rho_0$ et tend vers 0 pour les grandes valeurs de *r* (la fonction oscillera donc autour de 0 pour les grandes valeurs de r).

La gamme de Q [Q_{min} – Q_{max}] est imposée par l'instrument et la longueur d'onde des rayons X utilisés. Pour éviter les troncatures aux bornes de la transformée de Fourrier, cette gamme Qmin-Q max doit être la plus grande possible. Q_{min} est corrélé à la position et la taille du « beamstop » de l'appareil. Un mauvais choix de cette valeur peut entrainer une modification de la ligne de base si la valeur est trop faible, ou une perte d'information si elle est trop élevée. Et pour Q_{max}, plus il est grand, plus la quantité d'information est importante et meilleure est la résolution du signal post-TF (TF = transformée de Fourier). C'est pour cette raison que jusqu'à récemment, les mesures PDF n'étaient possibles qu'au synchrotron. Depuis relativement peu de temps, grâce à l'amélioration de la qualité des détecteurs et à la disponibilité de source de haute énergie en laboratoire comme le Mo et l'Ag, il est possible d'acquérir des PDFs de bonne qualité en laboratoire.[29] Le LCMCP a développé un tel montage.

Une mesure PDF se fait généralement en transmission, avec les échantillons sous forme de poudre ou liquides déposé dans des capillaires. Certaines mesures peuvent aussi être faites

sur poudre en réflexion, mais dans ce cas-là, le rayonnement de haute énergie de l'Ag ou Mo étant très pénétrant, il convient d'utiliser des quantités de poudre plus importantes (env. 200 mg), difficilement compatible avec certaines synthèses en recherche. Dans notre cas les mesures ont été effectuées à travers un capillaire.

Comme nous venons de la voir, l'analyse PDF donne la probabilité de trouver deux atomes séparés par une distance r dans la structure. Il est donc facile de calculer une PDF à partir d'un modèle cristallographique afin de la comparer aux données expérimentales.

Ce calcul se fait suivant l'équation suivante :

$$G(r) = 4\pi r\ (\rho(r) - \ \rho_0\gamma_0(r)) \qquad \text{Eq. 4}$$

avec ρ_0, la densité numérique totale du matériau, ρ(r), la densité moyenne pondérée des atomes voisins à la distance r d'un atome à l'origine et γ_0, le facteur de forme

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2 N}\sum_i \sum_{j\neq i} \frac{b_i b_j}{(b)^2}\delta(r - r_{ij}) \qquad \text{Eq. 5}$$

La somme dans ρ(r) se fait sur l'ensemble des atomes N dans la maille cristallographique et selon les conditions de périodicité induite par le système de symétrie du matériau étudié. La fonction δ représente les vibrations atomiques et le désordre statistique local. Cette fonction entraine l'élargissement des pics de PDF. Elle est définie par une gaussienne :

$$\delta(r - r_{ij}) = \ e^{-\frac{(r-r_{ij})^2}{{\sigma_{ij}}^2}} \qquad \text{Eq. 6}$$

avec σ_{ij} paramétré de la manière suivante :

$$\sigma_{ij} = \ {\sigma_{ij}}' \sqrt{1 - \frac{\delta_1}{r_{ij}} - \frac{\delta_2}{{r_{ij}}^2} - {Q_{broad}}^2 {r_{ij}}^2} \qquad \text{Eq. 7}$$

Avec σ_{ij}', la largeur de pic sans corrélation, δ_1 et δ_2, les corrections respectivement linéaires et quadratiques corrélés aux effets de mouvements atomiques. Q_{broad} est un paramètre *ad-hoc* qui dépend de l'appareil et joue sur la largeur des pics de PDF.

En reprenant l'équation 4, le dernier terme à expliciter est γ_0(r). C'est une fonction caractéristique de la taille et de la forme des cristallites. Il est aussi appelé facteur de forme des nanoparticules. Il permet une atténuation de la fonction calculée à partir de la structure périodique du matériau. Il correspond au fait que dans un nanocristal la probabilité de trouver des corrélations dans la PDF tend vers zéro au-delà de la taille maximale des cristallites.

La validation et amélioration du modèle structural est alors possible par la comparaison puis l'affinement structural. Il s'agit ainsi de trouver le meilleur jeu de paramètres structuraux qui reproduisent au mieux les données expérimentales. Il existe plusieurs programmes capables

de calculer les PDF à partir de modèles structuraux et de réaliser des affinements.[30–34] Dans le cadre de cette thèse, PDF_{GUI} [33] et DISCUS[34]ont été utilisés.

Dans le but de quantifier l'accord entre les PDF calculée et expérimentale, un paramètre d'accord, noté R_w, est calculé :

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_n \left[G_{exp}(r_n - G_{calc}(r_n))\right]^2}{\sum_n {G_{exp}}^2(r_n)}} \qquad \text{Eq. 8}$$

Par quelques cas sélectionnés, il va être mis en évidence dans la prochaine partie la puissance de l'analyse PDF et son utilité dans la description structurale des NPs de petites tailles.

3. Application de la PDF à l'étude de nanoparticules

De plus en plus d'études structurales PDF sont réalisées sur les NPs afin d'élucider leur structure locale ainsi que la présence de défauts (d'empilement ou de composition). Ces différents aspects sont présentés dans cette partie, à partir d'une sélection d'exemples précis. Nous verrons au travers de deux premiers exemples comment la PDF est mise à profit pour mettre en évidence des défauts de structure ou encore déterminer des phases cristallines pour des matériaux polymorphes. Ensuite, un exemple illustrera la sensibilité de cette méthode au dopage lorsqu'elle est couplée à des calculs de type DFT. Et enfin seront explicitées les études PDF déjà menées sur RuO_2.

a. Détermination de la structure locale de nanoparticules de faibles tailles

L'équipe de Neder *et al.* étudie la structure de NPs de CdS recouverte d'une coquille de molécules de glutathione.[21][35] La PDF de ce système, noté {CdS : glutathione} par les auteurs, est tracée. (*Figure 148 A*) Le pic le plus intense à 2,53 Å est attribué à la distance Cd-S, le second pic à 4,11 Å correspond à la distance Cd-Cd, avec un atome S central. En cumulant la longueur de la liaison Cd-S et celle de la distance Cd-Cd, les auteurs en déduisent que l'angle de la liaison Cd-S-Cd est de 109°. Ainsi, il y a un tétraèdre de S autour de Cd. De proche en proche, un modèle peut être construit et sa PDF calculée. (*Figure* 148 *B*) La comparaison montre un très bon accord selon la première sphère de coordination. Avec l'augmentation de la distance *r* l'accord est moins bon, les pics sont plus asymétriques. Cette observation est logique avec un système de nanoparticules pour lequel les surfaces sont désordonnées.

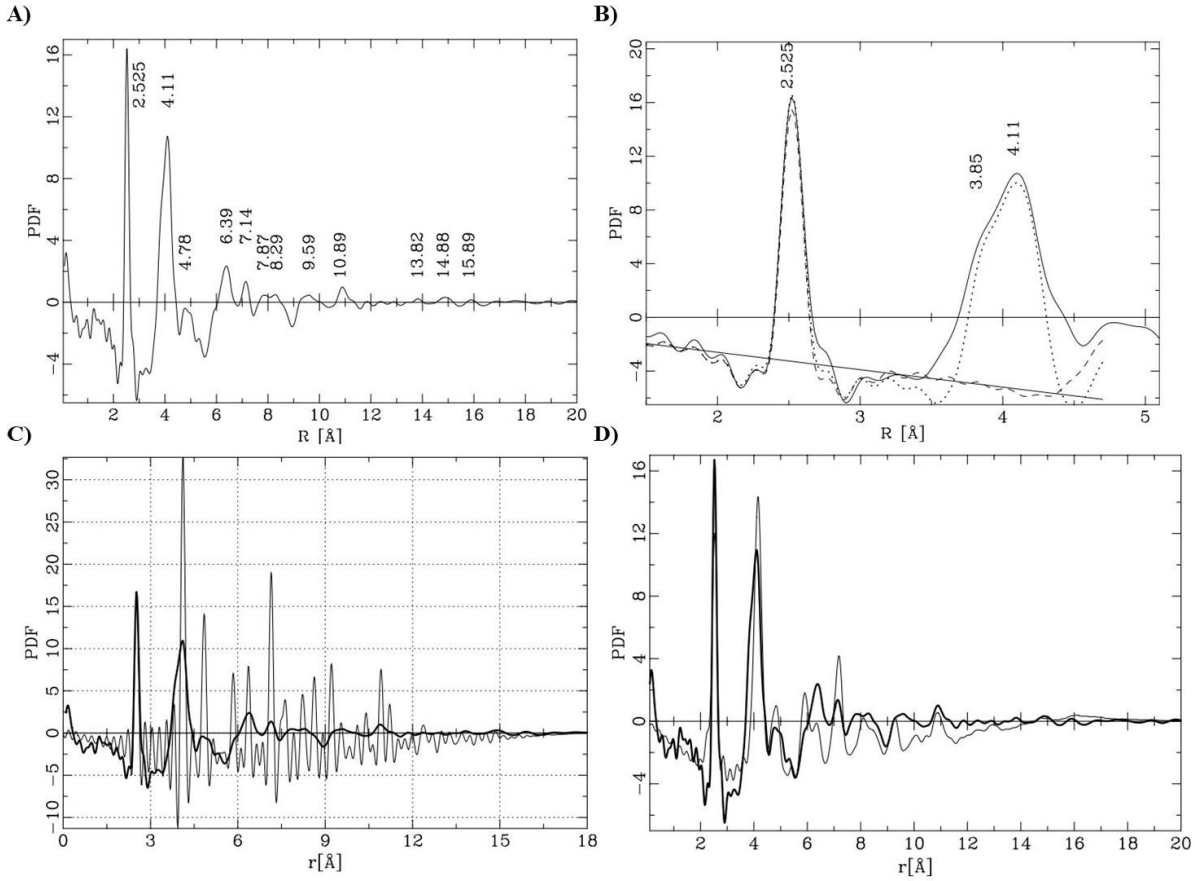


Figure 148 : A)PDF expérimentale des NPs du composite {CdS :glutathione} ; B)Comparaison entre la PDF expérimentale (trait plein) avec la PDF calculée totale par un modèle construit de proche en proche (trait pointillé) et celle calculée partielle Cd-S (tirets). La droite représente la pente à l'origine de -4πrρ0 ; C) Comparaison de la PDF calculée (trait fin) à partir de NPs issues d'un bulk cristallin simplement tronqué avec la PDF expérimentale (trait épais) ; D) Comparaison de la PDF calculée (trait fin) à partir du modèle de NPs CdS après insertion de désordre avec la PDF expérimentale (trait épais) .[21].

Les auteurs montrent les NPs Cd-S présentent une structure apparentée à la blende mais avec un désordre structural important pouvant être expliqué par la présence de fautes d'empilements de type wurtzite. Les entités tétraédriques CdS_4 constituants la structure sont maintenues mais semblent néanmoins présenter des irrégularités en surface. (*Figure 148 A*). Neder *et al.* démontre ainsi la possibilité de faire une étude aussi précise de l'arrangement local de NPs de faible taille. La PDF peut également être utilisée dans le cas de polymorphisme présent à l'échelle nano.

L'équipe de Masson *et al.* a étudié l'influence des solvants lors de la synthèse de NPs de zircone sur leur structure.[36] Ces NPs, de taille comprise entre 1,3 et 3 nm, sont synthétisées par voie sol-gel non-aqueuse. Plusieurs solvants ont été utilisés, notamment l'alcool benzylique, le benzaldéhyde et l'anisol. L'ensemble de ces solvants mène à la formation de ZrO_2. La zircone est un oxyde polymorphe, ses deux principales phases sont tétragonale et monoclinique. Le diagramme de diffraction des RX montre pour les trois solvants utilisés de pics larges

attribuables aux différents polymorphes. L'échantillon synthétisé dans l'alcool benzylique présente des pics larges correspondant à la phase tétragonale, celui dans le benzaldéhyde de nombreux pis larges de la phase monoclinique. Quant à l'anisole, son diagramme ne présente que 3 larges bosses dont la position peut correspondre aux deux phases. Une attribution de phase et une description de la structure locale n'est pas possible au seul moyen de la diffraction des rayons X. Les auteurs utilisent la PDF afin de discriminer les phases des NPs formées. (*Figure 149*)

L'analyse des PDF à courte distance met en évidence que les régions de 1,5 à 3,0 Å sont similaires pour tous les échantillons, avec un pic intense à 2,15 Å, longueur de liaison Zr-O, identique pour tous les polymorphes. Les différences entre échantillons sont clairement visibles après 3,0 Å. Le second pic à 3,5 Å, attribuable à la plus courte distance Zr-Zr, change de position d'un échantillon à l'autre. Dans le benzaldéhyde et l'anisole, il est à 3,44 Å, correspondant à la phase monoclinique. Cette phase est confirmée par le pic suivant à 3,93 Å correspondant aux distances Zr-Zr et Zr-O suivantes dans la structure monoclinique. Ces deux types de solvants permettent la formation de la phase monoclinique de la zircone.

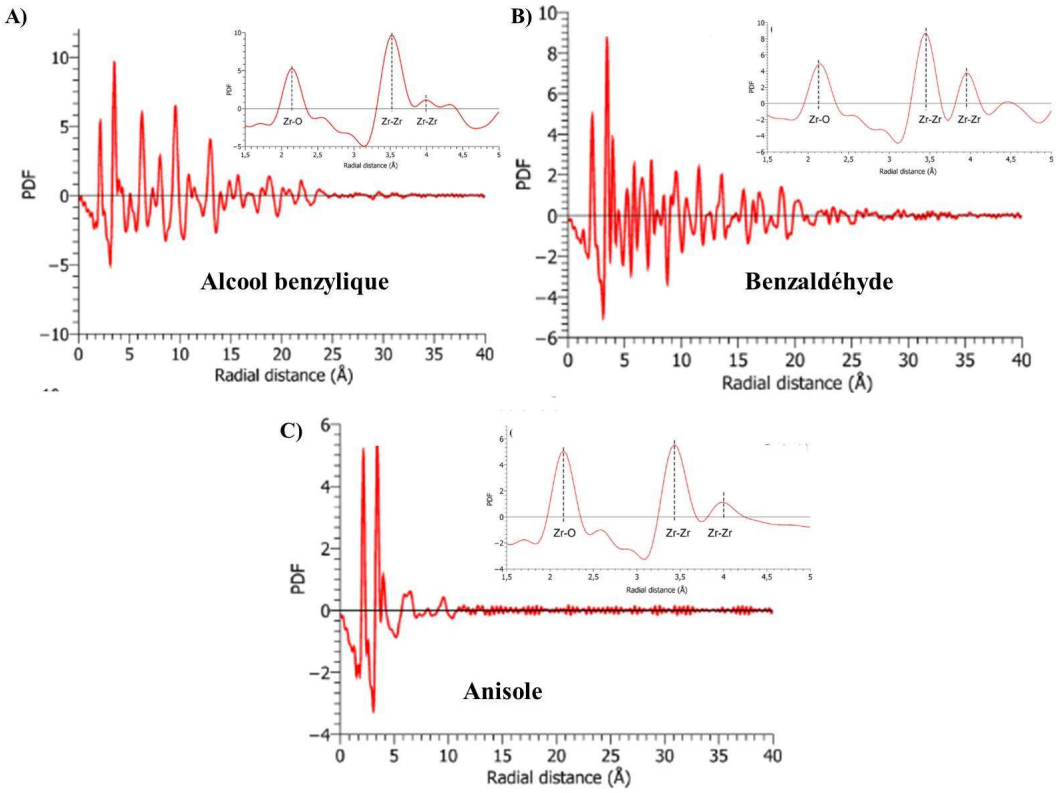


Figure 149 : PDF expérimentale des échantillons de ZrO_2 synthétisés dans différents solvants A) Alcool benzylique B) Benzaldéhyde et C) Anisole. Les inserts correspondent à des agrandissements de ces PDF entre 1,5 et 5 Å [36]

Pour l'échantillon préparé dans l'alcool benzylique, la structure est plus complexe. Le premier pic intense est situé à 3,52 Å et correspond à une moyenne entre le pic intense de la phase monoclinique (3,44 Å) et celui de la phase tétragonale (3,60 Å). Par ailleurs, le pic suivant est de bien plus faible intensité que dans les autres cas. Situé à 3,98 Å, il correspond à

la phase tétragonale. Les auteurs en déduisent que la structure à moyenne distance correspond à une phase tétragonale avec des distorsions locales type monoclinique.

Grâce à ce type d'analyses, il a été possible de discriminer avec certitude les phases présentes dans des NPs de tailles comprises entre 1,3 et 3 nm et d'en décrire l'arrangement local à courtes et moyennes distances.

La PDF est donc une technique de caractérisation extrêmement puissante car elle permet une caractérisation de l'ordre à courte distance et à moyenne distance au sein d'une NPs de faible taille. Elle donne notamment accès à l'étude des défauts structuraux, comme les fautes d'empilements, et à la mise en évidence d'un polymorphisme. Ce dernier cas illustre un atout majeur de la PDF par rapport à la diffraction des RX conventionnelle qui ne permet pas cette étude à cette échelle. Seule l'EXAFS pourrait élucider l'arrangement à courte distance, mais plus difficilement à moyenne distance.

Cette technique de caractérisation peut aussi être utilisée pour étudier le dopage d'un système ainsi que les modifications structurales qui en découlent.

b. Etude du dopage de nanoparticules par PDF

L'équipe de Boronin *et al.* étudie le dopage par le Pd[37] et par le Rh[38] de CeO_2 par des analyses PDF. Ils ont synthétisé des NPs de CeO_2 dopées à 8,2 $\%_{massique}$ en Pd par co-précipitation et par imprégnation, puis ont calciné les NPs à 450, 600 ou 1000 °C. A 600 °C les diagrammes de diffractions des rayons X montrent la présence d'une phase de PdO et des tailles de NPs de 5,2 ± 0,2 nm. À 1000 °C, il y a du Pd(0) et les tailles de NPs sont estimées à 35 ± 1 nm. Dans la suite de l'étude, seules les synthèses où la température de calcination est de 450 °C sont étudiées, les diffractogrammes montrant une phase pure de CeO_2. En parallèle, des modèles DFT de CeO_2 dopés au Pd, à partir de la phase fluorite de CeO_2, ont été optimisés.

L'arrangement local du Pd dans $Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ peut se faire de deux manières : soit le Pd substitue simplement le Ce dans sa position d'origine, soit la substitution est suivie d'un déplacement du Pd de la position fluorite à un centre d'un cube O_8. La substitution peut entrainer un déficit de charge suivant le DO du Pd. Le Pd peut être au même DO +IV que le Ce. Mais, il peut aussi être au DO +II, nécessitant alors une compensation des charges par la création de lacunes et/ou l'intégration d'Hydrogène interstitiels. Cinq modèles ont été construits et optimisés, par DFT avec le code Quantum ESPRESSO, une fonctionnelle PBE et des potentiels ultrasoft, en prenant en compte l'ensemble des combinaisons possibles.

Les PDFs de l'ensemble de ces modèles sont calculées, tracées et comparées à la PDF expérimentales. (*Figure 150*) Les facteurs d'accord sont donnés dans le *Tableau 50*, et montrent une bonne corrélation pour l'ensemble des modèles ($R_{wp} < 0,203$). Ce facteur est minimal pour les modèles avec déplacements des Pd (les IV et V) avec des valeurs de 0,140 et 0,141. Il est en revanche impossible de discriminer l'un des modèles par rapport à l'autre.

Grâce à la PDF les auteurs montrent que le dopage par Pd de CeO_2 est réussi, qu'il est homogène et ils décrivent, grâce à la comparaison avec la DFT, l'arrangement local issu de cette insertion.

Tableau 50 : Facteurs d'accord (R_{wp}) entre les PDF calculées à partir des cinq modèles et la PDF expérimentale

Model	Pd shift	$V_O^{\bullet\bullet}$ part	R_{wp}
I	False	0	0.195
II	False	0.1	0.203
III	False	0.2	0.199
IV	True	0.1	0.140
V[a]	True	0.1	0.141

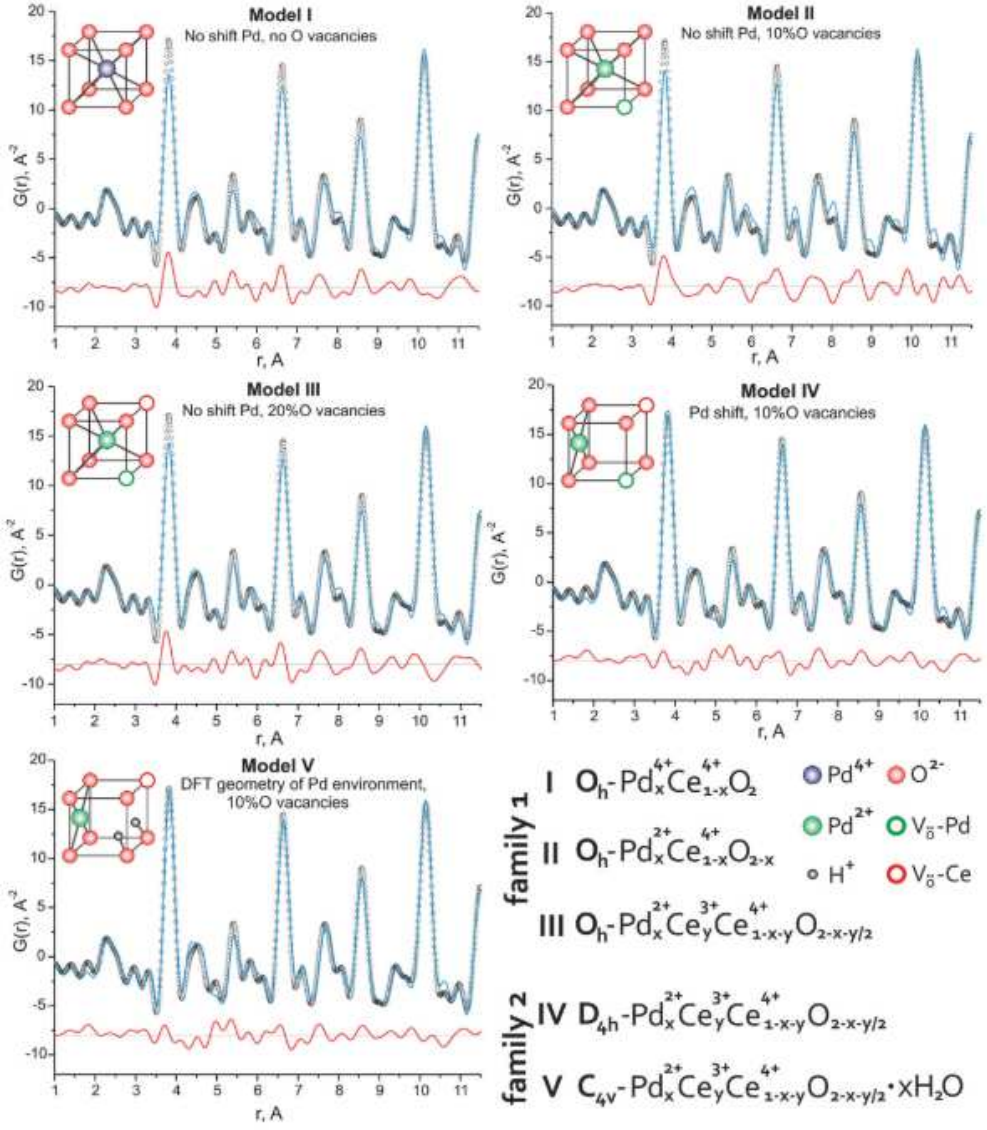


Figure 150 : Comparaison de la PDF expérimentale de CeO_2 dopé Pd (cercles noirs) avec les PDF calculées des cinq modèles optimisés. (Ligne bleue). La courbe rouge représente la différence exp-cal. [37]

La même équipe a étudié le dopage de CeO_2 par le Rh.[38] Le protocole est similaire à l'étude précédente. Cependant, dans ce cas ils se préoccupent également du taux de dopage. Plusieurs échantillons sont synthétisés à des taux de 1, 5, 8, 13 et 17 $\%_{massique}$ de Rh. Les PDF expérimentales correspondantes sont présentées en *Figure 151*. Pour les dopages de 1 à

8 %massique, les PDF expérimentales des systèmes dopés se superposent bien à celle de CeO_2. Il y a donc bien dopage de Rh dans la structure fluorite de CeO_2, et donc la formation d'une solution solide. En revanche, pour les taux de dopage supérieurs (13 et 17 %), des pics supplémentaires sont observés et peuvent être attribués à une phase de Rh_2O_3. Ainsi, les auteurs en déduisent qu'au-dessus de 8 %massique le Rh n'est pas inséré dans la maille de CeO_2.

La substitution de Ce^{4+} par Rh^{3+} entraine un déficit de charge. Boronin *et al.* ont donc construit un modèle pour le système dopé à 8 % en prenant en compte la formation de lacunes d'Oxygène pour la compensation de charge. (*Figure 151 C)* Les PDF correspondantes sont calculées puis comparées aux données expérimentales. (*Figure 151 D)* Les PDFs expérimentales et calculées sont superposables, avec un facteur d'accord de 0,099. Il était de 0,117 pour la comparaison avec la structure CeO_2 sans la substitution. Le modèle construit est donc en meilleur accord avec l'expérience.

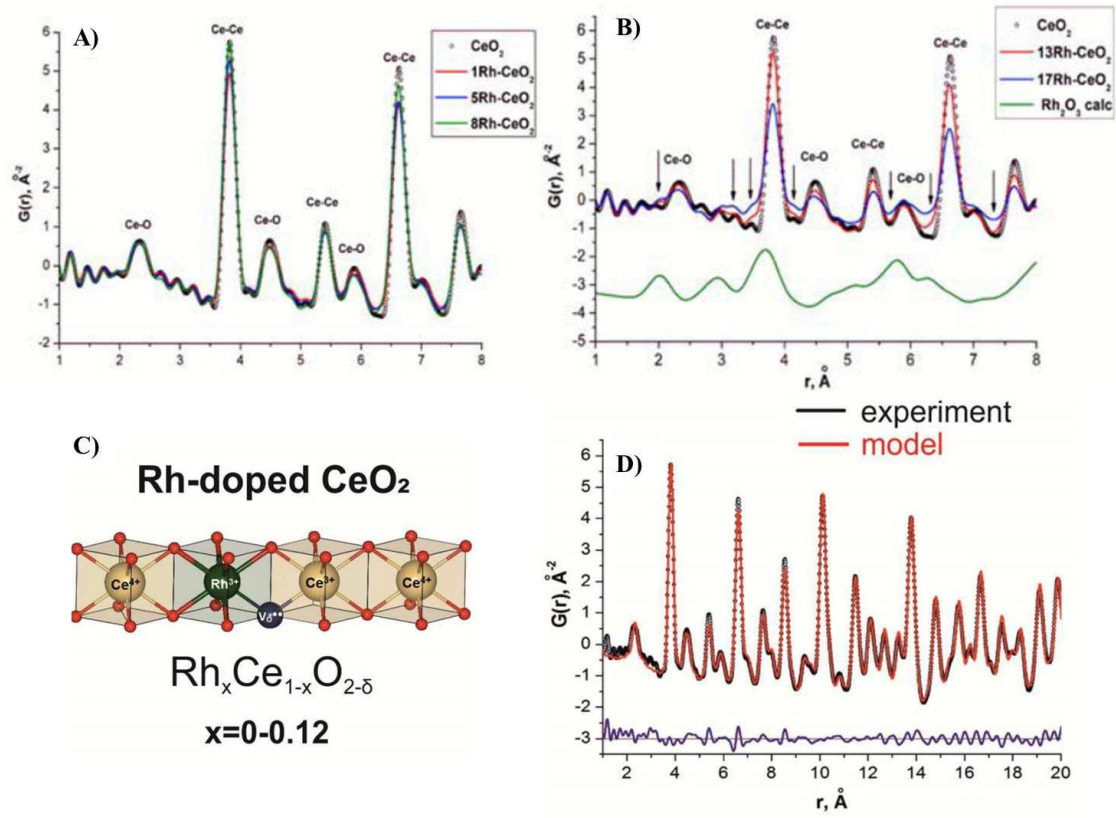


Figure 151 : Comparaison entre la PDF calculée de CeO2 fluorite avec les PDF expérimentales pour un taux de dopage de A) 1, 5 et 8 %massique de Rh ; B) pour 13 et 17 %massique de Rh ; C) Modèle construit de la structure dopé au Rh ; D) Comparaison entre la PDF calculée issues du modèle construit et la PDF expérimentale $Rh_{0,12}Ce_{0,88}O_{2-\delta}$ (12 %molaire correspondant à 8 %massique). [38]

Au travers de cette nouvelle étude, Boromin *et al.* ont montré qu'il était possible d'observer les limites de dopage dans la structure CeO_2 ainsi que les changement structuraux qu'il pouvait induire grâce à l'étude des PDF. Cette méthode parait donc particulièrement bien adaptée à l'étude structurale fine des nanoparticules dopées (à des taux relativement faibles).

Ces deux études sont les seules à notre connaissance traitant de l'étude de dopage par des analyses PDF.

Nous avons vu au travers de ces exemples que la PDF était une technique de choix pour la caractérisation structurale des nanoparticules de petites tailles. De plus, son utilisation s'est avérée très pertinente, notamment quand elle est couplée à une approche DFT, afin d'étudier le dopage de nanoparticules oxydes. Nous allons maintenant présenter les travaux existants portant sur la caractérisation structurale de nanoparticules de RuO2 à l'aide de la PDF.

c. Cas du dioxyde de ruthénium RuO_2

Rolison *et al.* ont étudié l'influence de l'eau dans la structure de RuO_2 pour ses propriétés électrochimiques et notamment sur sa pseudocapacité. Il est montré qu'il y a un taux optimal d'hydratation permettant d'obtenir la meilleure pseudocapacité de 850 $F.g^{-1}$. (voir Chapitre 1 I. 1.) Afin de comprendre ce phénomène, ils ont étudié RuO_2 par différents moyens de caractérisation, à savoir ATG, DRX, EXAFS.[39] Cette dernière technique leur permet d'avoir une bonne représentation de la structure à très courte distance entre 0,5 et 3 Å. Pour l'étude de l'organisation structurale à courte et moyenne distance, l'équipe de Rolison s'appuie sur la méthode PDF par un rayonnement synchrotron.[40]

Les diffractogrammes RX de RuO_2•$x$$H_2O$ ont été mesurés pour différentes valeurs de x (x = 0,02, 0,48 et 0,84), ce qui correspond à des températures de recuit de respectivement 400, 169 et 100 °C. (*Figure 152 A*) Les pics de diffraction sont fins pour l'échantillon calciné à 400°C, il se superpose très bien au diffractogramme de RuO_2 anhydre. Pour les deux autres températures, le diffractogramme suggère qu'il s'agit d'une structure amorphe, ou du moins d'une structure hautement désordonnée. L'hypothèse qui pourrait être avancée est que l'augmentation du taux d'hydratation dans la structure entraine son amorphisation. Les études par PDF permettent de tester cette hypothèse.

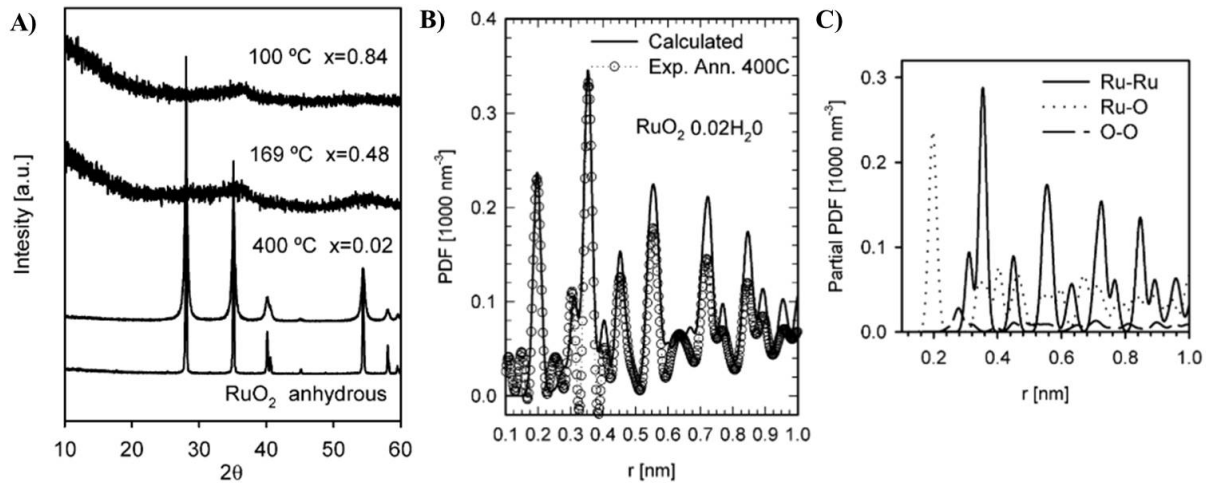


Figure 152 : A) Diffractogrammes RX de RuO_2 à différents taux d'hydratation. B) PDF expérimentale de RuO_2•0,02H_2O comparée à la PDF calculée de RuO_2 rutile. C) PDF partielle de Ru-Ru, Ru-O et O-O pour l'échantillon RuO_2•0,02H_2O.[40]

L'analyse PDF de l'échantillon RuO_2•0,02H_2O est comparée à une PDF calculée à partir d'une structure rutile RuO_2. (*Figure 152 B*) Les PDF partielles sont aussi reportées. (*Figure 152 C*) Les positions et amplitudes des pics sont similaires entre RuO_2•0,02H_2O et RuO_2 anhydre calculée. La structure rutile est donc largement maintenue. L'atténuation de l'amplitude des pics lorsque *r* augmente, permet d'établir un domaine de cohérence d'environ 0,7-0,8 nm.

Il est possible d'attribuer les pics en connaissant la structure du RuO_2. Le pic à 0,196 nm est attribué à la distance Ru-O dans l'octaèdre RuO_6. Le pic à 0,31 nm est en grande partie constitué de la distance Ru-Ru selon l'axe *c,* il y une superposition avec la distance O-O à 0,28 nm. Cette bonne corrélation suggère que la structure de RuO_2•0,02H_2O est très proche de la structure idéale de RuO_2. Il est tout de même observé une légère déviation du pic à 0,64 nm, apparenté à une distance Ru-O. Cette différence suggère un déplacement de l'Oxygène par rapport à sa position idéale.

Les PDF des différents échantillons de RuO_2•*x*H_2O avec x variant de 0,02 à 0,84 nm mettent en évidence qu'à partir de x = 0,35 les pics au-dessus de r = 0,6 nm sont nettement moins marqués par rapport à RuO_2•0,02H_2O, ce qui signifie qu'il y a une diminution du domaine de cohérence. (*Figure 153 A*) Les pics en dessous de 0,5 nm sont maintenus ce qui prouve la présence de la structure rutile organisée à courte distance, même pour les taux d'hydratation élevés :

Le pic à 0,196 nm correspond à Ru-O dans sa première sphère de coordination, ceux à 0,31 nm, 0,35 et 0,55 nm, correspondent respectivement aux premières, deuxièmes et troisièmes distances Ru-Ru. Les pics impliquant les atomes d'oxygène sont plus élargis, montrant une certaine dispersion des atomes d'Oxygène par rapport à leur position idéale.

La structure des composés RuO_2•*x*H_2O possède donc bien un ordre à courte et moyenne distance. Elle peut être décrite comme un ensemble de nanocristaux de tailles variables de RuO_2 rutile avec des molécules d'eau à leur surface. Plus le taux d'hydratation augmente, plus la taille des nanocristaux RuO_2 entourés d'eau diminue.(*Figure 153 B*)

Rolison *et al.* ont ainsi pu corréler l'hydratation de la structure de RuO_2 (diminution de la taille des cristallites et augmentation de la proportion d'eau de surface) et les propriétés de pseudocapacités. Il sera donc particulièrement intéressant de prêter attention lors de notre étude PDF au taux d'hydratation des échantillons synthétisés en chapitre 1.

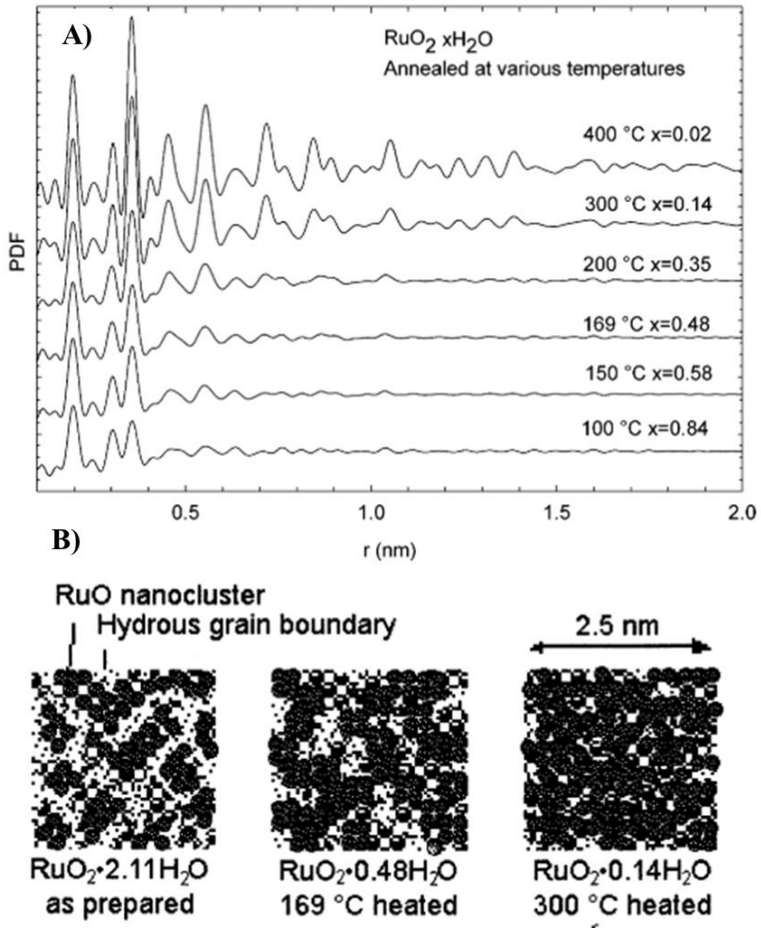


Figure 153 : PDF expérimentale de $RuO_2.xH_2O$ avec x variant de 0,02 à 0,84. B) Schéma de la structure supposée après analyse des PDF de RuO_2 en fonction des différents taux d'hydratation. [40]

Au travers de ces exemples, nous avons montré que la méthode PDF était particulièrement adaptée aux études structurales développées dans le cadre de cette thèse.

Dans la suite de chapitre, nous étudierons dans un premier temps les NPs de RuO_2 non dopées. La PDF de la structure rutile idéale sera tout d'abord présentée, suivi de la comparaison des échantillons obtenus à partir des trois méthodes de synthèses à l'aide de la méthode PDF. Les affinements structuraux des PDF expérimentales à partir des fichiers cristallographiques puis l'apport des modèles DFT dans cette caractérisation seront ensuite développés. Enfin, les études des NPs dopées au Co puis celles dopées au Fer seront présentées.

II. Description de la structure RuO_2 par l'analyse PDF calculée : relation pic-structure.

Comme vu précédemment, on peut calculer les PDF totale et partielles correspondants aux données cristallographiques de RuO_2 (Banque de donnée ICDS 84 575). Celles-ci sont reportées en *Figure 154*. Cette analyse poussée des PDF calculées permettra ainsi d'interpréter plus facilement par la suite les PDF expérimentales. Les PDF partielles sont spécifiques d'un

type de distance : la PDF partielle Ru – Ru présentera exclusivement des pics correspondants à des distances entre deux Ruthéniums. L'intensité des pics de la courbe PDF est sensible aux facteurs de diffusion des atomes eux-mêmes proportionnels au nombre d'électrons. Ainsi, la PDF sera plus sensible aux atomes de Ruthénium qu'aux atomes plus légers d'Oxygène dans la structure RuO_2.

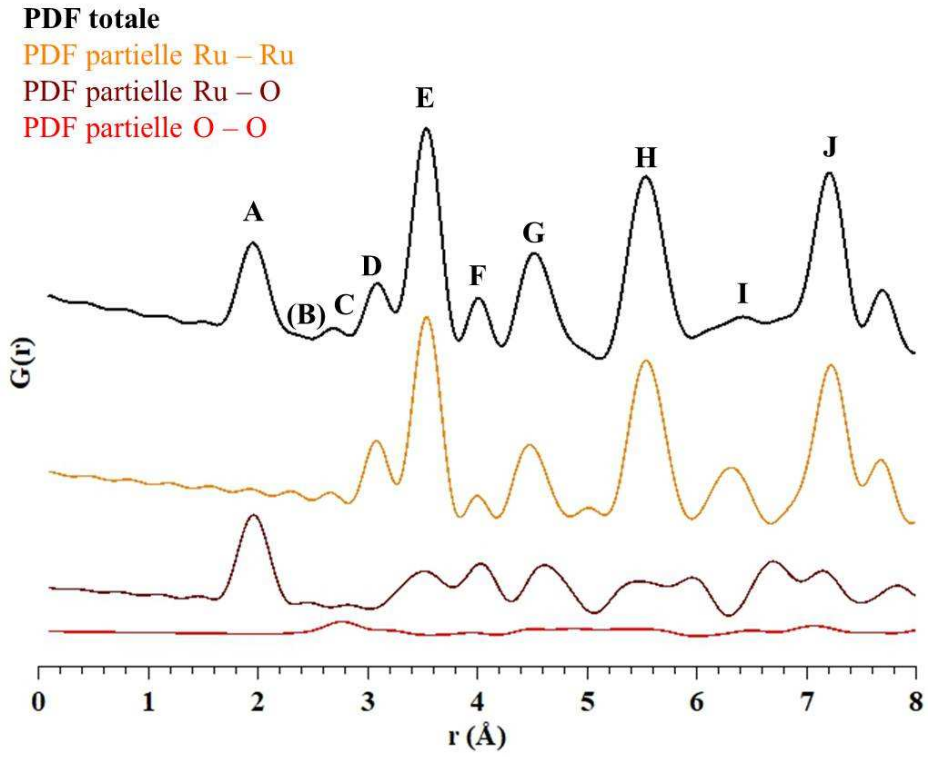


Figure 154 : PDF totale et partielles calculées (Q_{max} = 17, Uiso = 0,005 Å²) à partir de la maille cristallographique (ICDS 84 575). Les lettres au sommet de chaque pic permettent d'attribuer les distances associées par la suite.

La comparaison de la PDF totale et des PDF partielles permet les premières attributions. Le pic A correspond aux distances Ru – O constituant l'octaèdre RuO_6 (1,94 et 1,99 Å). Le pic C correspond aux distances O-O de certaines arêtes de cet octaèdre (2,78 Å). L'arrête O-O à 2,55 Å n'est pas vue dans la PDF totale (B). (*Figure 155 A*) Le pic D correspond principalement au paramètre *c* de la maille primitive (c=3,10 Å) (et donc aux distances Ru-Ru et O-O). (*Figure* 155 *B*). On peut y ajouter dans une moindre mesure la distance entre Oxygènes de polyèdres différents (3,25 Å). (*Figure 155 C*).

À partir du pic E, les contributions pour chaque pic sont de plus en plus nombreuses et donc de plus en plus complexes. Elles sont résumées dans le

Tableau 51. Les distances prépondérantes sont celles mettant en jeu les atomes de Ruthénium du fait de leur facteur de diffusion plus importants. Les distances attribuées au pic E, F et G sont représentées en *Figure 156*.

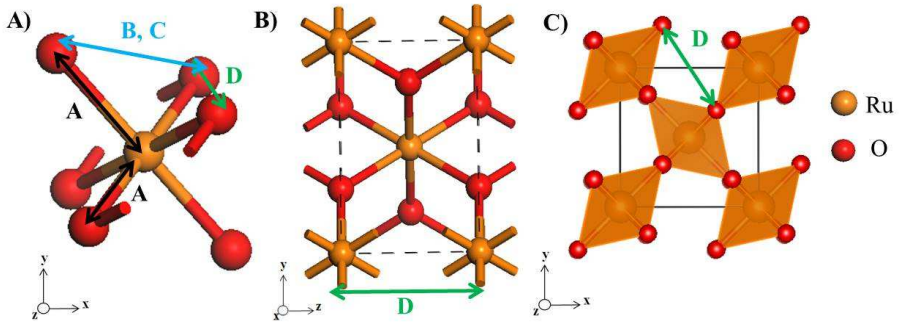


Figure 155 : Modèles de RuO_2 A) de l'octaèdre de RuO_2 ; B) de la maille simple selon la direction (100) ; C) De la maille simple selon la direction (001)

Tableau 51 : Attribution des distances de la PDF de RuO_2 rutile

Label Position (Å)	**Distance**	**Longueur (Å)**	**Description**
E 3,54	Ru - Ru	3,54	Selon les directions (110) et (1$\bar{1}$0)
	Ru - O	3,41	Entre deux chaînes d'octaèdre
		3,67	Entre 2 octaèdres d'un même chaîne
F 4,02	Ru - O	4,04	Entre 2 chaines d'octaèdre
	O - O	3,88	Entre les sommets opposés des octaèdres
		3,97	
G 4,53	Ru – Ru	4,50	Selon les directions (100) et (010) – Paramètre a et b
	Ru – O	4,42	Entre deux chaines d'octaèdre
		4,61	
		4,82	Entre deux octaèdres d'un même chaîne
	O - O	4,50	Entre deux sommets d'octaèdre direction (100) et (010)
		4,84	Entre deux chaines d'octaèdre
		4,97	Entre deux octaèdres d'un même chaîne
H 5,55	Ru – Ru	5,45	Entre deux chaines d'octaèdre
		5,64	Entre deux chaines d'octaèdre
I 6,32	Ru - Ru	6,21	Selon la direction (001) – double paramètre c
		6,36	Entre deux chaines d'octaèdre
J 7,21	Ru – Ru	7,08	Entre deux chaines d'octaèdre
		7,28	

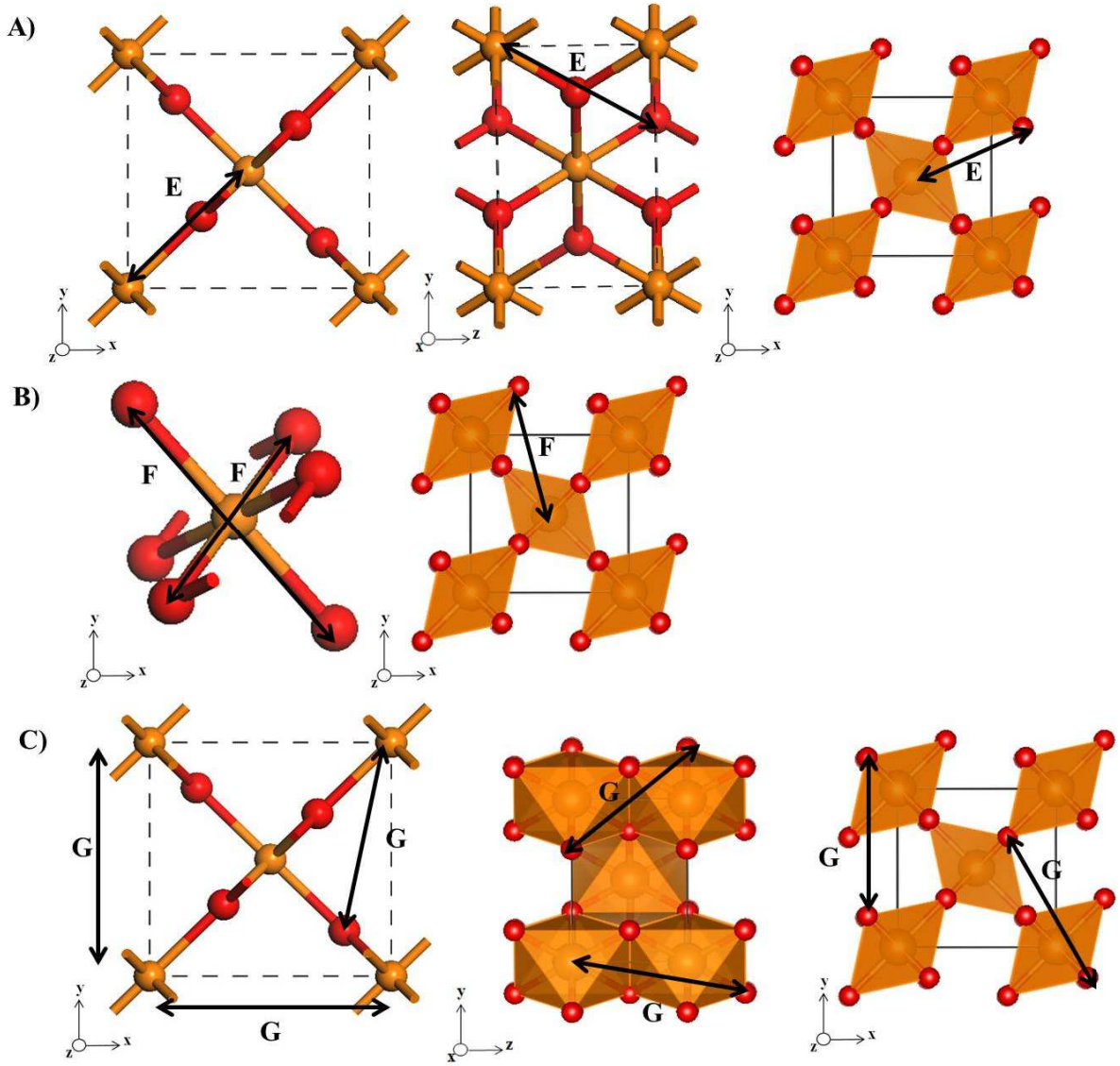


Figure 156 : Représentation des distances attribuées A) au pic E ; B) au pic F ; et C) au pic G dans RuO_2.

Une fois l'analyse de la phase rutile « bulk » effectuée, il est maintenant possible d'étudier les PDF expérimentales des différentes synthèses de RuO_2 et de comparer l'influence des paramètres de synthèses sur les structures formées.

III. Influences des paramètres de synthèse sur la structure des NPs de RuO_2 – Analyses PDF qualitatives

Dans cette partie les PDF expérimentales d'échantillons issus des trois voies de synthèses, introduites dans le chapitre 1, sont étudiées. Il s'agit dans un premier temps d'analyses qualitatives afin d'identifier les phases en présence et de mettre en évidence les similarités et les différences entre les différentes méthodes. L'analyse quantitative se basant sur l'étude des PDF calculées issues des modèles DFT est présentée ultérieurement en partie IV.

1. Rappel des trois voies de synthèses

Pour rappel, trois voies de synthèse (sol-gel, hydrothermale et co-précipitation) ont permis l'obtention de NPs de RuO_2. Les tailles de ces NPs sont comprises entre 1,2 et 2 nm. Les diffractogrammes présentent dans l'ensemble deux ou trois bosses larges, attribuables aux pics de diffraction [110], [101] et [211] de la phase rutile. Un des avantages de l'analyse PDF est qu'elle permet de comparer plus en détail l'impact des différentes voies de synthèses sur la structure locale.

Les mesures de PDF n'ont pas été menées sur l'ensemble des échantillons présentés en chapitre 1. Des échantillons représentatifs ont ainsi été sélectionnés afin de pouvoir comparer les différents modes de synthèses. Les références de ces échantillons sont reportées dans le *Tableau 52*. (Pour plus de détails, se reporter au chapitre 1.)

Le chapitre 1 met en évidence les très faibles différences entre chaque type de synthèses. Les NPs ont des tailles inférieures à 2 nm environ d'après les données de microscopie. Elles ont toutes le même diffractogramme RX, ce qui suppose la même phase cristallographique. Les précurseurs utilisés pour les synthèses étant les sels chlorés, les anions Cl^- sont présents en surface pour les synthèses sol gel et hydrothermale. Pour la synthèse par co-précipitation, ce sont des cations Na^+ qui sont présents, issus de l'ajout de soude en début de synthèse pour entrainer la précipitation. Tous les échantillons sont hydratés à des taux variés compris entre 15 et 23 $\%_{massique}$.

Tableau 52 : Récapitulatif des références et conditions de synthèses des échantillons étudiés dans cette partie.

Voie de synthèse	Référence	Oxydation	Conditions de synthèse	Conditions de recuit
Sol - gel	SG_2h_95_H_2O_2 (1)	H_2O_2	2h – 95 °C	-
	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$(6)	$S_2O_8^{2-}$	2h – 95 °C	-
Hydrothermale	H_16h_150_ $S_2O_8^{2-}$(29)	$S_2O_8^{2-}$	16h – 150°C	-
Co-précipitation	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35)	H_2O_2	5 min - TA	16h /200°C
	CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200 (39)	H_2O_2	5h – 95 °C	1h30/200°C
	CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40)	H_2O_2	5h – 95 °C	16h /200°C

2. Acquisition des PDFs expérimentales

La diffusion totale des rayons X est mesurée sur un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE équipé avec un miroir de Göbel et un détecteur LYNXEYE-HE, et d'une anode Molybdène (moyenne $\lambda(K\alpha_1 K\alpha_2)$ = 0,71073 Å) à température ambiante.

Quelques dizaines de milligrammes sont introduits dans un capillaire en borosilicate de 1,0 mm. La mesure se fait entre Q_{min} = 0,12 $Å^{-1}$ et Q_{max} =17 $Å^{-1}$ sur un porte échantillon rotatif et un temps total d'acquisition de 18 h. (Annexe 2)

Cette valeur de diamètre de capillaire a été sélectionnée à partir du calcul du coefficient d'absorption linéaire μ de RuO_2. Afin de limiter l'absorption du faisceau incident par la poudre il faut adapter le diamètre du capillaire afin d'obtenir une valeur μr le plus proche possible de 1. Le coefficient d'absorption massique μ/ρ est défini par l'équation suivante :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \sum_i X_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$$

avec $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$, le coefficient d'absorption massique de chaque élément *i*, μ, le coefficient d'absorption linéaire et ρ, la densité de l'échantillon. Les différents coefficients sont disponibles dans les tables cristallographiques.

À partir de l'estimation de la masse volumique expérimentale de la poudre d'un échantillon de RuO_2 standard¸ il a été possible de déterminer que la valeur du μr était la plus proche de 1,0 en utilisant un capillaire de 1,0 mm de diamètre. (site d'Argonne National Laboratory) Ce sont donc ces capillaires qui ont été sélectionnés.

Les données collectées sont ensuite extraites par le programme PDFgetX3 afin d'obtenir la fonction de la PDF totale G(r).

3. Identification de la structure

Dans un premier temps, le but est d'interpréter les PDF expérimentales des NPs synthétisées. Seuls trois échantillons sont étudiés, un par mode de synthèse : SG_2h_95_H_2O_2 (1), H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29) et CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40), correspondant respectivement au voie de synthèse sol-gel, hydrothermale et co-précipitation.

a. Analyse des PDF expérimentales

Les trois PDFs sont globalement similaires. (*Figure 157*) La zone entre 0 et 6 Å peut être attribuée aisément grâce à l'étude effectuée précédemment. Le pic A (1,98 Å) correspond aux liaisons Ru-O des octaèdres RuO_6. Le faible pic C(2,80 Å) correspond aux distances O-O des arêtes de l'octaèdre RuO_6. Et le pic D (3,15 Å) a pour contribution majoritaire la distance Ru-Ru correspondant au paramètre *c* de la maille primitive. Les trois modes de synthèses conduisent donc bien à des nanoparticules adoptant une organisation atomique locale typique d'une structure rutile.

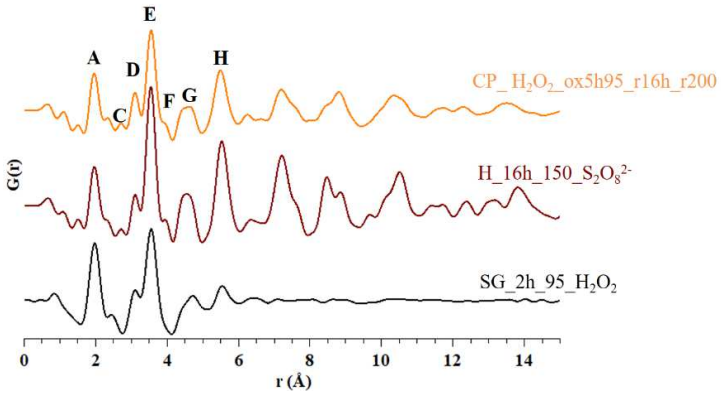


Figure 157 : PDF expérimentales des échantillons de RuO_2 synthétisées par différentes voie de synthèses.

Les pics E. G et H correspondent majoritairement à des distances Ru-Ru. Pour le pic E, ces distances sont les premières distances Ru-Ru selon la direction (110). le pic G correspond, selon les directions (100) et (010) aux paramètres de maille *a* et *b* et finalement le pic H est attribué à des distances Ru-Ru entre deux chaines d'octaèdre.

Le pic F est bien plus atténué dans les PDFs expérimentales que dans celle calculée à la partie précédente. Il est représenté au mieux par un épaulement dans les trois voies de synthèse. Ce pic F, à 4 Å, correspond à des distances O-O entre sommet d'octaèdre et Ru-O entre chaines d'octaèdre. Cette atténuation peut être due à un désordre au sein des NPs au niveau de ces distances, et au facteur de diffusion des atomes d'Oxygène plus faible que celui des Ruthénium.

L'analyse PDF permet une caractérisation structurale à l'échelle atomique de ces NPs. Il est donc possible d'en déduire que les trois voies de synthèse donnent des NPs cristallines de RuO_2 avec un arrangement rutile maintenu à moyenne distance. Les différences entre les méthodes de synthèse seront analysées en détails en dans les parties III. 4. et III. 5.

b. Mise en évidence de la répétabilité

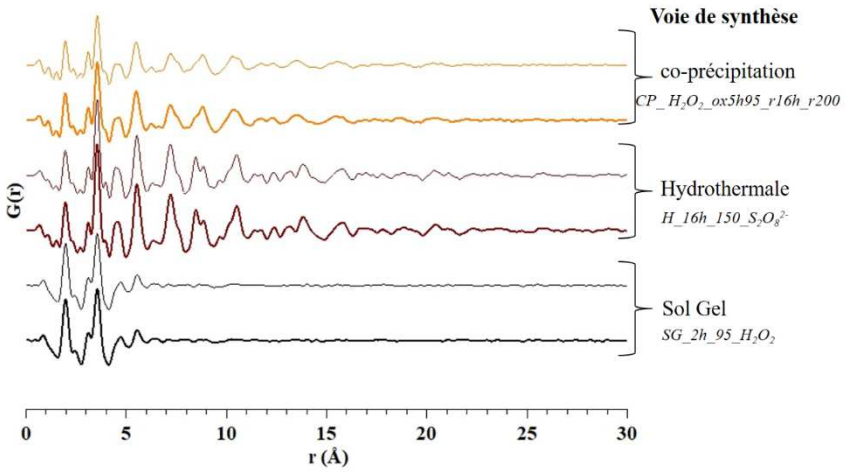


Figure 158 : PDF expérimentales de 6 échantillons pour 3 voies de synthèses. 2 échantillons (ceux de même couleur) correspondent au même protocole de synthèse.

Pour les trois synthèses présentées précédemment, chaque protocole de synthèse a été répété plusieurs fois, à des moments différents, dans le même laboratoire et par la même expérimentatrice. Il s'agit donc d'une étude de répétabilité des synthèses. (*Figure 158*) (Annexe 5)

La comparaison des PDF expérimentales deux à deux montre que, pour une même voie de synthèse, les PDF obtenues sont parfaitement similaires jusqu'à 30 Å. Les synthèses de NPs de RuO_2 par voie sol-gel, hydrothermale et co-précipitation sont donc répétables. De plus, par ces comparaisons, nous montrons aussi la fiabilité et la robustesse du montage et de l'analyse PDF.

Nous avons montré que l'ensemble des voies de synthèse permettent la formation de NPs de RuO_2 de phase rutile, ainsi que la répétabilité de ces protocoles et la fiabilité des mesures PDF. Il est ainsi possible d'étudier, à présent, les différences entre les différentes méthodes de synthèse.

4. Evolution du domaine de cohérence

Une des principales différences observées entre les PDFs expérimentales est la distance à laquelle le signal s'atténue jusqu'à atteindre zéro. Cette distance radiale correspond donc à la limite au-delà de laquelle il n'y a plus de corrélation entre atomes. Autrement dit, on peut associer la longueur du domaine de cohérence à la taille des cristallites et donc à la taille de la NP.

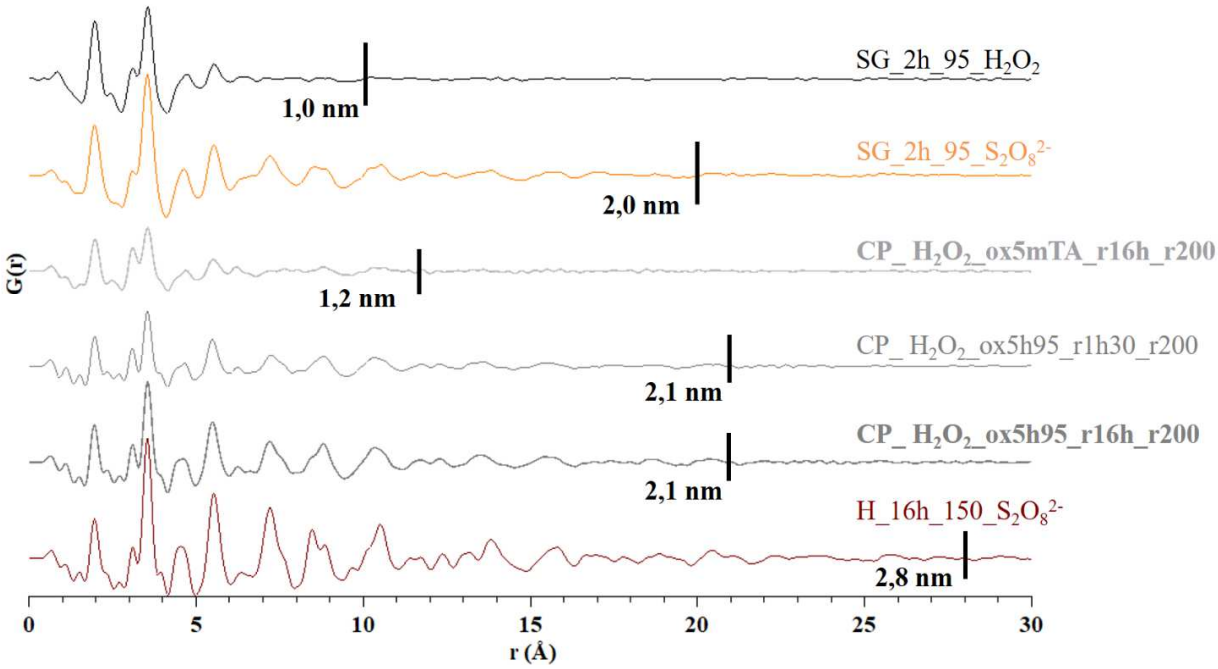


Figure 159 : PDF expérimentales de NPs de RuO_2 des différentes méthodes de synthèse.

La comparaison entre chaque voie de synthèse met en évidence la différence des longueurs de cohérence. (*Figure 159*) En première approche, pour de petites particules, on peut considérer que la longueur de cohérence est similaire à la taille de la NPs. Les particules les plus petites sont celles synthétisées par la voie sol-gel (1,0nm) et les plus grandes par voie hydrothermale, avec un diamètre de 2,8 nm. La voie par co-précipitation donne des NPs de diamètre 2,1 nm. Le *Tableau 53* compare ces longueurs pour les trois voies. Les résultats sont en accord avec la microscopie présentée au chapitre 1 pour les échantillons des voies sol-gel et co-précipitation. Mais pour la voie hydrothermale, les tailles diffèrent : 1,3 nm par analyse des clichés MET contre 2,8 nm pour la longueur de cohérence PDF.

L'estimation de la taille des NPs par la longueur de cohérence est une technique très fiable pourvu que l'échantillon soit cristallin, ce qui est le cas ici. On pourrait imaginer que des interactions inter-particulaires organisées influencent le signal PDF au-delà des particules, mais cela semble peu probable. De plus, l'affinement présenté en partie suivante (partie IV.2 et 3.) est de qualité satisfaisante, confirmant le diamètre de 2,8 nm obtenu par PDF. En revanche les sources d'erreurs des mesures MET sont plus nombreuses, comme le fort taux d'agglomération des NPs sur la grille, la limite de résolution de l'appareil ou encore les sources d'erreurs lors de la mesure avec le logiciel.

Tableau 53 : Comparaison des tailles des NPs obtenues par les clichés MET et par la longueur de cohérence en PDF

Référence de l'échantillon	Taille par MET (nm)	Taille par PDF (nm)
SG_2h_95_H_2O_2 (1)	1,3 ± 0,2	1,0 ± 0,2
SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6)	1,8 ± 0,6	2,0 ± 0,2
H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29)	1,3 ± 0,3	2,8 ± 0,2
CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40)	1,8 ± 0,3	2,1 ± 0,2
CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200 (39)	1,8 ± 0,3	2,1 ± 0,2
CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r16h_r200 (35)	1,5 ± 0,3	1,2 ± 0,2

Pour les deux échantillons synthétisés par la voie sol-gel, la longueur de cohérence augmente avec le changement de l'oxydant de H_2O_2 à $S_2O_8^{2-}$ par une voie sol-gel. Elle est de 1,0 nm pour le premier contre 2,0 nm pour le second. Les NPs particules de SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ sont donc plus grandes, elles sont plus cristallines car les pics sont mieux définis. La même observation a été faite dans le chapitre 1 à partir des diffractogrammes ; ils sont mieux définis avec $S_2O_8^{2-}$ comme oxydant et les clichés MET donnent une estimation de la taille des particules à 1,8 ± 0,6 nm.

Les échantillons CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200 et CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 ont des longueurs de cohérence 2,1 nm. Le temps de recuit n'influence donc pas la longueur de cohérence pour les synthèses par co-précipitation. En revanche, l'échantillon CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 a une longueur de cohérence de 1,2 nm, bien plus faible que les autres échantillons. Les différences dans le protocole de synthèse sont la température et le temps de contact avec l'oxydant. Il semble donc que ce facteur soit donc un paramètre majeur pour le processus de cristallisation.

Les différences de tailles de NPs et de longueur de cohérence ne sont pas les seules différences observées entre les PDFs expérimentales des différentes voies de synthèse, une analyse plus fine est menée afin de mettre en évidence ces différences.

5. Analyses fines des PDFs expérimentales

a. À courtes distances

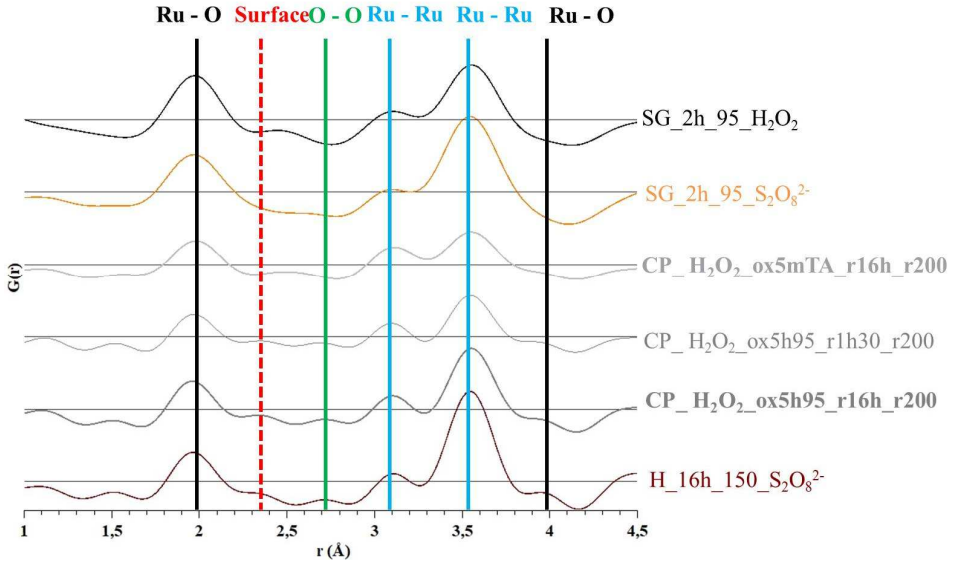


Figure 160 : Comparaison des PDF expérimentales des trois voies de synthèses entre 1 et 4,5 Å.

Le détail des PDF entre 1 et 4,5 Å permet de décrire l'arrangement local selon les différentes voies de synthèses. (*Figure* 160) Les échantillons H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29), CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) et CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200 (39) sont similaires. Ils présentent des pics aux mêmes positions, à savoir : 1,96, 2,71 et 3,11 et 3,54 Å correspondants respectivement aux longueurs des liaisons Ru-O constituants les octaèdres RuO_6, (traits noirs) aux premières distance O-O des arêtes des octaèdres RuO_6 (traits verts), aux premières distances Ru-Ru entre deux octaèdres liés par arêtes et aux premières distances Ru-Ru entre deux chaînes d'octaèdres principalement (traits bleus), Les octaèdres RuO_6 sont donc intacts On peut tout de même noter que les intensités sont plus faibles et les pics légèrement plus larges dans le cas des deux échantillons synthétisés par co-précipitation que dans le cas de la voie hydrothermale, la cristallinité y est donc moins importante. De plus, on constate la présence d'un pic à 2,37 Å (en rouge sur la *Figure 13*), qui n'appartient pas à la structure rutile.

En ce qui concerne les PDF des trois autres échantillons : SG_2h_95_H_2O_2 (1), SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6), CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35), trois des pics précédemment cités (1,96, 3,11 et 3,54 Å) sont présents avec un très léger déplacement vers des *r* plus grands, à 1,98, 3,12 et 3,56 Å. Ces légers déplacements peuvent être dus à une déformation et dilation des octaèdres RuO_6. Il y a une augmentation significative de la largeur du pic à 3,54-3,56 Å notamment pour SG_2h_95_H_2O_2 (1) et CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35), ce qui montre une augmentation du désordre, cohérent avec la taille plus petite de ces deux échantillons. On note un élargissement excessif, jusqu'à disparition du pic à 3,98 Å pour SG_2h_95_H_2O_2 (1). Ce pic correspond aux distances Ru-O entre deux chaînes d'octaèdre. Les distances Ru–Ru

restant relativement fixes, on en déduit que ce changement est dû à un désordre positionnel plus important au niveau des atomes d'Oxygène.

La zone comprise entre 2,2 et 2,9 Å présente quelques changements en fonction de la méthode de synthèse. Pour les échantillons H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29), CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) et CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200 (39), décrits en premier, elle présente un pic à 2,71 Å, attribuable à une liaison O-O. Et le pic à 2,37 Å, déjà remarqué auparavant, ne correspond pas à un pic de la structure rutile.

Chaque méthode de synthèse conduit à la présence des molécules d'eau et des impuretés en surface à la fin de la synthèse : la voie par co-précipitation présente des Na^+, les deux autres des Cl^- et lorsque l'oxydant utilisé est le $S_2O_8^{2-}$, du Soufre. Ce pic supplémentaire présente la même intensité et la même position pour les échantillons par voie hydrothermale et par voie de co-précipitation. Il ne peut donc pas s'agir d'impuretés, différentes pour ces deux méthodes. Restent les molécules d'eau de surface. D'après le modèle DFT de NP présentée en chapitre 2, il existe des liaisons Ru-(OH_2) entre 2,14 et 2,25 Å. En tenant compte de l'agitation thermique (les calculs DFT sont à 0K), le pic expérimental à 2,37Å pourrait convenir. Nous proposons donc que le pic expérimental à 2,37Å soit la signature de liaisons de surface entre Ru etOH_2.

Lorsque la cristallinité diminue, pour les trois autres échantillons SG_2h_95_H_2O_2 (1), SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ (6) et CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35), les élargissements de pics sont très importants. On ne distingue plus deux pics différents mais un unique pic très large centré à environ 2,5 Å. On suppose que la contribution de la liaison de surface Ru-OH_2 éclipse complètement le faible pic O-O, dans une structure fortement désordonnée.

b. À moyennes et longues distances

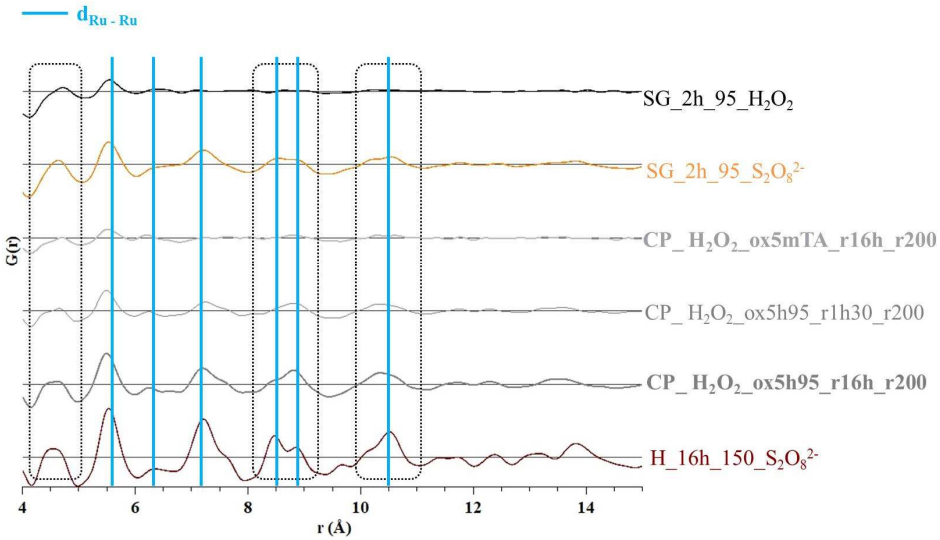


Figure 161 : Comparaison des PDF expérimentales des trois voies de synthèses entre 4 et 15 Å. Les encadrés pointillés correspondent à des zones décrites dans le texte.

L'étude détaillée à moyenne distance entre 4,0 et 15,0 Å montre un élargissement et amortissement des pics de PDF à moyenne distance. (*Figure 161*) Cet élargissement traduit un

désordre croissant. Pour les échantillons dont les tailles sont les plus petites, SG_2h_95_H_2O_2 (1), et CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200 (35), on observe même une extinction du signal dès 10,0 Å, soit la longueur limite de cohérence. Cependant les allures globales des PDF restent similaires d'une voie de synthèse à l'autre, et similaire aussi à une structure rutile. Les trois premiers pics correspondant à des distances Ru-Ru (traits bleus) à 5,5, 6,3 et 7,2 Å sont présents dans toutes les PDFs et restent à la même position. La modification de cristallinité et de taille de la NPs ne joue pas sur les positions des Ru à cette distance.

Certains massifs (encadré en pointillé) entre 4,2-5,0 Å, 8,0-9,3 Å et 9,8-11,0 Å subissent une nette évolution. On constate l'effondrement de l'intensité avec la diminution de la taille des NPs. Le premier massif les pics modifiés correspondent à des liaisons Ru-O, ce qui corrobore l'hypothèse faite précédemment d'un désordre positionnel des Oxygènes à moyenne distance. Dans les deux massifs suivants, ce sont des distances Ru-Ru qui sont mises en jeu. Ces distances correspondent à des distances « lointaines », inter-chaines. Les liaisons par sommet semblent donc désordonnées. Ces Ru étant plus lointains, ils peuvent correspondre à une approche de la surface, donc à un désordre positionnel plus important.

En conclusion, les unités octaédriques RuO_6 ainsi que leur enchainement local sont conservés indifféremment de la méthode de synthèse adoptée. La différence se fait à l'échelle de la deuxième sphère de coordination, où le désordre positionnel au niveau des Oxygènes est plus important et entraine une modification des pics plus visible. On en déduit que la structure est très proche de la structure rutile attendue avec un désordre localisé au niveau du sous réseau d'oxyde. Ce désordre augmente avec la diminution de la taille des particules. De plus, les chaînes de Ru à « longue » distance sont aussi perturbées ce qui induit un désordre des Ru en surface.

IV. Analyse quantitative des PDFs expérimentales et obtention d'un modèle structural réaliste pour RuO_2

Cette partie a pour objet l'étude de l'écart entre une PDF calculée à partir d'un modèle structural et la PDF expérimentale, et la façon de minimiser cet écart pour accéder à la structure affinée réaliste des NP.

1. Affinement *vs* Ajustement d'une PDF

L'étude de l'écart PDF calculée / PDF expérimentale peut se faire de deux manières : par affinement ou ajustement.

L'affinement est la méthode la plus couramment pratiquée. Pour minimiser la différence entre la PDF calculée et celle expérimentale, on autorise les paramètres structuraux issus des bases de données de cristallographie (position atomiques, paramètre de maille, taille de la particule) à évoluer. Ces paramètres conditionnent principalement la position des pics et leur intensité relative. En parallèle, d'autres facteurs, non structuraux, responsables de l'élargissement des pics (les facteurs d'agitation thermique, δ_1 et δ_2 facteur de correction linéaire et quadratique (voir I.2.)) et de l'intensité générale de la courbe (facteur d'échelle) sont aussi variés. Q_{damp}, responsable d'une partie de l'élargissement des pics est une constante de l'appareil qui a été au préalable affiné à 0,028 à partir d'un échantillon de référence (Silicium cristallin). Il est intéressant d'étudier les affinements, car ils permettent de comprendre les tendances de modifications structurales afin de savoir dans quel sens les paramètres de maille varient et comment bougent les atomes. Les facteurs d'accord, dits encore paramètres de reliabilité ou de fiabilité qui attestent de l'écart entre le modèle et la structure réelle et peuvent généralement être très satisfaisants. L'inconvénient de cette approche est qu'elle est purement mathématique. Les changements opérés sur la structure ne correspondent pas obligatoirement à une réalité physique ou chimique.

L'autre procédure, appelé ici ajustement, compare les PDFs expérimentales au PDFs calculées à partir de modèles structuraux DFT. Ces modèles ont été construits et optimisés par calculs DFT. Ils représentent donc des minima énergétiques. Dans cette approche, permettre la variation des paramètres structuraux comme les positions atomiques et les paramètres de maille ne serait pas cohérent. Ainsi lors d'un ajustement seuls les facteurs mathématiques qui conditionnent la forme générale des pics et leur élargissement (les facteurs d'agitation thermique, δ_1 et δ_2 facteur de correction linéaire et quadratique et facteur d'échelle) sont autorisés à varier mais aucune variation physique n'est permise au sein de la structure. Les facteurs d'accord seront donc moins bons au sens mathématique mais les réalités physique et chimique du modèle seront mieux conservées.

Dans la suite de ce chapitre il sera porté une attention particulière à la distinction entre l'affinement d'une PDF et l'ajustement d'une PDF.

2. Affinements structuraux

La partie III. met en évidence que les différentes voies de synthèse engendrent des NPs de différentes tailles et différents degrés de désordre, surtout à moyenne et courte distance.

Seul un affinement par type de synthèse va être exploité.

a. Etude de RuO_2 synthétisé par voie hydrothermale

Le premier affinement réalisée est effectué sur l'échantillon H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$, synthétisé par voie hydrothermale avec comme oxydant $S_2O_8^{2-}$ (voir chapitre 1), qui présente la meilleure cristallinité et la longueur de cohérence la plus importante (2,8 nm).

Cet affinement a été réalisé avec le logiciel PDF_{GUI}. Les paramètres structuraux initiaux sont issus de la database ICDS pour le RuO_2 (ICDS-84 575). Les paramètres autorisés à varier ont été les suivants : facteurs d'agitation thermique (pour Ru et pour O), le facteur de correction quadratique δ_2, les positions atomiques des Oxygènes et les paramètres de maille ($a = b \neq c$), ainsi qu'un facteur d'atténuation pour rendre compte de l'atténuation du signal par la taille finie de la nanoparticule. Le facteur d'accord de cet affinement de $R_w = 0,21$. (*Figure 162 A*) Pour information, les facteurs d'accords sont considérés comme acceptables en dessous de 0,40 et bons en dessous de 0,30.

Grâce à cet affinement, il est mis en évidence que les NP synthétisées sont bien du RuO_2, phase rutile. Le détail entre 0 et 10 Å de cet affinement permet les attributions de pics proposées en III. (*Figure 162 B*) La présence d'oscillations au bas *r* (<1,7 Å) est induite par la troncature de la Transformée de Fourrier à $Q_{max} = 17,0$ Å^{-1}. Le pic A, à 1,95 Å, correspond aux liaisons RuO de l'octaèdre RuO_6 (A). Le pic à 2,78 Å à celles O-O (C). Le pic suivant (D) contient la distance Ru-Ru définissant le paramètre de maille *c*, ainsi que la dernière distance O-O de l'octaèdre RuO_6. La première sphère de coordination est donc bien décrite. On observe cependant un épaulement à 2,37 Å sur la PDF expérimentale (1ère flèche noire *Figure 162 B*) que le calcul n'arrive pas à reproduire puisque cette distance ne fait pas partie de la structure. Comme suggéré en III. 5., cet épaulement pourrait être attribué à des élongations d'un certain nombre de liaisons Ru-O en surface, ou Ru-ligand H_2O.

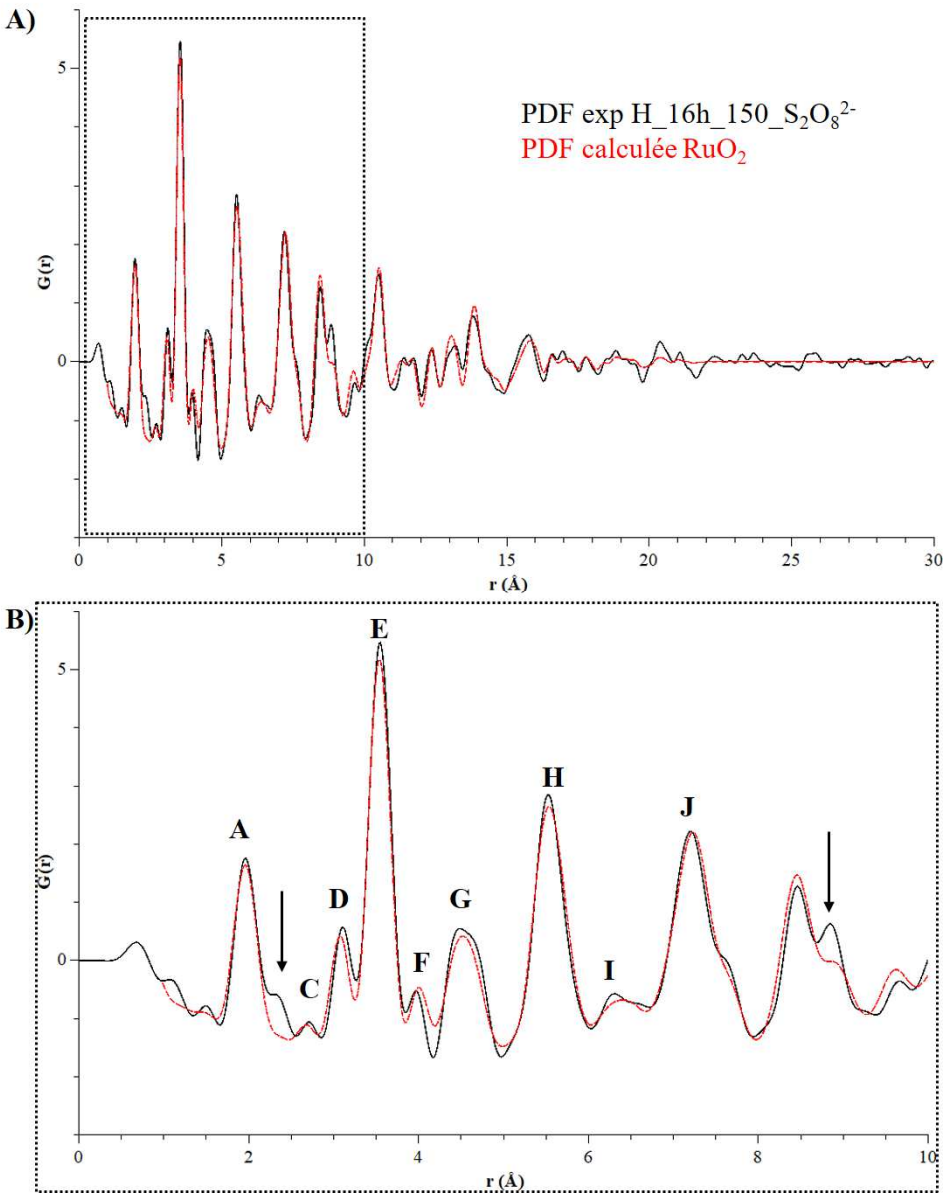


Figure 162 : Comparaison de la PDF expérimentale de H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ et de la PDF calculée après affinement pour : A) L'ensemble de la gamme de distance ; B) pour les distances comprises entre 0 et 10 Å. Les flèches noires pointent les pics non attribués décrits dans le texte.

Il est dans l'ensemble plus difficile d'affiner la courbe à grande distance ; probablement à cause d'un désordre plus grand lorsqu'on se rapproche de la surface de la nanoparticule. De plus, le pic à 8,87 Å de la PDF expérimentale n'est représenté que par un faible épaulement dans la PDF calculée. (2ème flèche noire de la *Figure 162 B.*)

Ainsi, l'affinement nous permet d'affirmer que, malgré l'absence de pic de diffraction dans les diffractogrammes RX, les NPs de RuO_2 synthétisées par voie hydrothermale ne présentent pas une structure amorphe mais bien une structure cristalline rutile, bien ordonnée à courte et moyenne distance jusqu'à environ 2 nm.

b. Etude des NPs de RuO_2 synthétisées par voie sol-gel et par voie co-précipitation

Un affinement a été réalisé sur les échantillons CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (30) et SG_2h_95_H_2O_2 (1) (*Figure* 163), en autorisant la variation des mêmes paramètres que précédemment. Les facteurs d'accord sont plus élevés (respectivement 0,39 et 0,47) mais permettent tout de même, en parallèle avec les attributions de pics, d'attester de la structure rutile dans chacun des cas. Comme précédemment, le pic expérimental à 2,37 Å (1ère flèche noire *Figure* 163 *B et Figure* 163 *D)*, attribué à des Ru-O de surfaces ou Ru-H_2O n'est pas calculé. En revanche, le pic calculé à 4,05 Å n'est qu'un léger épaulement pour les échantillons synthétisés par voie hydrothermale et par co-précipitation, et n'existe même pas pour SG_2h_95_H_2O_2(1) il s'agit du pic F, correspondant notamment aux liaisons Ru-O et O-O entre deux chaînes d'octaèdres. Le déplacement de ce pic et son atténuation atteste d'un désordre important dans l'organisation des Oxygènes des NPs.

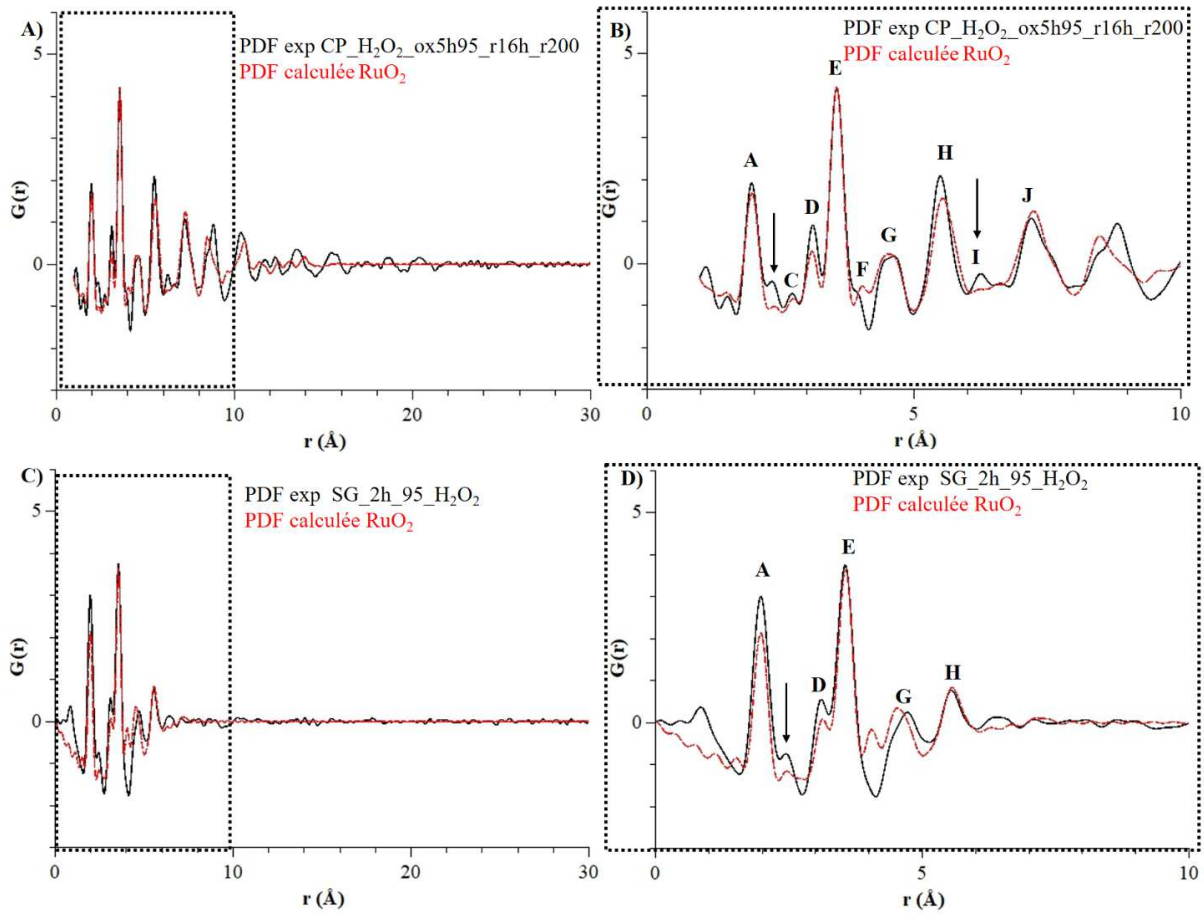


Figure 163 : Affinement entre la PDF calculée et les PDF expérimentales de : A) CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) entre 0 et 30 Å ; B) CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) entre 0 et 10 Å ; C) SG_2h_95_H_2O_2 (1) entre 0 et 30 Å ; D) SG_2h_95_H_2O_2 (1) entre 0 et 10 Å. (les flèches noires indiquent les pics non reproduits par la PDF calculée et discutés dans le texte)

Les paramètres d'affinement sont présentés dans le *Tableau 54*.

Si la structure rutile est bien décrite à courtes distances, en revanche les distances moyennes et longues montrent que l'écart croit entre les PDF calculées et expérimentales. Ceci traduit une perturbation croissante de l'agencement des octaèdres par rapport à la structure rutile idéale. Cet écart est plus important et intervient plus tôt selon *r* quand la NP est de taille plus faible, traduisant encore une fois un désordre lié à des effets de surface.

Ces affinements fournissent une taille de NPs, qui pour les trois systèmes est inférieure aux tailles mesurées. Nous attribuons ce phénomène à un désordre plus important en surface que la structure rutile n'arrive pas à accommoder et qui se traduit par un amortissement plus important de la PDF calculée.

Tableau 54 : Paramètres des affinements entre la PDF calculée de RuO_2 (ICDS – 84 575) et les PDF expérimentales de H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$, CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200, SG_2h_95_H_2O_2.

Paramètres structuraux	**RuO_2 rutile**	**H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$**	**CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200**	**SG_2h_95_H_2O_2**
a,b (Å)	4,4968	4,512	4,525	4,532
c (Å)	3,1049	3,090	3,100	3,139
Positions x_O,y_O	0,3053	0,304	0,310	0,307
U_{iso} Ru (Å²)	/	0,013	0,018	0,012
U_{iso} O (Å²)	/	0,026	0,022	0,007
Diamètre (Å)	/	23,6	17,1	8,13
R_w	/	0,213	0,389	0,473
Longueur de cohérence(Å)	/	28	21	10

Les affinements ont ainsi permis d'attester de la réalité de la structure rutile des petites nanoparticules RuO_2 alors que les diffractogrammes associés laissaient supposer un matériau amorphe. Ce type d'affinement en revanche n'a pas eu pour but de différentier les atomes de surfaces de ceux du cœur.

C'est la démarche que nous avons choisie avec la DFT (voir chapitre 2). Le désordre induit par la surface est modélisé, et l'ensemble du système est minimisé énergétiquement. Un ajustement est ensuite réalisé à partir de ces modèles physiques minimisés.

3. Apport de la DFT

a. Etude d'un modèle bulk

L'ajustement a été réalisé à partir du modèle de supermaille 3*3*6 de RuO_2, développé au chapitre 2, sur la PDF expérimentale de H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$. Ce modèle est celui utilisé par la suite pour le dopage.

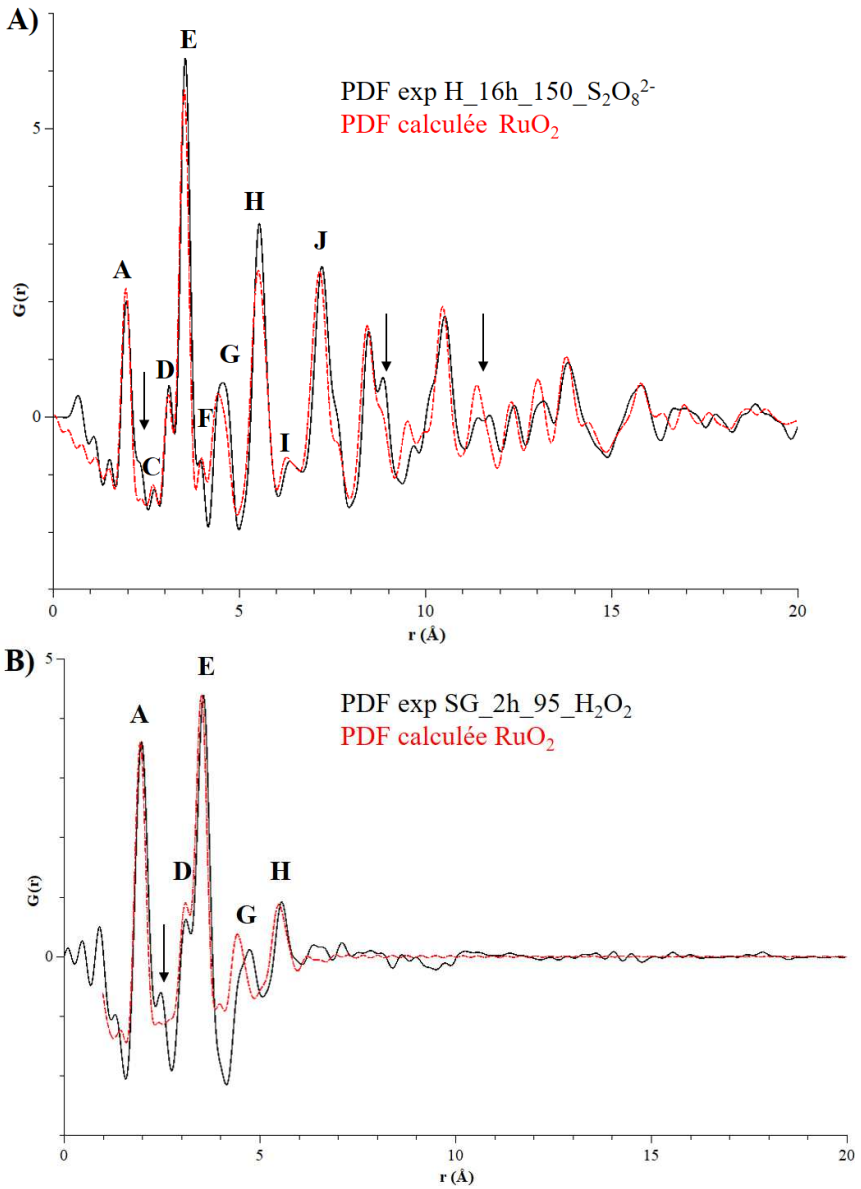


Figure 164 : Ajustement de la PDF : A) H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29) entre 0 et 20 Å ; B) SG_2h_95_H_2O_2 entre 0 et 20 Å (les flèches noires indiquent les pics non reproduits par la PDF calculée et discutés dans le texte).

Lorsque les positions atomiques et les paramètres de maille ne sont pas autorisés à varier, les facteurs d'accord sont moins bons. Ils sont de R_w = 0,37 et 0,41 pour H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29) et SG_2h_95_H_2O_2 (1), respectivement. Dans les deux cas, les distances observées rendent tout à fait compte de la présence de RuO_2 rutile (pics A, C, D, E). On retrouve l'épaulement à 2,37 Å dans les PDF expérimentales. C'est en accord avec notre hypothèse d'une distance Ru-O particulière en surface, qui n'est pas calculée dans le modèle DFT bulk. À grande distance, l'accord est plus faible. Pour H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29), le pic expérimental à 8,87 Å n'est toujours pas représenté, avec un décalage expérimental/calculé pour le pic suivant (à 9,65 Å exp, 9,47 Å calc). De plus, le double pic expérimental à 11,37 et

11,71 Å est calculé par un pic unique à 11,35 Å. Pour les pics suivants, le modèle ne parvient pas complètement à mimer l'élargissement des pics.

Dans le cas de SG_2h_95_H_2O_2 (1), le plus faible domaine de cohérence fait intervenir plus tôt en *r* le décalage expérimental / calculé. Le désordre de surface, d'autant plus important que les particules sont petites, n'est pas pris en compte dans le modèle DFT bulk. (*Figure 164*)

Les analyses PDF nous ont montré que les NPs synthétisées présentaient bien une structure rutile RuO_2. Les modèles DFT bulk permettent de rendre compte de ces structures et donnent un accord raisonnable avec les NPs obtenues. Cependant il est mis en évidence que la présence d'espèces et de désordre en surface des particules n'est pas pris en compte par ce type de modèle. Pour rendre compte de cette désorganisation de surface tout en conservant une réalité physico-chimique, des calculs DFT sur NPs ont permis de construire des modèles plus réalistes (chapitre 2) qui présentent la désorganisation de la structure en surface, ainsi que l'eau présente en surface. L'étude de ces ajustements est donc présentée dans la partie suivante.

L'ajustement est plus difficile avec des particules plus petites, la proportion d'atomes en surface étant plus importante par rapport à celle des atomes de cœur. C'est pourquoi nous avons construit un modèle de NP afin de mieux rendre compte de ces effets de surface. De nouveaux ajustements ont été réalisés sur ces modèles de NPs de RuO_2.

b. Ajustement à partir d'un modèle RuO_2 NP

i. La nanoparticule modélisée

Ce modèle a été présenté en chapitre 2. La NP a été construite à partir d'une supermaille 3*3*5 optimisée de RuO_2. Elle mesure 1,2 nm de diamètre et la surface a été décorée de molécules d'eau dissociées et moléculaires afin de conserver la stœchiométrie de RuO_2. Cette taille a été déterminée à partir des mesures de taille de cliché MET sur les premiers échantillons réalisés (SG_2h_95_H_2O_2 (1)). L'optimisation par DFT de cette structure a mis en évidence d'importants changements de longueurs et d'angles de liaison en surface.

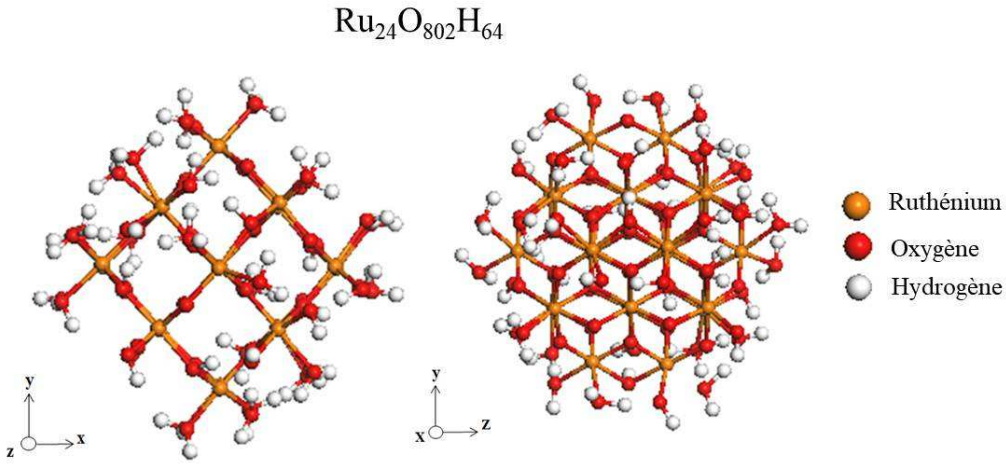


Figure 165 : Représentation du modèle de NPs optimisé par DFT.

ii. Ajustement PDF à partir d'un modèle DFT de NP

Les NPs ont été construites dans une boîte de calcul, incluant du vide. Lors du calcul des PDF calculées, ce vide est aussi calculé, et engendre des oscillations qu'il est nécessaire de soustraire par l'évaluation d'une fonction polynomiale d'ordre 6. Le logiciel PDF_{GUI} utilisé précédemment ne permet pas l'évaluation et la soustraction de cette fonction polynomiale de manière automatisée. Pour cela, les ajustements suivants ont été réalisés avec le logiciel DISCUS, à partir des PDF expérimentales des trois échantillons affinés précédemment correspondant chacun à une voie de synthèse : SG_2h_95_H_2O_2 (1), H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29) et CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) (*Tableau 54*)

Lors de ces ajustements, aucune position atomique ni aucun paramètre de maille n'a été autorisé à varier. Seules les modifications des agitations thermiques, le facteur d'échelle, et le « sratio » avec une valeur de coupure de 3,8 Å ont été autorisées.

En fonction de la longueur de cohérence des différents échantillons, ils peuvent être séparés en deux groupes, ceux de diamètre inférieur à 2 nm (SG_2h_95_H_2O_2 (1)) et ceux de diamètre supérieur à 2 nm (H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29) et CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40)) pour lesquels on s'attend logiquement à des écarts plus grands.

a) Etude de l'échantillon inférieur à 2 nm

L'ajustement à partir du modèle de NPs sur SG_2h_95_H_2O_2 est représenté en *Figure* 166. Dans ce cas le facteur d'accord obtenu est de R_w = 0,37. Les paramètres d'ajustement sont présentés dans le *Tableau 55*.

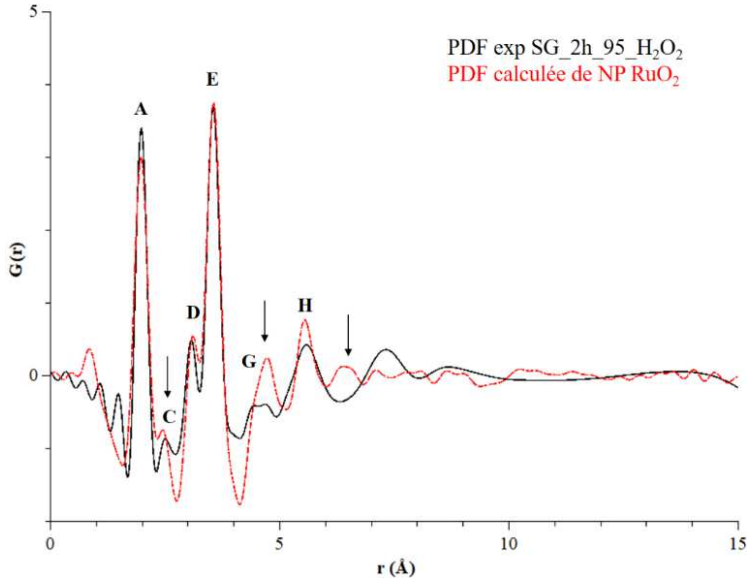


Figure 166 : Ajustement entre la PDF expérimentale SG_2h_95_H_2O_2 (1) et la PDF calculée à partir du modèle de NP optimisé par DFT. (Les flèches noires indiquent les pics non reproduits par la PDF calculée et discutés dans le texte)

Tableau 55 : Paramètre d'ajustement PDF pour l'échantillon SG_2h_95_H_2O_2.

Paramètres	**SG_2h_95_H_2O_2**
U_{iso} Ru (Å²)	0,063
U_{iso} O (Å²)	0,149
$r_{cut\ (Å)}$	3,8
s_{rat}	0,56
R_w	0,38

Le facteur d'accord est bon, meilleur qu'avec l'ajustement à partir de la structure « bulk » de RuO_2 issue de la DFT. Ceci valide notre hypothèse qu'il faut bien tenir compte du désordre de surface pour décrire correctement la structure des NP RuO_2. Les paramètres d'agitation thermique sont relativement élevés ce qui traduit aussi ce désordre.

Cet ajustement rend bien compte de l'ordre à courte distance. Les pics A des liaisons Ru-O de l'octaèdre RuO_6, D, à 3,10 Å, de la plus courte distance Ru-Ru et E, à 3,54 Å, des distances Ru-O entre deux chaînes d'octaèdre ainsi que des distances Ru-Ru selon la direction [110] sont bien reproduits par l'ajustement.

L'ajustement de l'ordre à moyenne distance est moins bon, le pic à 5,55 Å (H), des distances Ru-Ru entre 2 chaînes d'octaèdres, est encore bien ajusté, signe que les Ruthénium entre eux ont une organisation similaire au cœur et en surface. Cependant, le pic à 4,54 Å (G) des distances Ru-O et O-O, n'est pas corrélé avec la PDF calculée, de même que le pic I à 6,21 Å, qui lui représente des distances Ru-Ru à longues distances.

Malgré le désordre induit par la formation de la NP et son optimisation en DFT certains pics à moyenne distance n'arrivent pas à être reproduits. Ceci peut être expliqué par le fait que les calculs DFT sont menés à 0K, l'agitation thermique peut engendrer des mouvements des atomes en surface non pris en compte ici, qui expliquerait les différences à moyennes distances.

Cependant, l'accord pour les courtes distances est très bon. La structure rutile est bien conservée. Le facteur d'accord est bien meilleur qu'avec l'affinement. De plus, le modèle DFT utilisé représente bien un minium énergétique.

iii. Etudes des échantillons supérieurs à 2 nm

Dans les mêmes conditions que l'ajustement présenté précédemment, les PDF de CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) et H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29) et modèle DFT de la NP sont ajustés.

Tableau 56 : Paramètre d'ajustement PDF pour l'échantillon CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) et H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29) avec le modèle de NP de 1,2 nm de diamètre.

Paramètres	**CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40)**	**H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29)**
U_{iso} Ru (Å²)	0,96	0,52
U_{iso} O (Å²)	3,83	2,45
rcut	3,8	3,8
s_{rat}	0,98	0,99
R_w	0,43	0,43

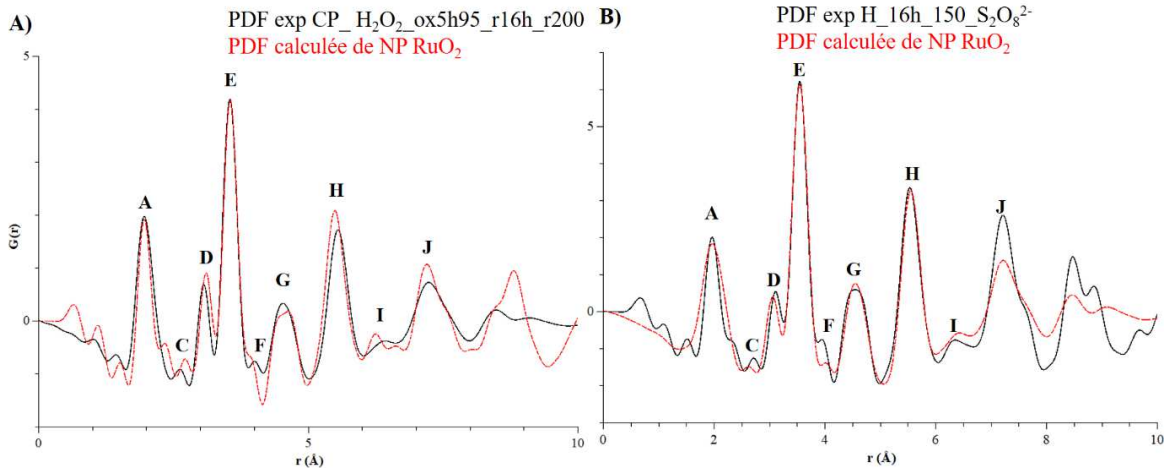


Figure 167 : Ajustement des PDF expérimentales et des PDF calculées à partir du modèle de NP de 1,2 nm de diamètre A) l'échantillon CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) B) l'échantillon H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29)

Les courtes distances sont de nouveau bien reproduites. Entre 1 et 4 Å, la première sphère de coordination du Ruthénium est fidèle. Cependant, les facteurs d'accord de R_w = 0,43 sont supérieurs à l'ajustement fait à partir du modèle « bulk ». Ce modèle de NP ne semble donc pas adapté à la description de ces échantillons. Ceci s'explique par le fait que les longueurs de cohérence des PDF expérimentales sont supérieures à la taille du modèle. Ce dernier ne peut donc pas rendre compte des distances à moyenne et longue distances.

Pour se faire, un autre modèle de NPs de RuO_2 a été généré. Cette NP a un diamètre de 2 nm. Ce modèle comporte 708 atomes et est compris dans une boîte de calcul rempli de vide, il nécessite donc un important coût en temps de calcul afin d'être optimisé par DFT, ce qui n'a pas encore été réalisé. La NP ainsi construite possède en surface des molécules d'eau dissociées et moléculaires afin d'obtenir une surface neutre et de rendre compte de la surface des NPs hydratées décrite dans les chapitres précédents.

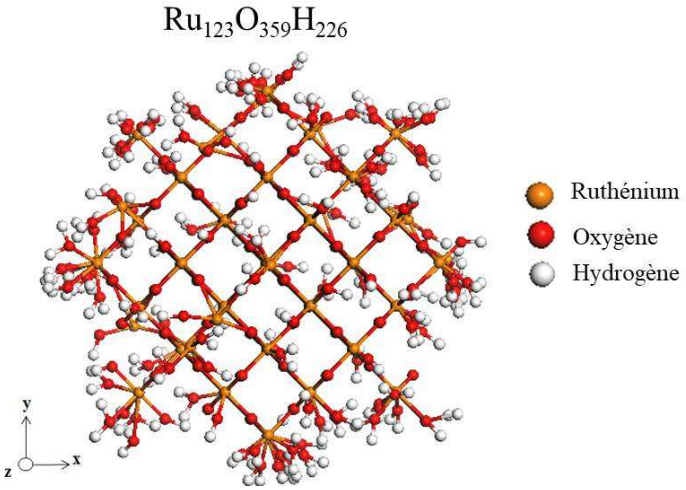


Figure 168 : Modèle d'une NP de RuO_2 de 2 nm de diameter

À partir de ce modèle, non optimisé par DFT, des ajustements ont été réalisés sur les deux échantillons : CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) et H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29). Les courbes sont présentées en *Figure 169* et les paramètres d'ajustements dans le *Tableau 57*.

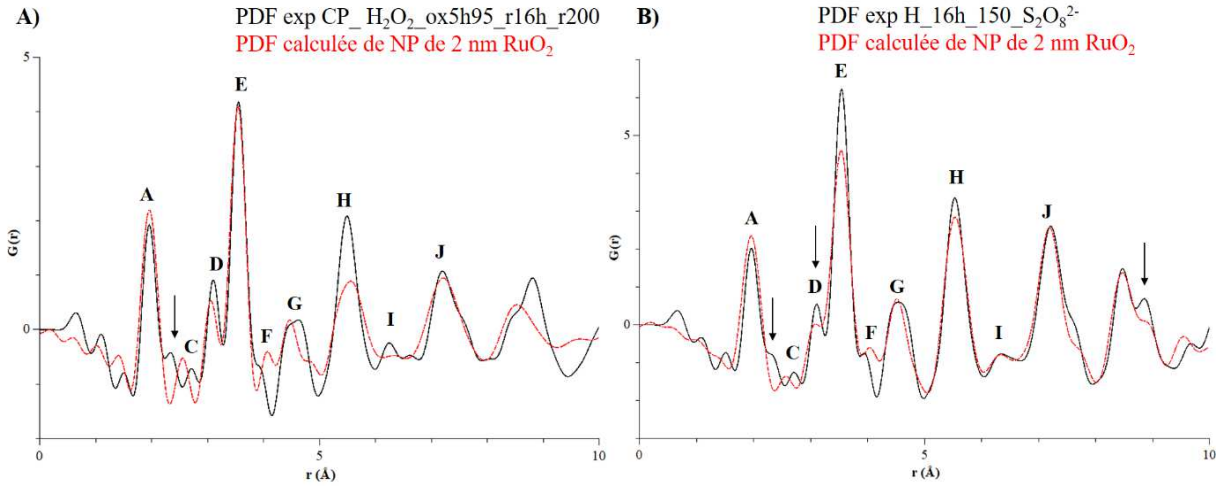


Figure 169 : Comparaison des PDF expérimentales et des PDF calculées et ajustée à partir de la NP de 2 nm de diamètre pour : A) l'échantillon CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) ; B) l'échantillon H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29). (Les flèches noires indiquent les pics non reproduits par la PDF calculée)

Tableau 57 : Paramètres des ajustements entre les PDFs expérimentales CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) et H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29) et la PDF calculée à partir du modèle de la NP de 2 nm.

Paramètres	**CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40)**	**H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29)**
Uiso Ru (Å²)	0,035	0,013
Uiso O (Å²)	0,120	2,26
r_{cut}	3,8	3,8
s_{rat}	0,52	0,91
R_w	0,44	0,28

Pour l'échantillon CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) ce deuxième modèle à un facteur de reliabilité similaire au modèle de NP plus petite. Les premiers pics A, C, D, E sont aussi bien reproduits dans les deux modèles. En revanche, l'intensité du pic H n'est pas bien calculée pour la NP de 2 nm, alors que celle du pic I rend mieux compte de ce dernier modèle que dans le précédent. En revanche, pour l'échantillon H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$(29), le facteur est bien plus faible pour la NP plus grande (R_w = 0,28 contre 0,43 pour le modèle de 1,2 nm). Les intensités des pics à longues distances (I, J, et ceux entre 8 et 9,5 Å) sont mieux décrites dans ce deuxième modèle. Ces pics correspondent notamment aux distances Ru-Ru à plus grandes distances entre chaînes d'octaèdre. Leur présence et leur meilleure description attestent d'une organisation à *r* plus élevée.

En conclusion, l'utilisation de modèle de NPs permet de mieux rendre compte des échantillons, à condition de prendre un modèle correspondant à la longueur de cohérence de la PDF expérimentale. Le désordre induit en surface est donc essentiel à la construction d'un modèle réaliste des NPs de RuO_2 formées. Malgré l'avantage évident de tenir compte du

désordre de surface, les facteurs de reliabilité ne sont pas forcément meilleurs. Quels sont les avantages de l'ajustement par rapport à l'affinement ? Et quels en sont les inconvénients ?

4. Discussion « affinement » *vs* « ajustement »

Afin d'attribuer les PDF expérimentales et de rendre compte de la structure locale des NPs de RuO_2 synthétisées, plusieurs méthodes ont été mise en place sur les trois voies de synthèses : un affinement à partir de la structure cristallographique, un ajustement à partir de modèles bulk optimisé par DFT et un ajustement à partir de NPs construites et optimisées par DFT. Il est donc intéressant de comparer les paramètres obtenus suite à ces affinements et ajustements pour les différentes voies de synthèses.

Lors des ajustements, les paramètres de maille n'ont pas été autorisés à varier. Ainsi quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, ils ont les mêmes valeurs. En revanche, au cours des affinements à partir du modèle cristallographique, les paramètres de maille peuvent varier. Le paramètre *a* varie plus que le paramètre *c*. Les plus grandes déviations des paramètres de maille sont observées pour l'affinement sur les PDF des NPs synthétisées par voie sol-gel. Cette déviation est de 2,6 % pour le volume de la maille. Ceci s'explique par la faible longueur de cohérence et la difficulté de reproduire le désordre pour un modèle de solide infini.

Il est intéressant de constater par comparaison avec la maille cristallographie de RuO_2, que les affinements PDF entrainent une dilation du volume de la maille, alors que les modèles DFT après optimisation présentent une contraction de la maille. Cette contraction peut être attribuée aux méthodes DFT dans lesquelles les interactions dispersives sont calculées et peuvent être surévaluées. Par ailleurs, le modèle de NP ne peut faire partie de la comparaison des paramètres de maille car il n'y a plus de notion de maille dans une NP de 1,2 nm.

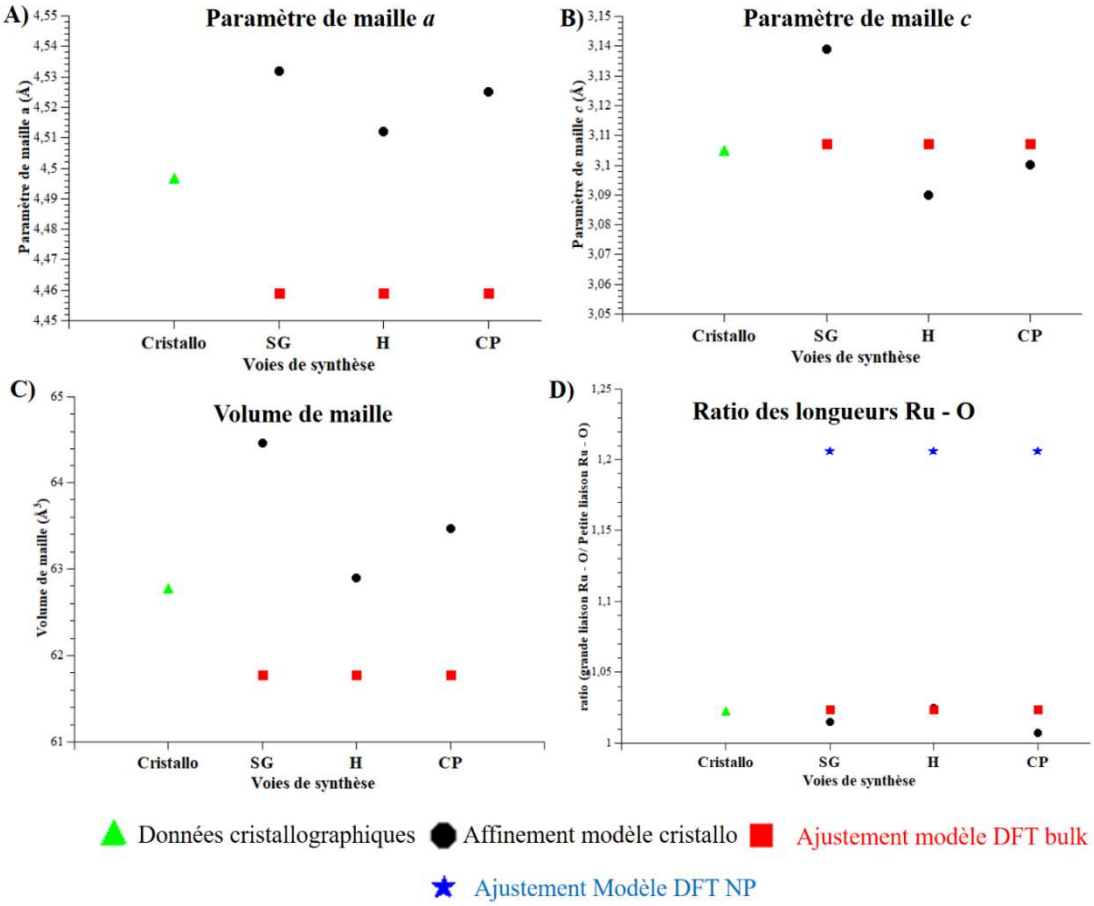


Figure 170 : Comparaison entre les données cristallographiques, les affinements PDF à partir de la structure cristallographique, des ajustements à partir de modèle DFT bulk et des ajustements à partir de modèle DFT NP pour : A), le paramètre de maille a ; B) le paramètre de maille c ; C) le volume de maille ; D) Ratio : les plus grandes liaisons Ru-O / les plus petites liaisons Ru-O au sein d'un octaèdre RuO_6.

Afin d'avoir un point de comparaison pour l'ensemble des modèles, le ratio des plus grandes longueurs de liaison Ru-O sur les plus courtes a été calculé. Dans le cadre d'un modèle de solide infini comme le modèle cristallographique ou le modèle bulk optimisé, ce ratio correspond à la longueur des liaisons des Ru-O équatoriales divisée par celles des Ru-O axiales des octaèdres RuO_6. Dans le cas de la NP, cette notion de liaisons équatoriales et axiales est perdue avec le désordre de surface. Dans ce cas, le ratio représente la moyenne des liaisons Ru-O les plus grandes par octaèdre (RuO_6) sur la moyenne des liaisons Ru-O les plus petites par octaèdre. Plus ce ratio est grand, plus les différences entre les longueurs sont importantes, et donc plus les octaèdres sont déformés, attestant du désordre de la structure. On constate que les affinements à partir de la structure cristallographique entrainent de faibles changements. En revanche, le ratio pour le modèle des NP est bien plus élevé (1,206 *vs* 1,023 pour la structure cristallographique). Ces valeurs mettent en évidence la forte anisotropie engendrée par formation de la surface, signifiant un grand désordre, Les affinements et les ajustements sur le « bulk » sont incapables de les reproduire.

De plus, les structures proposées à l'issue de l'affinement entre les PDF expérimentales et celles affinées à partir de la structure cristallographique ont été modélisées et leur énergie a été calculée par DFT avec le protocole de calcul déterminé en chapitre 2 (VASP code, GGA-PBE, correction D3-zero-damping, cut-off 400 eV). (*Figure 171*)Figure 171 : Comparaison entre les affinements PDF à partir de la structure cristallographique et les ajustements à partir de modèle DFT bulk des énergies des structures par unité chimique RuO2 en K. En comparant les énergies relatives en prenant l'énergie de la structure cristallographique comme référence, on constate que la structure issue du modèle bulk DFT est de bien plus basse énergie que les autres, ce qui signifie qu'elle est plus stable, à 0 K. Les trois structures issues de l'affinement sont clairement moins stables, avec une valeur d'énergie relative positive comprise entre 0,4 et 1,2 kJ/mol par RuO_2. La structure la plus instable d'un point de vue énergétique est celle issue de l'affinement pour la voie de synthèse par co-précipitation. Cette dernière présente une inversion du ratio des longueurs de liaisons importantes. Les liaisons axiales deviennent plus courtes que celles équatoriales, ce qui peut expliquer cette instabilité.

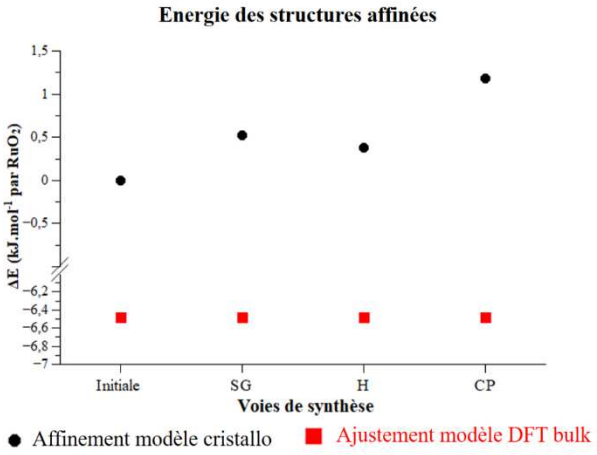


Figure 171 : Comparaison entre les affinements PDF à partir de la structure cristallographique et les ajustements à partir de modèle DFT bulk des énergies des structures par unité chimique RuO_2 en K.

En conclusion, les affinements permettent d'obtenir de bons facteurs de reliabilité, de décrire les tendances observées expérimentalement, et donc de comprendre la structure. Cependant, les structures obtenues après affinement, ont été calculées par une approche mathématique sans prendre en compte les paramètres physiques et chimiques de ces systèmes ; ils s'avèrent être effectivement instables d'un point de vue énergétique.

Les ajustements à partir des modèles DFT « bulk » ont de moins bons facteurs d'accord. Cependant, ils prennent en compte la physico-chimie des systèmes. Les modèles des NPs permettent même de prendre en compte le désordre de surface. Les modèles DFT correspondent à des minima d'énergie à 0 K. Cependant ils ne prennent alors pas en compte l'agitation thermique, inexistante à 0 K.

Un modèle réaliste serait ainsi une combinaison entre les deux méthodes.

V. Analyse des nanoparticules dopées

1. Etude des nanoparticules dopées au Co

a. Analyse des modèles bulk – calculs préliminaires

Les PDF sont calculées à partir des modèles de RuO_2 dopé Co construits et minimisés par DFT dans le chapitre 2, afin d'analyser l'effet du dopage sur les courbes théoriques (*Figure* 172). Pour rappel, deux modèles de RuO_2 dopé au Co ont été optimisés : $Ru_{104}Co_2O_{215}\square$ et $Ru_{104}Co_4O_{214}\square_2$, correspondant respectivement aux formules $Ru_{0,98}Co_{0,02}O_{1,99}$ et $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{1,98}$. Afin de mieux mettre en évidence l'influence du dopage sur les courbes PDF, deux autres modèles ont été construits et optimisés suivant le même protocole de calculs DFT, pour de plus fortes teneur en Cobalt : $Ru_{0,90}Co_{0,15}O_{1,92}$ et $Ru_{0,80}Co_{0,20}O_{1,88}$. Ces PDFs sont calculées par l'intermédiaire du logiciel PDF_{GUI}.

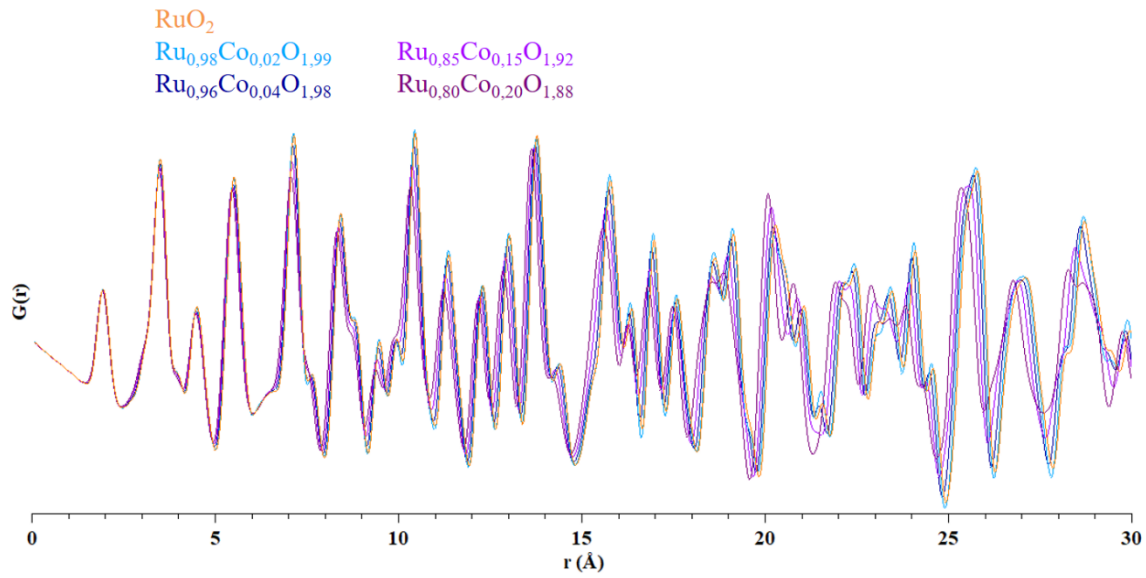


Figure 172 : PDF calculées entre 0 et 30 Å à partir des modèles DFT bulk pour un taux d'insertion de Co compris entre 0 et 20 $\%_{atomique}$. (Q_{damp} = 0,028, Q_{max} = 17, facteur d'échelle = 1)

Les courbes PDF sont similaires, avec un décalage qui devient perceptible aux grandes distances avec les teneurs croissantes en Cobalt. Afin de mieux étudier cette évolution, les PDF sont séparées en trois zones à courtes, moyennes et longues distances.

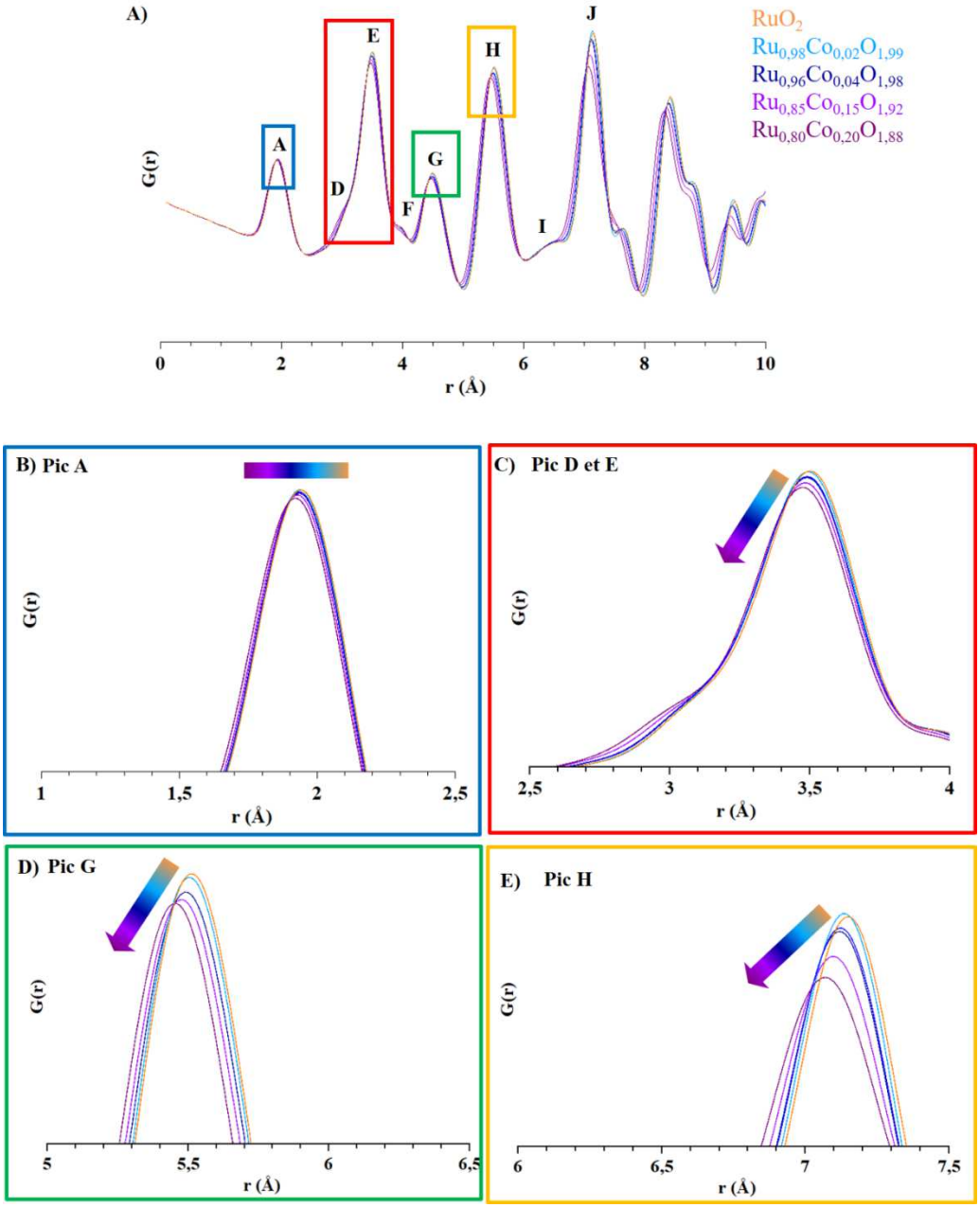


Figure 173 : PDF calculées à partir des modèles DFT « bulk » pour un taux d'insertion de Co compris entre 0 et 20 %$_{atomique}$. (Q_{damp} = 0,028, Q_{max} = 17, facteur d'échelle = 1) à courte et moyenne distances A) entre 0 et 10 Å ; B) entre 1,0 et 2,5 Å ; C) entre 2,5 et 4,0 Å ; D) entre 5 et 6,5 Å ; E) entre 6,0 et 7,5Å.

Aux très courtes distances, entre 0 et 3.1 Å, les PDFs calculées se superposent bien. Le premier pic (A) correspond aux liaisons M-O des octaèdres de la structure rutile. D'après l'analyse de la structure issue des calculs DFT du chapitre 2, les liaisons Ru-O axiales mesurent 1,93 Å et celle équatoriales 1,98 Å en équatorial et les liaisons Co-O 1,88 et 1,92 Å.

L'ensemble de ces distances contribue au pic A à 1,95 Å. La différence de sphère de coordination du Ruthénium et du Cobalt n'est pas assez drastique. Il est d'autant plus difficile d'observer une évolution car les polyèdres sont déjà déformés avant dopage. Le léger

épaulement à 3,10 Å, correspondant aux liaisons M-M et O-O (pic D sur la *Figure 173*) est très atténué et similaire pour l'ensemble des modèles.

Les premières variations selon le taux de dopage deviennent visibles pour les moyennes distances, à partir du pic suivant, le pic E, à 3,54 Å. Sur les agrandissements présentés en *Figure* 173, des sommets des pics A, E, H et H, on peut observer une diminution du maximum, avec un élargissement des pics ainsi qu'un déplacement de leur position vers des plus courtes distances. Ces changements sont d'autant plus importants que le pic se situe à de grandes distances. (*Tableau 58*) Le pic E correspond aux distances M-O entre deux chaine d'octaèdres et aux distances M-M selon la direction [110], le G aux distances M-M entre deux chaînes d'octaèdres et le H à d'autres distances M-M entre deux chaînes d'octaèdres.

Le chapitre 2 a mis en évidence une contraction des mailles des composés $Ru_{0,98}Co_{0,02}O_{1,98}$ et $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{1,98}$ d'autant plus importante que le taux en Co augmente. Cette contraction se reporte logiquement dans les tendances observées par les PDF calculées.

Tableau 58 : Récapitulatifs des positions des 2ème, 3ème et 4ème pics des PDFs calculées (en Å)

Echantillons	**RuO_2**	**$Ru_{0,98}Co_{0,02}O_{1,99}$**	**$Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{1,98}$**	**$Ru_{0,85}Co_{0,15}O_{1,92}$**	**$Ru_{0,80}Co_{0,20}O_{1,88}$**
Pic E	3,54	3,53	3,50	3,48	3,46
Pic G	5,55	5,54	5,50	5,47	5,45
Pic H	7,15	7,12	7,10	7,08	7,05

À longue distance, on observe que le décalage des pics est de plus en plus marqué. *Figure 174*. L'ensemble des pics PDF se décale d'autant plus vers la gauche que le taux de Co introduits est important.

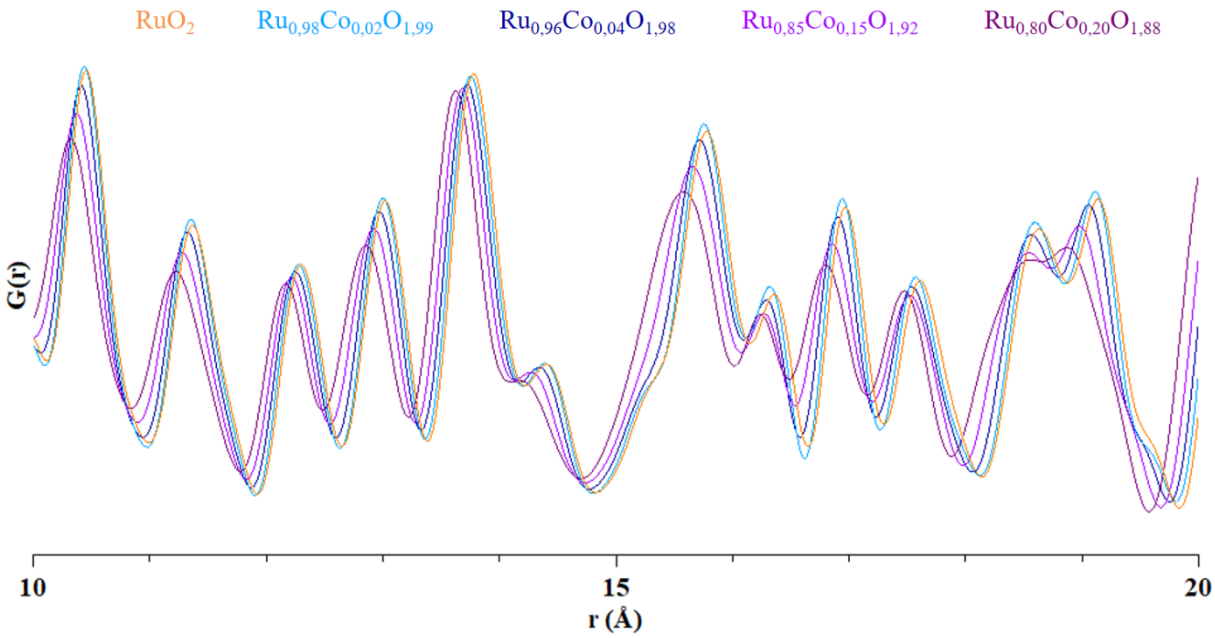


Figure 174 : PDF calculées aux grandes distances à partir des modèles DFT pour un taux d'insertion de Co compris entre 0 et 20 $\%_{atomique}$. (Q_{damp} = 0,028, Q_{max} = 17, facteur d'échelle = 1).

Pour simuler une NP, deux facteurs d'atténuation ont été appliqués avec des longueurs de cohérence de 2,8 nm (*Figure 175 A*) et de 1,3 nm. (*Figure 175 B*). Comme précédemment, on observe des pics plus larges et déplacés vers de plus courtes distances avec l'augmentation du taux d'insertion du Co. On constate aussi que plus la NP est petite, moins ces évolutions sont visibles.

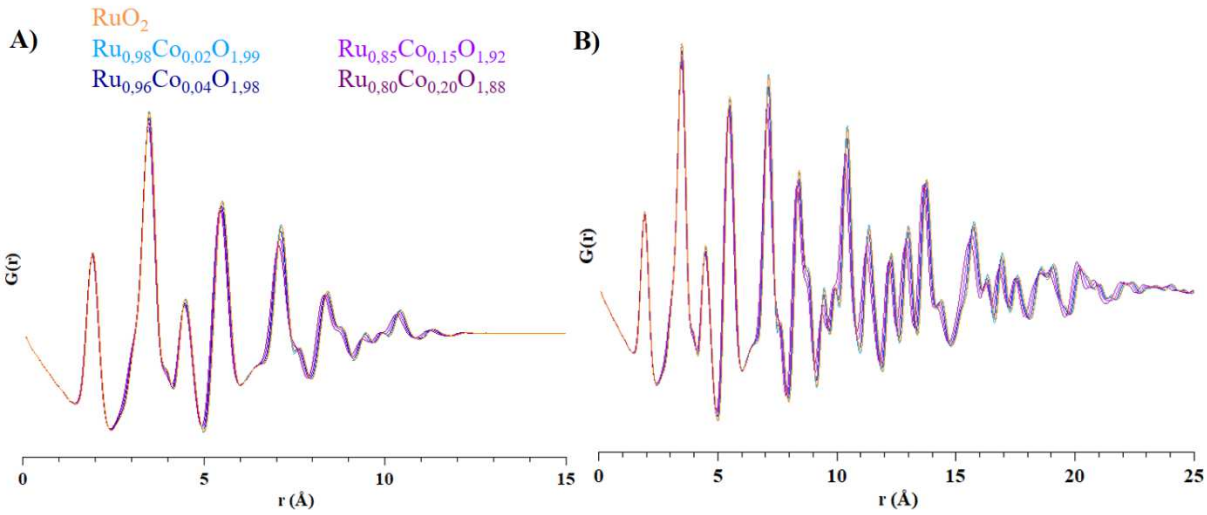


Figure 175 : PDF calculées à partir des modèles DFT bulk pour un taux d'insertion de Co compris entre 0 et 20 %$_{atomique}$. (Q_{damp} = 0,028, Q_{max} = 17, facteur d'échelle = 1) et un facteur d'atténuation de : A)2,8 nm et B) 1,3 nm.

Les analyses PDF sont donc sensibles à la composition du système étudié dans le cadre de cette thèse. Théoriquement, il est donc possible d'observer une différence entre une structure RuO_2 non dopée et une dopée au Co. Ces variations sont en revanche subtiles, et d'autant plus difficiles à percevoir que les nanoparticules sont petites.

À des fins de comparaison, des courbes PDFs ont d'autre part été calculées à partir de mélanges fictifs biphasiques RuO_2 rutile - Co_3O_4, spinelle. Les paramètres structuraux de RuO_2 et Co_3O_4 proviennent des bases de données cristallographiques (ICDS 84 575 et 96 256) et restent invariants. Seul le ratio Ru : Co est modifié de 100 :0 à 50 :50. L'intensité du pic à 1,95 Å (M-O, pic A) augmente faiblement avec l'augmentation de la quantité de Co_3O_4. Ce qui était un épaulement à 3,10 Å pour RuO_2 forme ici un pic de mieux en mieux défini avec une intensité plus importante lorsque la proportion de Co_3O_4 augmente. En revanche, le pic E est décalé vers les plus petites distances et son maximum diminue quand le ratio de Co_3O_4 augmente. Jusqu'à 10 Å, de nombreux autres pics (G, H, et J notamment) voient leur maximum diminuer, avec l'augmentation de la proportion de phase Co_3O_4. Les pics I et celui à 7,7 Å, nommé K, augmentent drastiquement en intensité avec la quantité de Co_3O_4. Dans la phase RuO_2, ces pics correspondent à des liaisons Ru-Ru ; dans la phase de spinelle de Co, ils correspondent à des liaisons Co-O et O-O.

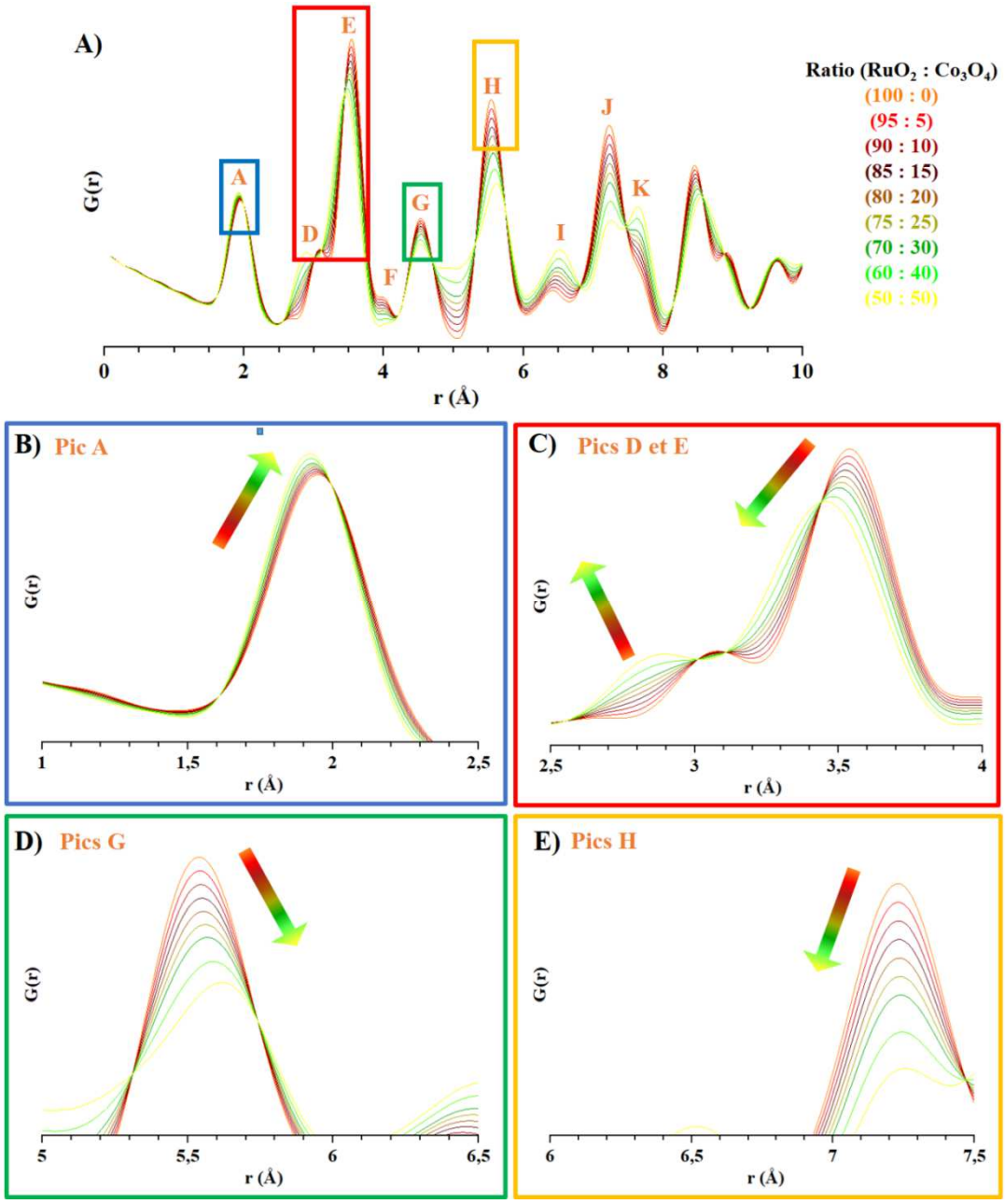


Figure 176 : PDF calculées à partir d'un mélange fictif de phase entre RuO_2 (ICDS -84 575) et Co_3O_4 (JCPDS – 2101852) (Q_{damp} = 0,028, Q_{max} = 17, facteur d'échelle = 1, facteur d'atténuation 2,4 nm) ; A) entre 0 et 10 Å ; B) entre 1,0 et 2,5 Å ; C) entre 2,5 et 4,0 Å. ; D) entre 5,0 et 6,5 Å ; E) entre 6,0 et 7,5 Å. (les pics sont attribués en fonction de la phase de départ RuO_2 seule)

Par ces études préliminaires, nous avons pu montrer qu'il est théoriquement possible de distinguer par l'analyse PDF l'insertion de Co dans la structure rutile d'un mélange biphasique RuO_2 rutile et Co_3O_4 spinelle. Pour un dopage, le premier pic à 1,95 Å reste stable, puis l'ensemble des pics remarquables évolue dans le même sens (décalage vers la gauche et diminution de l'intensité). Pour un mélange biphasique, une évolution caractéristique inverse notamment les maxima des deux premiers pics (augmentation de l'intensité du pic à 1,95 Å et une diminution de celui à 3,55 Å.) Nous avons donc par la suite étudié les échantillons synthétisés et présentés en chapitre 1.

b. Analyse PDF des échantillons dopés au Co : comparaison expériences/modèles calculés

Comme pour les échantillons de RuO_2 non dopés, tous les échantillons présentés en chapitre 1 n'ont pas fait l'objet d'une mesure PDF. Seuls quelques échantillons, issus des trois voies de synthèse, ont été analysés par PDF.

Les taux de dopage étant différents d'un échantillon à l'autre, il est difficile d'observer une tendance avec l'augmentation du taux de Co, comme ce qui a été fait pour les PDF calculées. Il a été montré au I. que les trois voies de synthèses entrainaient déjà par elles-mêmes des différences sur les PDF mesurées : longueurs de cohérence, largeur de pics…. Nous avons donc décidé de procéder à des comparaisons des modes de synthèse pour mieux détecter le dopage.

i. La voie de synthèse hydrothermale

Nous comparons la courbe PDF de l'échantillon H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29), correspondant à RuO_2 non dopé avec celle de H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (31), dont le dopage est estimée à 2 $\%_{atomique}$ de Co Par EDX-MEB, c'est-à-dire présentant la formule $Ru_{0,98}Co_{0,2}O_{2-y}H_z$.

Tout d'abord, les deux courbes PDF sont très proches, tant en positions des maxima des pics qu'en amortissement. Il s'agit donc bien dans les deux cas de nanoparticules de structure rutile (ou en tout cas en majorité puisqu'il n'y a que 2 % de Co) de domaine de cohérence 2,8 nm. (*Figure 177*)

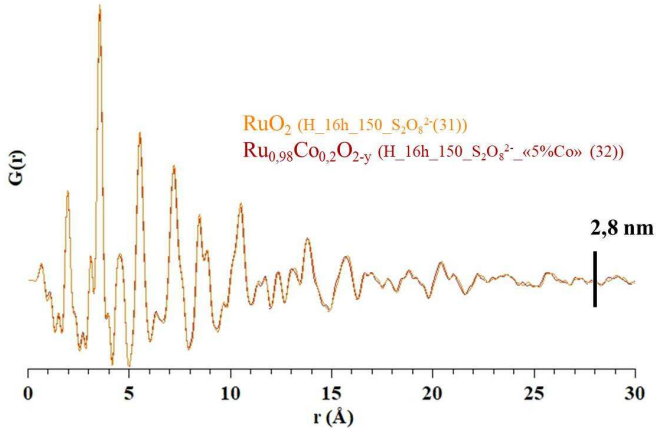


Figure 177 : Comparaison des PDF expérimentales des échantillons synthétisés par la voie hydrothermale : RuO2 (H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (31)) et $Ru_{0,98}Co_{0,2}O_{2-y}$ (H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (32)) – le trait noir correspond à la longueur de cohérence.

Pour détecter le dopage ou la séparation de phase, on étudie de plus près les deux premiers pics caractéristiques des courbes. Tout d'abord, les pics A, à 1,95 Å des échantillons H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (31) et H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (32) sont superposables (celui non dopé apparait très légèrement en dessus, mais de façon négligeable). Les pics caractéristiques suivant E, à 3,55 Å, montrent en revanche une différence significative : celui de l'échantillon

contenant du Cobalt présente un maximum à une distance plus faible d'intensité moindre. De plus, un agrandissement de la zone 11-15 Å, confirme ce décalage et une baisse d'intensité sur l'ensemble des pics.

Cette observation est en accord avec les tendances observées précédemment dans l'analyse préliminaire et correspond à un cas de dopage de RuO_2 par Co, et non à un mélange biphasique.

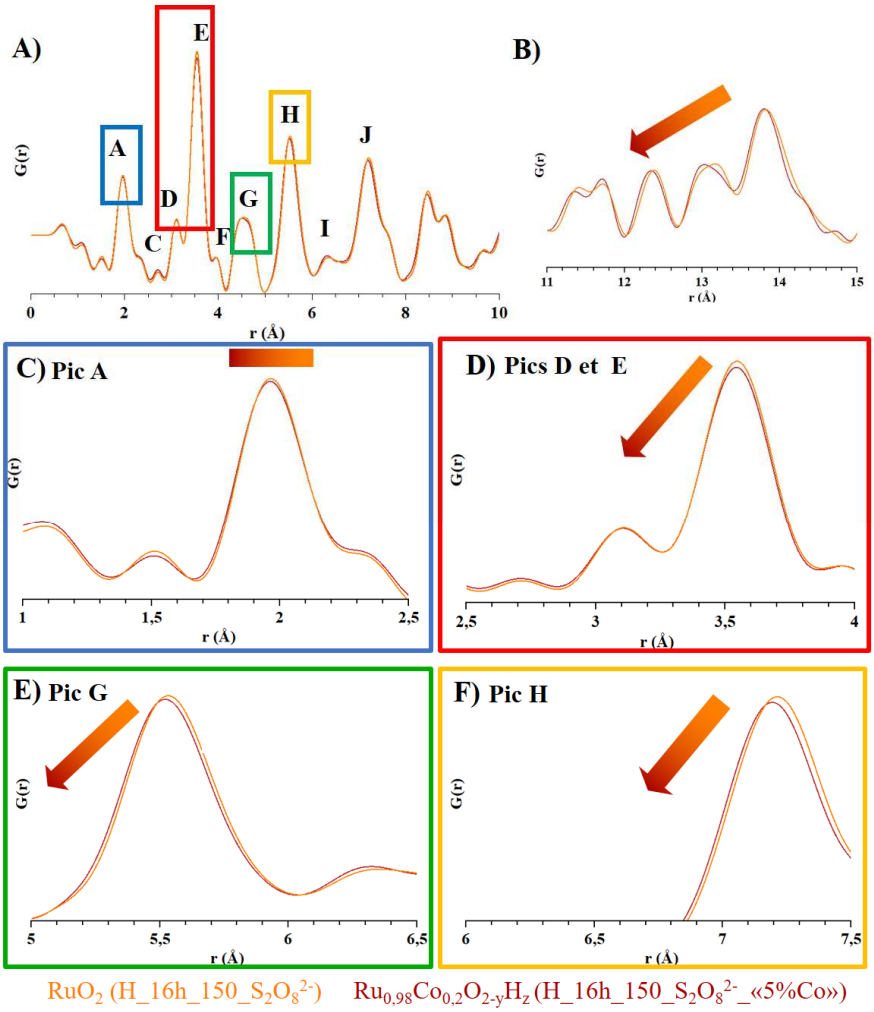


Figure 178 : Comparaison des PDF expérimentales des échantillons synthétisés par la voie hydrothermale : RuO_2 (H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$ (29)) et $Ru_{0,98}Co_{0,2}O_{2-y}$ (H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» (31)) : A) entre 0 et 10 Å ; B) Entre 11 et 15 Å; C) Entre 1,5 et 2,5 Å ; D) Entre 2,5 et 4,0 Å ; E) Entre 5,0 et 6,5 Å F) D) Entre 6,0 et 7,5 Å.

Sur ce premier exemple, l'étude de la composition et de la structure par les analyses PDF montrent leur efficacité. Ce protocole d'analyse a été mis en place sur les autres modes de synthèse, notamment sur ceux synthétisés par la voie de co-précipitation.

ii. La voie par co-précipitation

Par cette voie de synthèse, les NPs dopées au Co présentent un taux d'insertion de $4\%_{atomique}$ d'après les analyses EDX-MEB. Les échantillons sélectionnés pour les mesures PDF

sont ceux ayant subi un traitement à l'oxydant de 5h à 95°C puis un recuit à 200°C pendant 16h. L'échantillon de RuO_2 non dopé synthétisé dans les mêmes conditions a déjà été étudié en partie II. La comparaison entre CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40) et CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Co» (45), de formule $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$, est présentée dans la *Figure* 179. Les deux PDF montrent des courbes similaires avec des longueurs de cohérence de 2,1 nm. Ces deux échantillons correspondent donc bien une structure rutile.

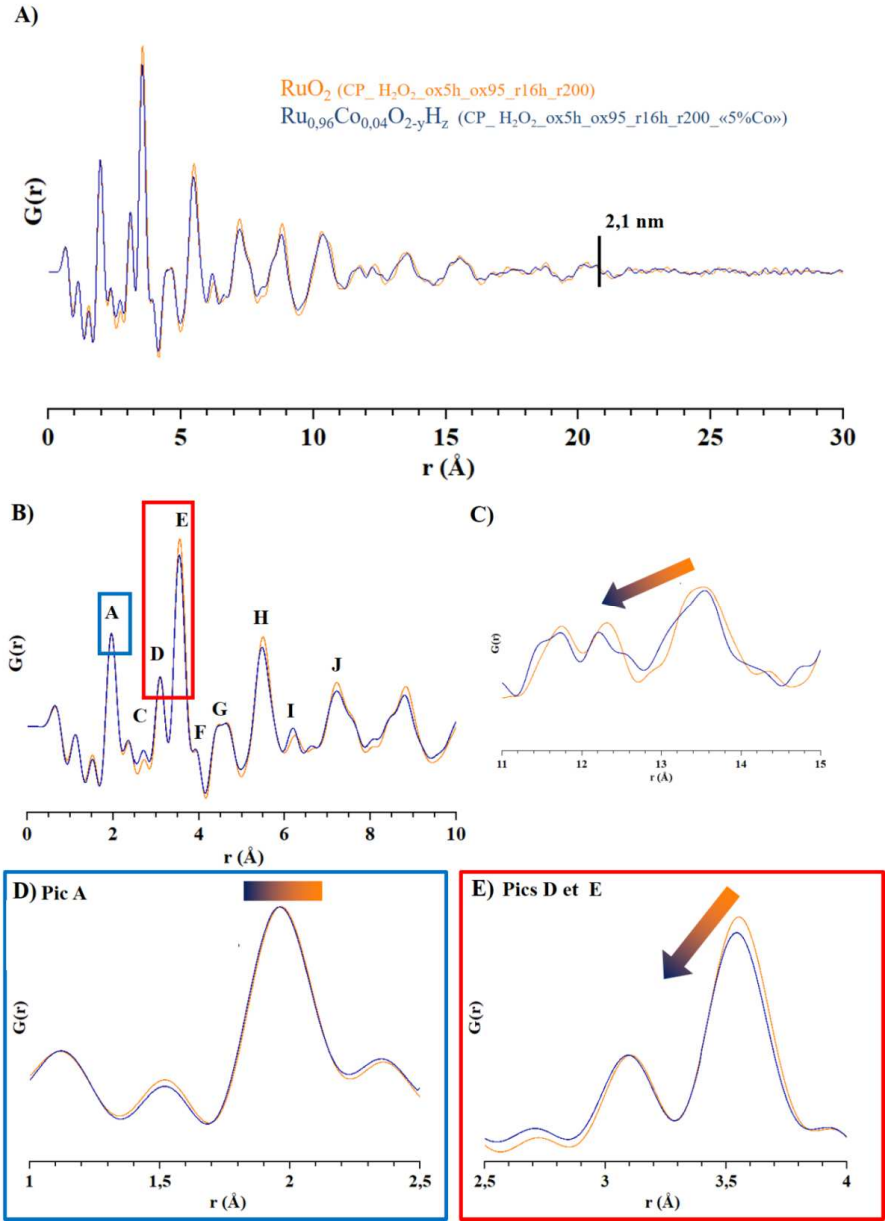


Figure 179 : PDF expérimentales des échantillons synthétisés par voie de co-précipitation : RuO_2 (CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 (40)) et $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$ (CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Co » (45)) : A) entre 0 et 30 Å ; B) entre 0 et 10 Å ; C) entre 10 et 15 Å ; D) entre 1,0 et 2,5 Å ; E) entre 2,5 et 4,0 Å.

Comme précédemment, on remarque que les pics A sont superposables alors que ceux E, à 3,55 Å diffèrent significativement : le pic de l'échantillon au Cobalt est à un maximum d'intensité plus faible et est à plus courtes distances que celui de l'échantillon non dopé. La différence est ici plus flagrante que précédemment et peut s'expliquer par la plus grande

quantité de Cobalt présente dans le cas de la co-précipitation (2 $\%_{atomique}$ pour la voir hydrothermale et 4 $\%_{atomique}$ pour celle-ci). Cette évolution confirme l'insertion de Co dans la structure et rejette l'idée d'une démixtion.

Les voies hydrothermales et par co-précipitation permettent donc bien un dopage de la structure RuO_2 par du Co, et la PDF a permis de démontrer l'insertion effective de cet atome. L'étude de dopage par la dernière voie de synthèse est un plus grand défi dans la mesure où les analyses EDX-MEB mesurent un taux de dopage de Co d'environ 1$\%_{atomique,}$ un taux difficile à détecter. Le chapitre 1 montrant de nombreux échecs de dopage avec le Co par cette voie de synthèse, il serait donc vraiment intéressant d'appliquer la méthode de comparaison précédente et ainsi de distinguer les conditions de synthèse permettant le dopage des autres.

iii. La voie sol-gel

Les échantillons SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$ et SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» ont été synthétisés par voie sol-gel avec un temps de synthèse de 5h à 95 °C puis analysés par PDF. Le taux de Co mesuré par l'analyse EDX-MEB donne une formule brute de $Ru_{0,99}Co_{0,1}O_{2-y}H_z$. Comme précédemment, la comparaison des deux courbes permet de conclure à une structure rutile présentant des longueurs de cohérence de 2,2 nm. (*Figure 180*)

De même, les maxima des pics A, à 1,95 Å, sont semblables, avec un pic E décalé à gauche et moins intense à 3,55 Å pour l'échantillon présentant du Cobalt. On notera cependant une inversion des maxima pour le pic G, il s'agit d'un pic à plus grande distance où le désordre est important. Cette inversion ne s'observe pas sur d'autres pics, elle n'affectera donc pas les conclusions. On en déduit le dopage est réussi et qu'il s'agit, comme pour les deux autres méthodes, d'une substitution de Co.

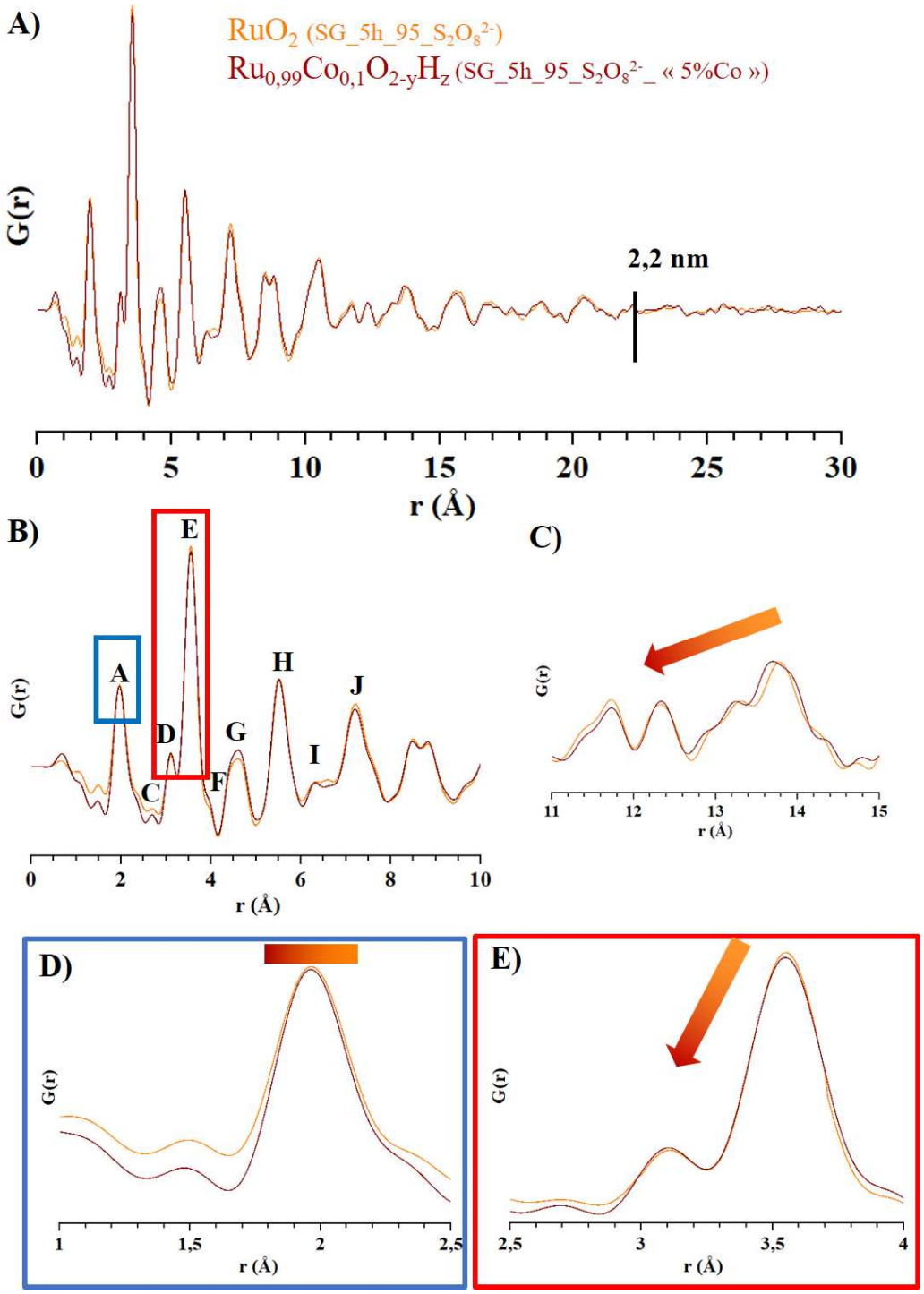


Figure 180 : PDF expérimentales des échantillons synthétisés par voie sol-gel : RuO_2 ($SG_5h_95_S_2O_8^{2}$) et $Ru_{0,99}Co_{0,01}O_{2-y}H_z$ ($SG_5h_95_S_2O_8^{2-}$_«5%Co») : A) entre 0 et 30 Å ; B) entre 0 et 10 Å ; C) entre 11 et 15 Å ; D) entre 1,0 et 2,5 Å ; E) entre 2,5 et 4,0 Å.

À partir des analyses PDF en s'appuyant sur les résultats des calculs DFT, nous avons montré qu'il était possible d'en déduire le dopage d'une structure. Cependant, pour confirmer la méthode développée ici, il est nécessaire de prouver par une méthode de caractérisation le dopage effectif des NPs de RuO_2. Comme il a été montré précédemment (voir Chapitre 1 –

conclusion), il est extrêmement difficile d'analyser et de confirmer un dopage sur des NPs de 1,5nm environ, d'où le recours à l'analyse PDF au cours de cette thèse.

Grâce à une collaboration avec José M. Gonzàlez Calbet et Maria Luisa Ruiz Gonzalez du département de chimie inorganique à l'université Complutense de Madrid, nous avons eu accès à un microscope JEOL JEM-ARM200F (Annexe 2) et à des analyses STEM-HAADF-EELS (Scanning Transmission Electronic Microscopy – High Angle Annular Dark Field – Electron Energy Loss spectroscopy) à haute résolution. La résolution spatiale de l'appareil est de 0,78 Å, ce qui correspond à la distance moyenne minimale observable entre deux colonnes d'atomes. Des cartographies EELS ont été réalisées, avec une résolution spatiale similaire de 0,8 Å. La technique HAADF est une technique de microscopie électronique à transmission poussée, dans laquelle le faisceau d'électron balaie la surface de l'échantillon et chaque position balayée est transmise à en utilisant un détecteur de champ sombre annulaire à angle élevé. L'analyse HAADF permet de mettre en évidence les atomes lourds, parce que le contraste dépend du numéro atomique ($\sim Z^{1,8}$) et plus le numéro atomique est important, plus la brillance et le contraste de ces atomes sont importants. L'utilisation combinée de cette technique, qui fournit un faisceau hautement focalisé de petite taille avec la spectroscopie d'énergie à perte d'électron, EELS, permet une cartographie par éléments de grande qualité et de haute résolution. Les électrons utilisés ont une énergie cinétique initiale connue. Lors du passage à travers l'échantillon, il a des pertes d'une partie de cette énergie. Ces pertes d'énergie sont mesurées, et chacune est caractéristique d'un élément, il est ainsi possible de remonter à la composition du système et à une cartographie des systèmes en scannant une zone précise. Grâce à cette technique poussée de caractérisation il est donc possible de prouver à l'échelle d'une NP la présence ou pas de dopant. La corrélation de ces résultats avec ceux des analyses PDF précédentes confirmeront ou infirmeront la méthode présentée.

L'échantillon SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» a été analysé par STEM-HAADF-EELS.

Les clichés HAADF montrent des NPs agglomérées, sur lesquelles il est tout même observable des rangées d'atomes. Les spectres EELS ont été réalisées sur une NP la plus isolée possible. Les rais $M_{2,3}$ du Ruthénium sont détectées à 460 eV, celle K de l'Oxygène 532 eV, et celles $L_{2,3}$ du Cobalt à 779 eV. La cartographie de ces éléments a été réalisée sur la NP préalablement sélectionnée et est présentée en *Figure 181 C et D.* Ces cartographies montrent une présence concomitante de Ru et de Co à l'échelle d'une unique NP. La répartition du Co dans la NP semble homogène. Ces clichés confirment le résultat de l'analyse PDF : il y a bien dopage de la NP. Ainsi il y a validation du protocole de synthèse de $Ru_{0,99}Co_{0,01}O_{2-y}H_z$ ainsi que de la méthode d'analyse par PDF.

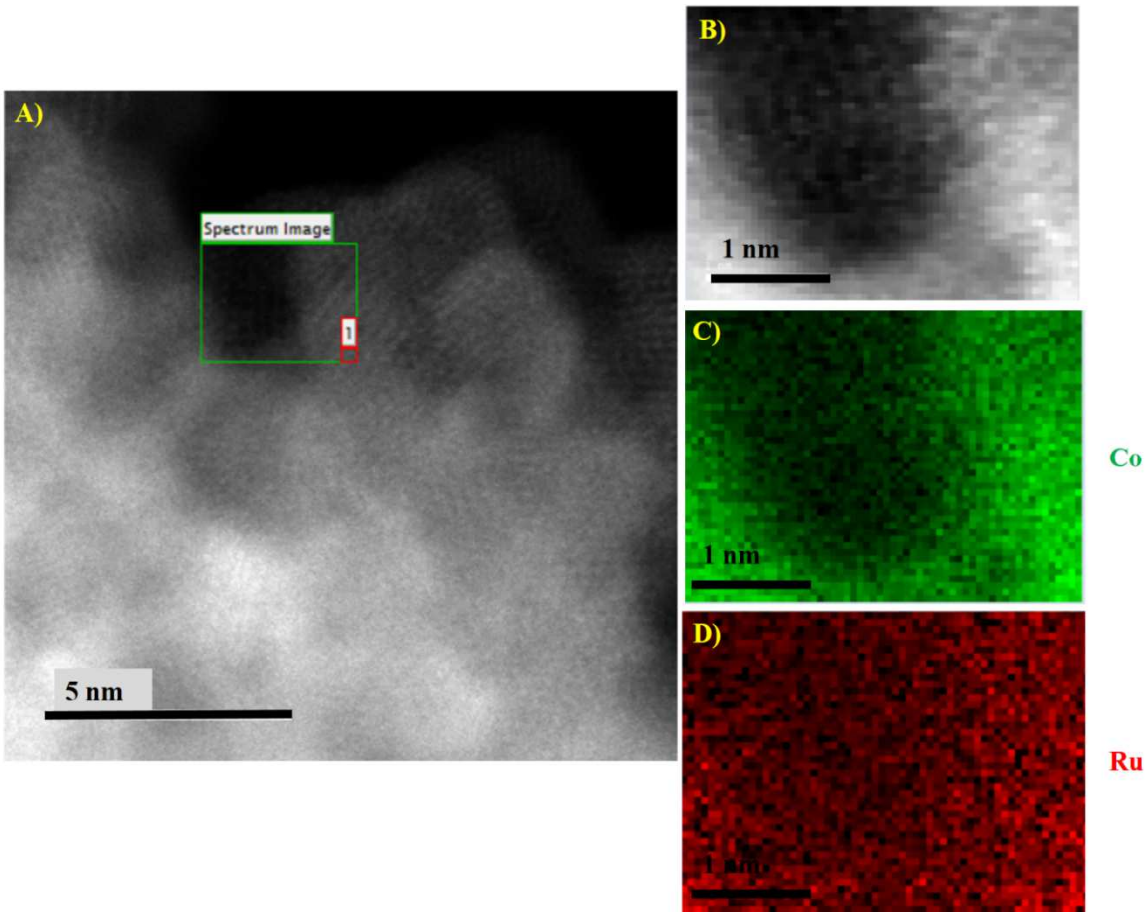


Figure 181 : A) Cliché STEM - HAADF de SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» B) Cliché de l'acquisition simultanée de STEM – HAADF avec le spectre EELS de SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co» ; C) Cartographie EELS du Co ; D) Cartographie EELS du Ru.

c. Validation de la méthode de détection de dopage par un échec

Afin d'apporter une preuve supplémentaire de la validation de l'analyse PDF, une analyse poussée d'un échec de dopage a été réalisé.

Parmi l'ensemble des échantillons réalisés par voie sol-gel, un d'entre eux avait comme taux visé de dopant 15%Co, le taux effectif mesuré donnait 5%$_{atomique}$Co : *SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co»*. Cet échantillon n'a pas été retenu, car la dispersion des pourcentages mesurés par EDX-MEB était en dehors des critères d'acceptation (déviation maximale de 1%). Les clichés des cartographies EDX MET réalisés à Marcoussi et présentés dans le chapitre 1, III.4., montrent une répartition homogène du Co et du Ru sur un agglomérat de NPs. Cette technique ne permettait pas de réaliser une cartographie à l'échelle d'une seule NP, et un doute subsistait quant au dopage effectif et quant à son homogénéïté. Des analyses PDF ont été menées sur cet échantillon. Les mesures permettent de mettre en évidence que la phase majoritaire reste toujours la phase rutile. Cependant , l'évolution des intensités pour le pic à 1,95 Å et à 3,55 Å ne correspond pas à l'évolution attendue pour du RuO_2 dopé Cobalt. En effet, l'intensité du pic

à 1.95A augmente et celle du pic à 3,54 Å diminue. C'est le comportement typique observé pour les PDF calculées des mélanges biphasiques Co_3O_4 et RuO_2.

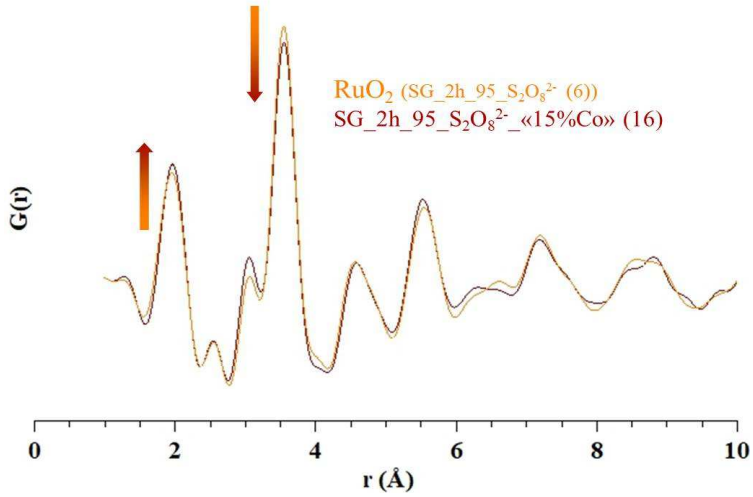


Figure 182 : PDF expérimentales des échantillons synthétisés par voie sol-gel : RuO_2 ($SG_2h_95_S_2O_8^{2-}$) et $Ru_{0,99}Co_{0,01}O_{2-y}H_z$ ($SG_2h_95_S_2O_8^{2-}$_«15%Co»).

On peut donc en conclure que $SG_2h_95_S_2O_8^{2-}$_«15%Co» ne montre pas une insertion de Co au sein de la structure de RuO_2 mais un mélange de phase de RuO_2 rutile et Co_3O_4 spinelle à l'échelle nanométrique.

Afin de confirmer ce résultat l'échantillon est observé par STEM HAADF EELS. La *Figure 183* met en évidence deux types de contraste un haut contraste qui peut être attribué à un élément à numéro atomique élevé comme le Ruthénium (Z = 44) et un faible contraste attribuable à un numéro atomique plus faible comme celui du Cobalt. (Z = 27). Cette observation associée aux cartographies EELS réalisées à l'échelle de 1 nm et qui montrent une répartition non homogène du Cobalt, confirme l'hypothèse d'une démixtion. Le Cobalt n'est pas inséré dans la structure RuO_2. De plus des mesures par EELS permettent de déterminer les degrés d'oxydation présents, lorsque les quantités d'éléments sont assez importantes. Les ratio d'intensité entre la raie L3 et L2 du Cobalt est calculée et comparé à deux standards : le CoO où le DO(Co) = +II et $LaCoO_3$ où DO(Co) = +III. (*Tableau 59*). La valeur mesurée de 3,36 pour $SG_2h_95_S_2O_8^{2-}$_«15%Co» (16) montre qu'il y coexistence des degrés d'oxydation +II et +III pour le Cobalt, ce qui est le cas dans la structure spinelle de Co_3O_4.

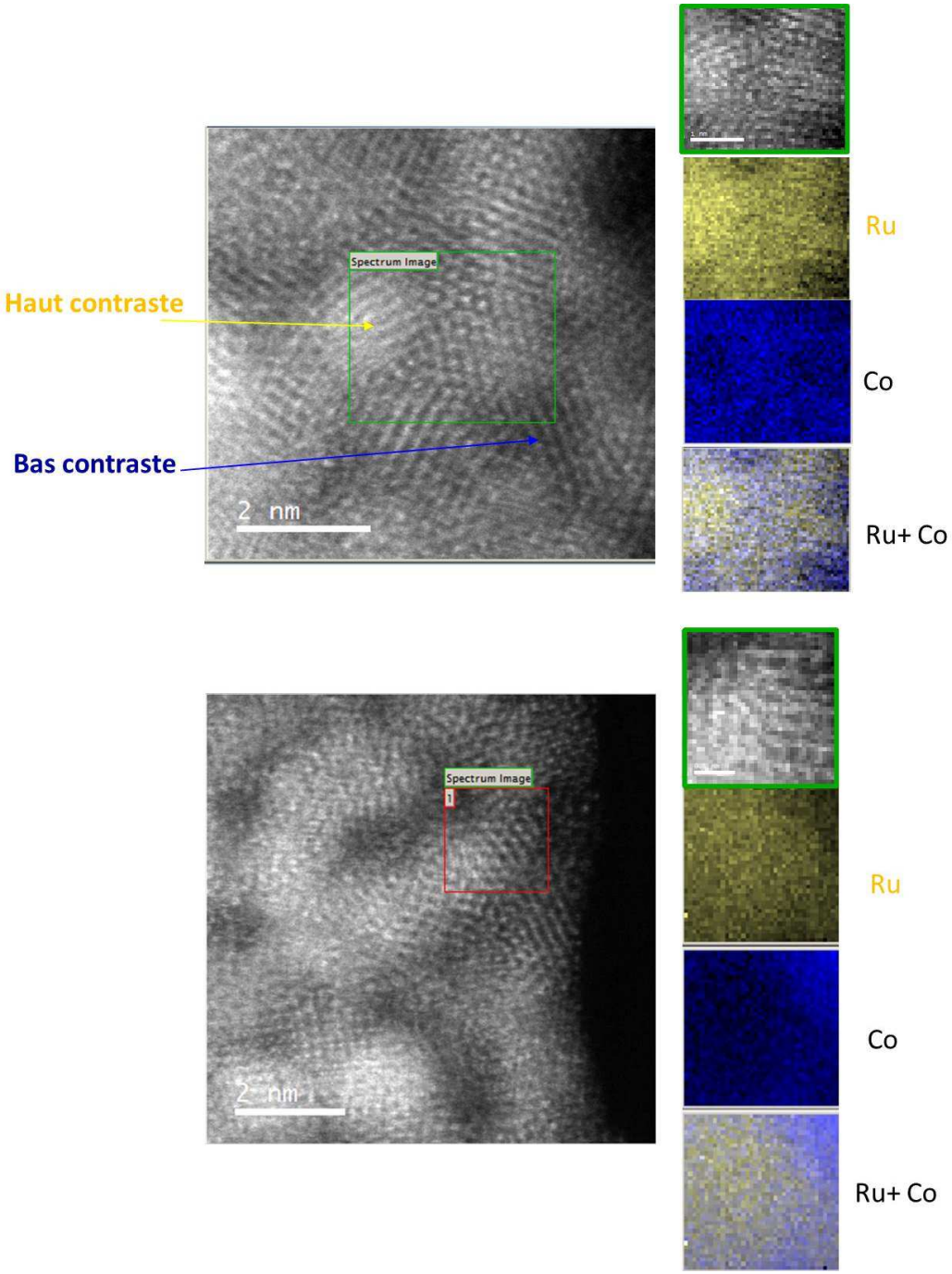


Figure 183 : HAADF et cartographie HR-MET sur l'échantillon SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co»

Tableau 59 : Ratio des intensités des raies $L_{2,3}$ du Co dans l'échantillon SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co» par rapport aux standards.

Echantillon	I(L3/L2)
CoO	4,4
$LaCoO_3$	2,75
SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co»	3,36

La microscopie de l'échantillon SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co» présente donc deux phases séparées. Ce résultat est cohérent avec le comportement des PDF expérimentales.

Dans l'ensemble des cas présentés, les caractérisations par PDF expérimentale, avec l'appui des PDF calculées à partir des modèles, ont permis de caractériser la composition des NPs, de faire la différence entre les NPs dopées et les nanocomposites avec des tailles de NP de l'ordre de 2 nm. Il a donc été mis en place une méthode de caractérisation extrêmement efficace. Une fois cette discrimination effectuée, il est possible d'effectuer des comparaisons entre PDF expérimentales et PDF calculées avec affinements et/ou ajustements à partir des modèles DFT construits en chapitre 2, comme réalisé avec RuO_2 dans la partie II. L'ensemble des échantillons ne sera pas étudié dans ce manuscrit. La partie suivante étudiera plus précisément l'échantillon $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$ (CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Co» (45)) en supposant que les effets structuraux seraient plus visibles et intéressants à étudier avec le dopage le plus important.

d. Etudes PDF approfondies de $Ru_{0,98}Co_{0,2}O_{2-y}H_z$

i. Ajustement à partir des modèles bulk

Les modèles « bulk » utilisés sont $Ru_{104}Co_4O_{214}\square_2$ et $Ru_{104}Co_4O_{216}H_2$, présentés au chapitre 1. Ils correspondent respectivement aux formules brutes $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{1,98}$ et $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_2H_2$. Leur PDFs ont été calculées et ajustées sur la PDF expérimentale de CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Co» (45), $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$, présentée en partie V.1.b.ii.. La structure étant un modèle optimisé par DFT, seul un ajustement a été réalisé. Les paramètres de mailles et les positions atomiques n'ont pas été autorisés à varier.

Les ajustements avec les deux modèles présentant les deux types de compensation ont été comparés entre eux ainsi qu'avec un ajustement réalisé à partir de la structure rutile supermaille 3*3*6 de RuO_2 optimisée selon le même protocole de calculs.

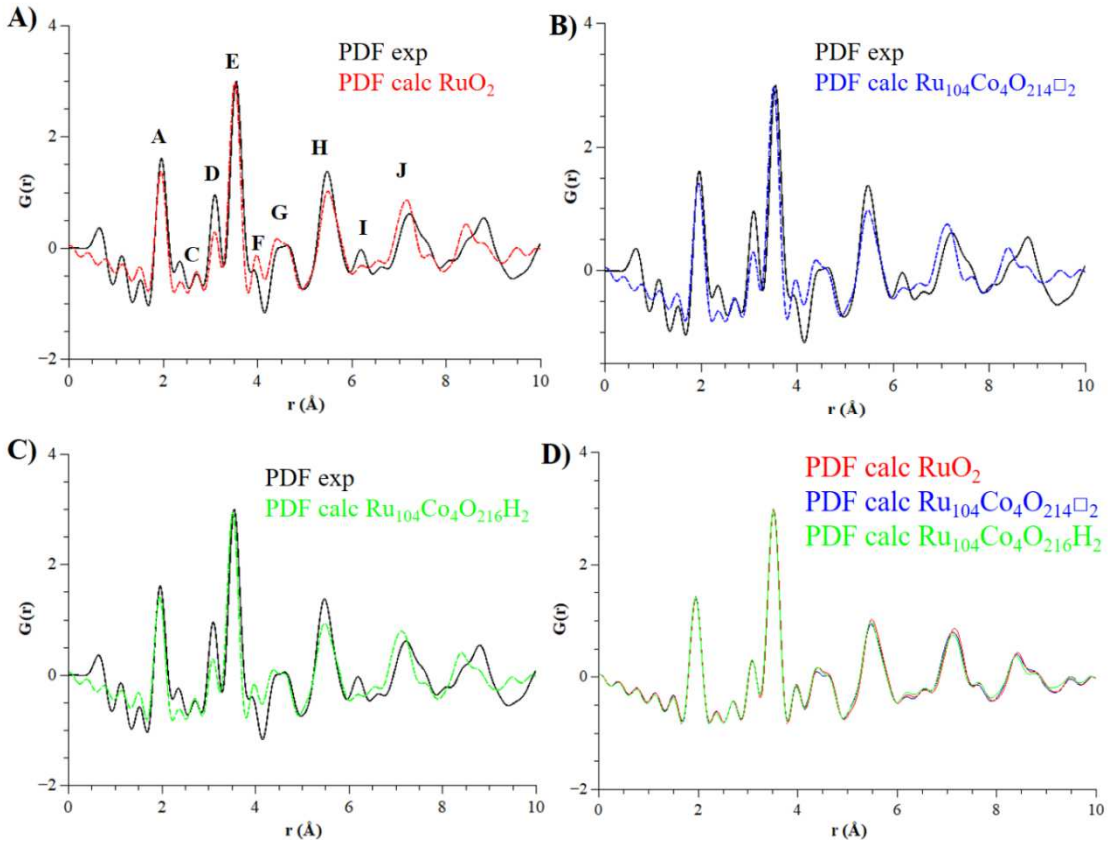


Figure 184 : Ajustement entre les PDF expérimentales de CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Co» et les PDF calculées à partir des modèles DFT de : A) RuO_2 ; B) $Ru_{104}Co_4O_{214}\square_2$ (le modèle lacunaire) ; C) $Ru_{104}Co_4O_{216}H_2$ (le modèle avec ajout d'Hydrogène interstitiels) ; D) Comparaison des trois PDF calculées (L'attribution des pics A-J est identiques pour les 4 analyses).

L'ensemble des modèles reproduit bien les NPs de RuO_2. La structure rutile est bien décrite. Les différences entre les trois modèles sont très faibles, si bien qu'il parait difficile de les distinguer par l'analyse PDF. (*Figure 184 D*) Les paramètres d'ajustement sont donnés en *Tableau 60.* On constate logiquement que les facteurs d'accord sont très proches. Le type de compensation de charge n'induit pas de différences structurales assez importantes pour qu'elles soient visibles sur les PDF calculées des deux modèles. L'ensemble des PDFs peine à reproduire le pic C, à 3,11 Å, qui correspond à aux premières distances Ru-Ru, équivalents au paramètre *c* de la maille primitive, aux distances O-O de la longue arête d'un octaèdre RuO_6 et aux distances O-O entre arête (3,25 Å). Ce qui signifie un désordre à assez courte distance. Ceci mis à part, les autres pics de la première sphère de coordination sont bien reproduits par l'ensemble des modèles.

À moyennes distances (entre 4,5 et 10 Å), l'allure générale est en bon accord. Cependant, on note que le pic I , à 6,32 Å, est mieux défini dans la PDF expérimentale que dans celles calculées. Ce pic correspond aux distances Ru-Ru entre deux chaînes d'octaèdres. Et le pic large compris entre 8,2 et 9,5 Å n'est également pas bien défini.

Les modèles « bulk » permettent donc de définir la structure de la NP à courte distance. Cependant à moyenne distance, le désordre est trop important pour qu'un modèle infini puisse

en rendre compte. Cette observation est la même que dans le cas des NP non dopées. Ainsi, afin de mieux rendre compte du désordre à la surface des NPs, des PDF ont été calculées d'après les modèles DFT de NP dopées au Co, présentés en chapitre 2.

Tableau 60 : Paramètres d'ajustement pour l'échantillon CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Co» (45) avec des PDFs calculées issues des calculs DFT.

Paramètres	RuO_2	$Ru_{104}Co_4O_{214}\square_2$	$Ru_{104}Co_4O_{216}H_2$,
Uiso Ru	0,0139	0,012496	0,01616
Uiso O	0,0144	0,015253	0,0129
Uiso Co	-	0,5087	0,5087
rcut	3,8	3,8	3,8
Srat	0,458048	0,458923	0,411458
Diamètre NP	15.15	13.649	16,4354
Facteur d'échelle	0,324219	0,357714	0,317
Rw	0,4632	0,473066	0,4765

ii. Ajustement à partir du modèle NP

Le modèle de NP sélectionné correspond à un dopage en Co de 4 %atomique, taux correspondant à la mesure EDX-MEB des NPs de CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200 _«5%Co» (45) expérimentales. Il a pour formule explicite $Ru_{23}CoO_{48}H(H_2O)_{32}$ et pour formule brute $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{1,98}H$•1,3$H_2O$. À ce taux de dopage, seules les NPs ayant pour compensation de charges l'insertion d'Hydrogène ont pu être modélisées.

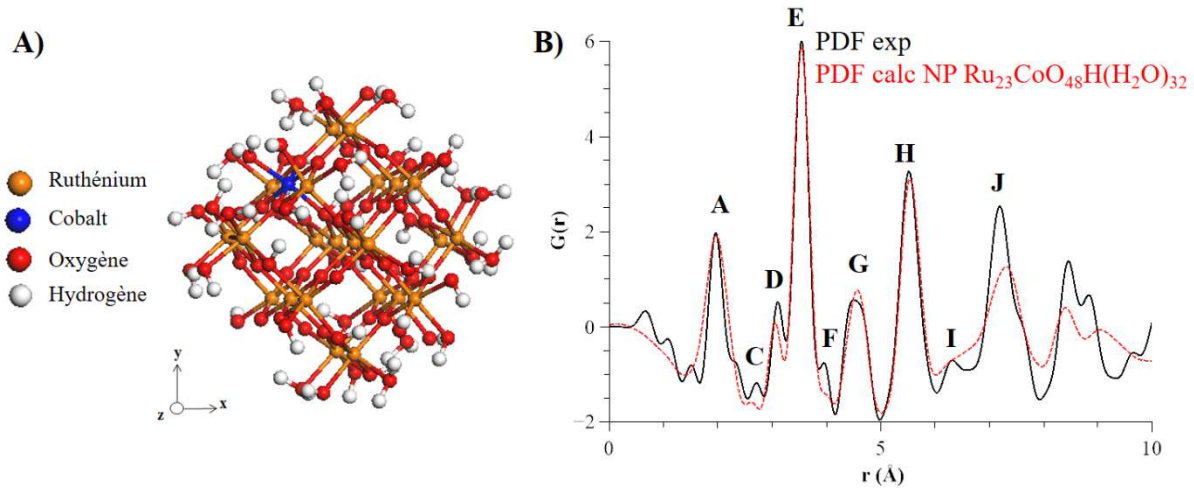


Figure 185 : A) Représentation du modèle $Ru_{23}CoO_{48}H(H_2O)_{32}$ optimisé par DFT ; B) Ajustement entre la PDF expérimentale CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Co» (45) et la PDF calculée à partir du modèle $Ru_{23}CoO_{48}H(H_2O)_{32}$.

En utilisant le modèle de NP, l'ajustement est meilleur que dans le cas du modèle « bulk ». Les pics correspondant à la première sphère de coordination sont très bien décrits, y compris le pic D, à 3,11 Å, que les modèles précédents ne parvenaient pas à décrire. Les paramètres d'ajustement sont présentés en *Tableau 61*. Tout d'abord, il est mis en évidence que

la NP dopée a un bien meilleur facteur d'accord que le modèle « bulk » présenté au-dessus, mais aussi un meilleur facteur d'accord qu'avec la NP non dopée. Le facteur d'accord est ici de 0,34.

Tableau 61 : Paramètres d'ajustement entre la PDF expérimentale et le modèle CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Co» (45)

Paramètres	**$Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}$**	**$Ru_{23}CoO_{48}H(H_2O)_{32}$**
Uiso Ru	0,013	0,006
Uiso O	0,061	0,034
Uiso Co		0,033
r_{cut}	3,8	3,8
Srat	0,80	0,98
R_w	0,37	0,34

Pour conclure l'analyse par PDF couplée au STEM – HAADF-EELS à haute résolution des NPs de RuO_2 dopées au Co a permis de déterminer leur structure à l'échelle atomique. Les PDFs calculées des modèles bulks de RuO_2 dopée au Co ont permis de montrer que cette technique était sensible au dopage. De plus nous avons montré qu'il était possible de distinguer un dopage d'un mélange biphasique. L'ensemble de ces variations sont bien entendu faibles, cependant elles sont bien visibles. Grâce aux couplages avec la microscopie il a été possible de prouver les arguments avancés par la PDF. Ainsi lorsque les maximums de l'ensemble des pics de la PDF expérimentale diminuent, excepté le premier pic restant invariant, par rapport à la PDF expérimental non dopée, la substitution du Ruthénium par le Co est avérée, c'est le cas pour les trois types de synthèse présentés. Au contraire, si les intensités des pics, notamment des deux plus intenses, évoluent de manière opposé, la démixtion est très probable. Dans le cas de l'échantillon *SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_«15%Co»* la PDF expérimentale présentait ce type d'allure. L'EELS a permis de montrer qu'il s'agissait en effet d'une démixtion à l'échelle nanométrique.

Grâce aux ajustements à partir des modèles DFT, il est possible de déterminer plus précisément la structure locale des NPs. Les modèles « bulk » et le modèle de NP sont capables de reproduire les PDF expérimentales. Les ajustements à partir des modèles « bulk » ne permettent pas la discrimination entre les types de compensation de charge : insertion de lacune d'Oxygène ou d'Hydrogène interstitiels. Le modèle DFT de la NP dopée au Co permet un très bon ajustement. La PDF permet donc de valider le modèle DFT comme étant représentatif des NPs présentes dans la synthèse et le modèle DFT permet de comprendre et d'attribuer les pics des courbes PDF.

Le même protocole d'étude a été menée sur les NP dopées au Fer dont les synthèses ont été présentées au chapitre 1 et les modèles DFT au chapitre 2.

2. Etude des nanoparticules dopées au Fer

a. Analyse des modèles bulk dopés au Fer – calculs préliminaires

Dans le cas du Fer, plusieurs modèles « bulk » ont été construits par DFT. Pour une compensation de charge de type lacunaire de modèle à 2, 4, 15 et 20 $\%_{atomique}$ ont été considérés. Pour une compensation par hydrogène interstitiels, les modèles optimisés ont un taux de dopage compris entre 1 et 4 $\%_{atomique}$. L'analyse des PDF calculées à partir des modèles DFT de RuO_2 dopées Fe avec insertion de lacune sont présentées en *Figure 186* ; celles avec Hydrogène interstitiels sont en Annexe 8. Les observations sont similaires pour les deux types de compensation de charge et similaires à celles faites pour le dopage au Cobalt.

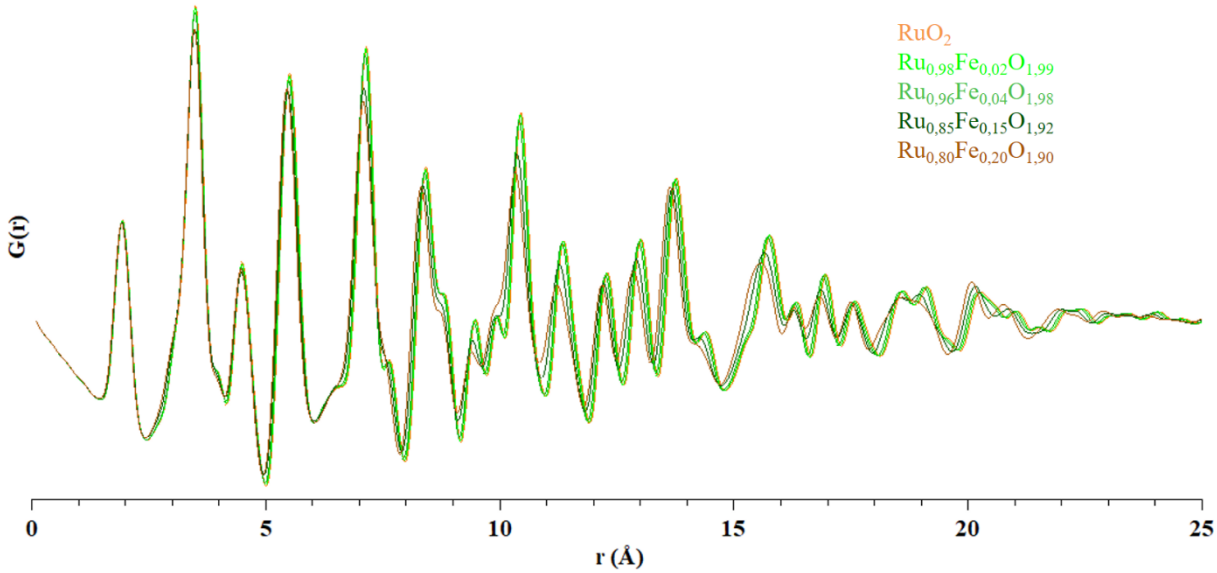


Figure 186 : PDF calculées entre 0 et 30 Å à partir des modèles DFT pour un taux d'insertion de Fe compris entre 0 et 20 $\%_{atomique}$. (Q_{damp} = 0,028, Q_{max} = 17, facteur d'échelle = 1, diamètre de NP = 2,8 nm)

La superposition des PDF calculés à partir des modèles DFT « bulk » de RuO_2 dopé au Fer à des pourcentages compris entre 2 et 20 $\%_{atomique}$ montre tout d'abord que l'ensemble des structures sont des phases rutiles. Les courbes sont très similaires. Cependant, plus le taux de Fe augmente, plus le maximum des pics diminuent d'intensité, d'une part, et plus il y a un léger décalage vers les plus faibles distances, d'autre part. Le facteur de diffusion du Fer est inférieur à celui du Ruthénium (Z_{Fe} = 26 et Z_{Ru} = 44), donc plus le taux de substitution augmente, plus l'intensité diminue. Par ailleurs, le chapitre 2 met en évidence une contraction des longueurs de liaisons, des paramètres et du volume de maille, ce qui induit un décalage vers de plus des plus petites distances dans les PDF calculées. Plus les distances sont grandes, plus les changements sont importants.

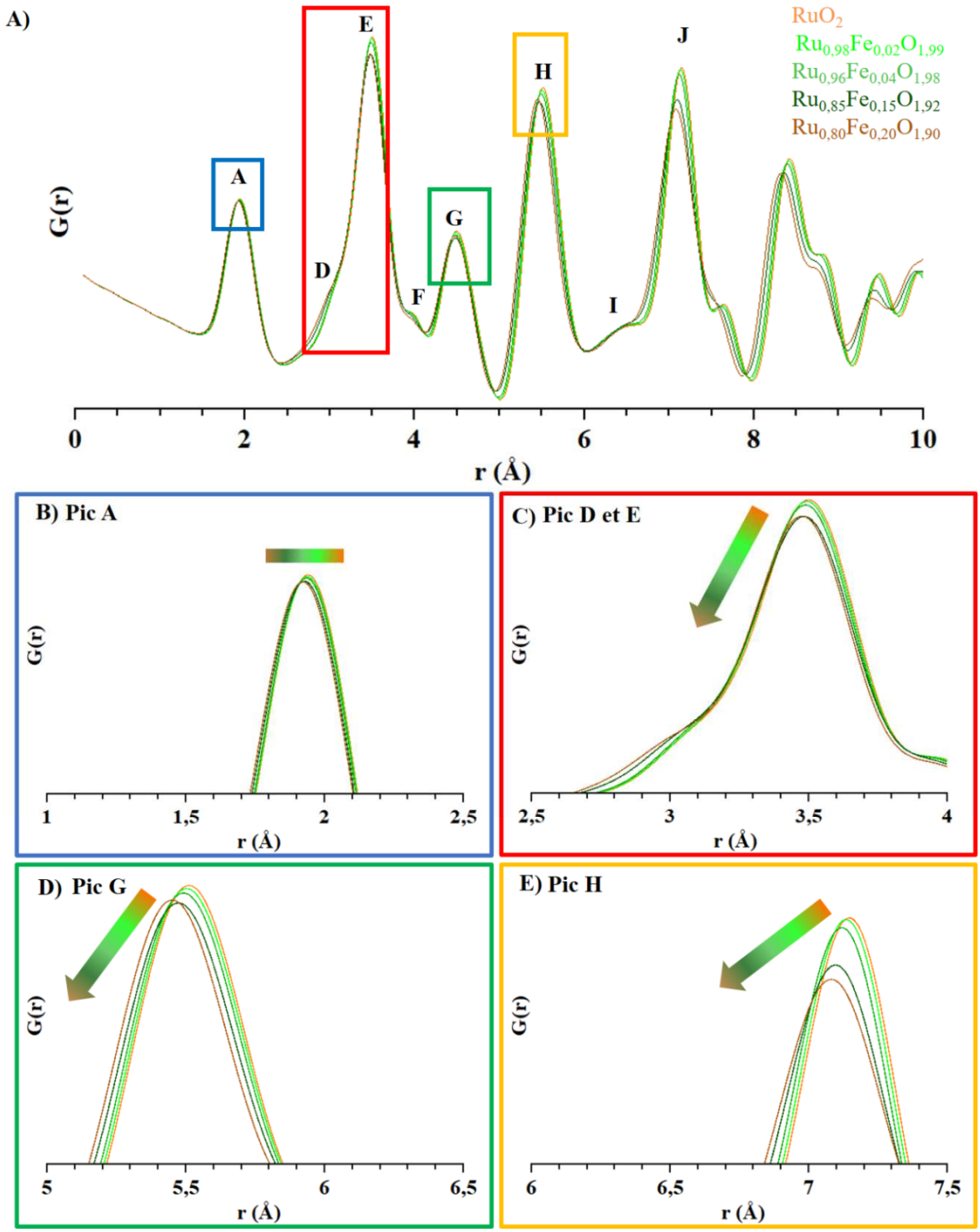


Figure 187 : PDF calculées à partir des modèles DFT pour un taux d'insertion de Fe compris entre 0 et 20 %$_{atomique}$. (Q_{damp} = 0,028, Q_{max} = 17, facteur d'échelle = 1) : A) entre 0 et 10 Å ; B) entre 1,5 et 2,5 Å ; C) entre 2,8 et 3,8 Å ; D) entre 5 et 6 Å E) entre 6,5 et 7,5Å.

L'ensemble des PDF se superposent très bien pour le premier pic A, à 1,95 Å. Ce premier pic représente les liaisons M-O des octaèdres. Les liaisons Ru-O sont de 1,93 et 1,98 Å et celle Fe- O 1,87 Å et 1,91 Å d'après l'étude des structures menées dans le chapitre 2. Ces valeurs sont trop proches pour être discriminées en PDF. Le pic est donc unique. .(*Figure* 187)

Pour les pics suivants, de légers décalages sont mis en évidence avec l'augmentation du taux de fer. Plus le taux de Fe augmente, plus les maxima diminuent d'intensité, et plus le décalage vers de petit *r* sont visibles. (*Tableau 62*)

Tableau 62 : Récapitulatifs des positions des 2ème, 3ème et 4ème pics des PDFs calculées (en Å) pour les modèles bulk de RuO_2 dopés au Fer avec comme compensation de charge les lacunes en Oxygènes

Echantillons	**RuO_2**	**$Ru_{0,98}Fe_{0,02}O_{1,98}$**	**$Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{1,98}$**	**$Ru_{0,85}Fe_{0,15}O_{1,92}$**	**$Ru_{0,80}Fe_{0,20}O_{1,88}$**
Pic E	3,50	3,49	3 ;48	3,46	3,45
Pic G	5,52	5,51	5,50	5,47	5,44
Pic H	7,15	7,14	7,12	7,09	7,06

Ainsi la substitution du Ruthénium par le Fer est bien détectable théoriquement par PDF, comme l'était celle au Cobalt.

Dans le cas du Fer, de nombreux oxydes peuvent être formés lors d'une démixtion. D'après le diagramme de Pourbaix (Annexe 3) dans les conditions de synthèse des NPs, présentées au chapitre 1, c'est Fe_2O_3 qui serait prépondérant. À partir d'un mélange fictif de phase rutile de RuO_2 et de Fe_2O_3, des PDFs ont été calculées afin d'observer l'effet de la présence de deux phases. (*Figure 188*) Ces études ont aussi été menées avec les oxydes Fe_3O_4 et FeO et sont présentées en Annexe 9.

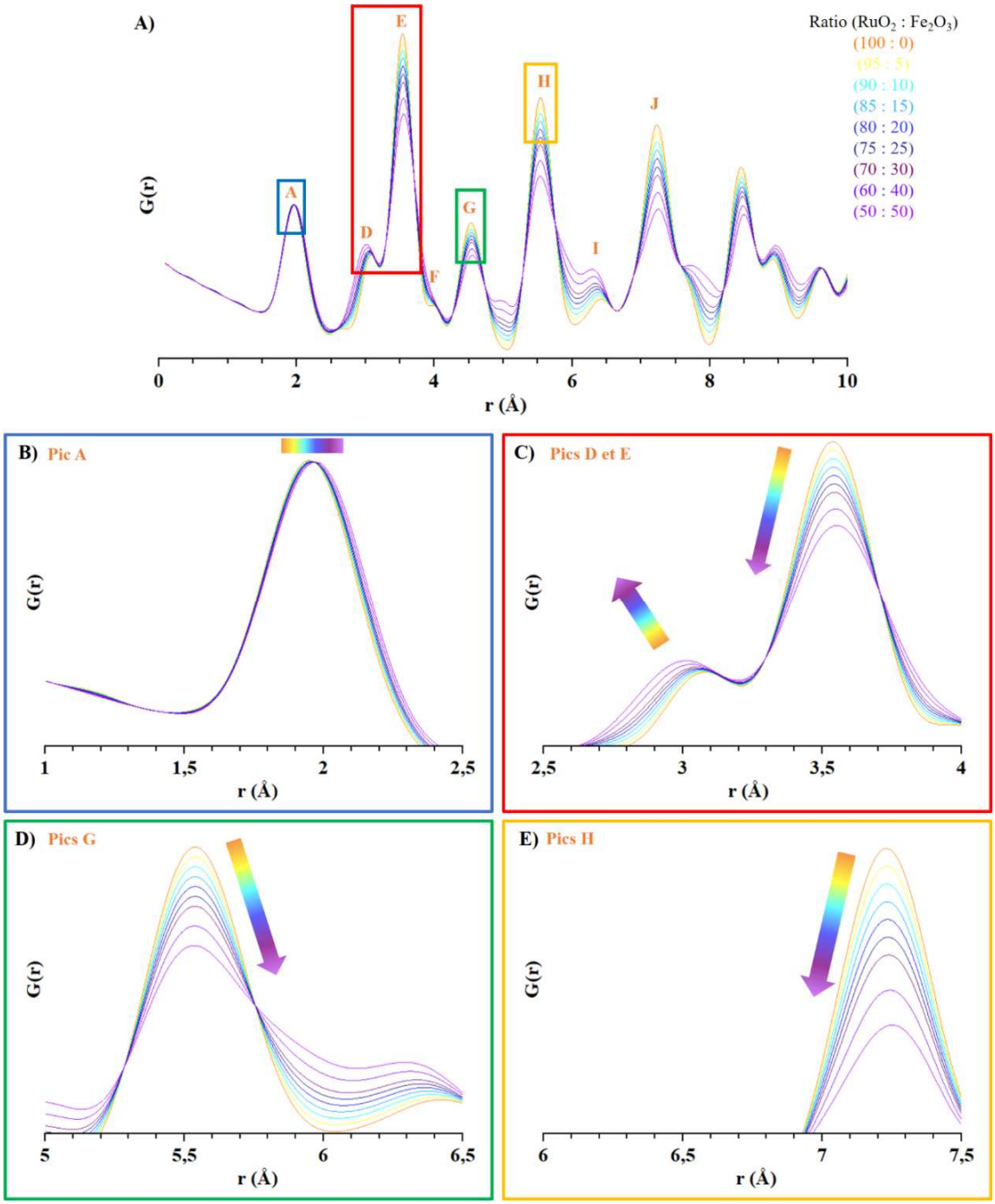


Figure 188 :PDF calculées à partir d'un mélange fictif de phase entre RuO_2 (ICDS -84 575) et Fe_2O_3 (ICDS – 15 840) (Q_{damp} = 0,028, Q_{max} = 17, facteur d'échelle = 1, facteur d'atténuation 2,4 nm) ; A) entre 0 et 10 Å ; B) entre 1,0 et 2,5 Å C) entre 2,5 et 4,0 Å ; C) entre 5,0 et 6,5 Å ; C) entre 6,0 et 7,5 Å (les pics sont attribués en fonction de la phase de départ RuO_2 seule).

Les PDFs calculées à partir d'un mélange fictif RuO_2/Fe_2O_3 montrent un comportement assez différent des PDFs calculées à partir des RuO_2 dopées au Fer. Le pic A reste constant l'augmentation la proportion de la phase Fe_2O_3. En même temps, le maximum du pic à 3,05 Å augmente et celui à 3,55 Å diminue. Cette évolution est différente de celles des structures

dopées. Par ailleurs, à plus longue distance on remarque une alternance entre les pics qui augmentent d'intensité et ceux qui diminuent avec l'importance de phase Fe_2O_3 grandissante.

Les évolutions théoriques à partir de PDFs calculées à partir de mélange biphasique ou de structures de RuO_2 dopées au Fer sont différentes et peuvent être discriminées par PDF, comme pour le dopage au Cobalt. Nous allons analyser les PDFs expérimentales obtenues à partir des échantillons décrits au chapitre 1.

b. Analyse PDF des échantillons dopés au Fe : comparaison expériences/modèles calculés

Seul quelques échantillons ont été mesurés par PDF, un pour chaque voie de synthèse. Les trois échantillons sélectionnés ont subi le même protocole de synthèse que ceux mesuré pour le dopage au Co. Il s'agit des échantillons SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (26), H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (33), et CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50). (Annexe 1). Les analyses EDX-MEB mesurent des taux de Fer de respectivement, 4, 5 et 4 $\%_{atomique.}$ Dans chacun des cas l'échantillon dopé au Fe est très proche de l'échantillon RuO_2 non dopée. Les longueurs de cohérences sont similaires 2,1 nm pour la voie sol-gel, 2,8 nm pour celle hydrothermale et enfin 2,15 nm pour celle co-précipitation. Les NPs dopées au Fer ont bien une phase rutile. Plus les NPs sont petites et plus le désordre est important.

Quel que soit le mode de synthèse, pour un premier pic à 1,95 Å strictement identique en intensité et position, les intensités des pics suivant diminuent avec le dopage. Les différences sont équivalentes d'une voie de synthèse à une autre ce qui s'explique par un taux de dopage similaire pour les trois méthodes de synthèse dans le cas du dopage au Fer.

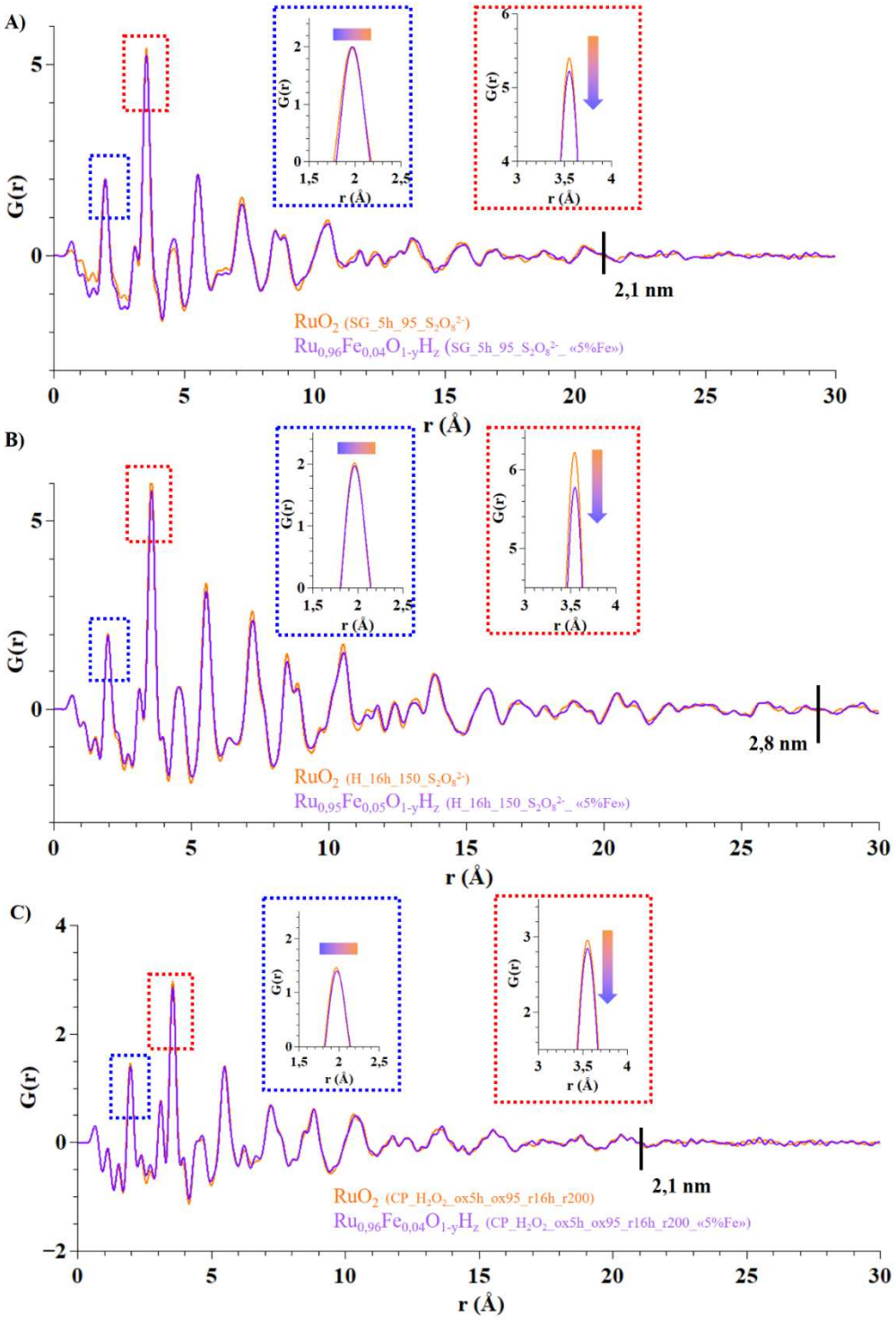


Figure 189 : Comparaison des PDFs expérimentales entre RuO_2 non dopée et RuO_2 dopée Fer A) par voie sol-gel ; B) par voie Hydrothermale ; C) par voie co-précipitation – Les insets correspondent au zoom des pics A (encadrés bleus) et des pics E (encadrés rouges).

Par comparaison avec les PDF calculées à partir des modèles DFT de RuO_2 dopé au Fe, on en déduit que les NPs de RuO_2 sont dopées au Fer.(*Figure 189*) Il n'y a pas de démixtion entre une phase rutile de l'oxyde Ruthénium et une phase d'oxyde de Fer. Afin de confirmer ce résultat des analyses STEM-HAADF-EELS ont été réalisées sur deux des échantillons

présentés ci-dessus : H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (33), et CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50). (*Figure 190 A* et *B*)

Les spectres EELS ont été réalisées sur une NP la plus isolée possible. Les rais $M_{2,3}$ du Ruthénium sont détectées à 460 eV, celle K de l'Oxygène 532 eV, et celles $L_{2,3}$ du Fer à 708 eV, ce qui prouve la présence de ces trois éléments. (*Figure 190 C*) Les cartographies EELS montrent qu'à l'échelle d'une NP il y a une présence concomitante d'atomes de Fer et de Ruthénium pour les échantillons par voie hydrothermale et par co-précipitation. Les atomes de Fer sont donc bien au sein de la NP de RuO_2 et ne forment pas de nanocomposites à base d'oxyde de Fer et de Ru.

Ce résultat confirme les résultats trouvés par l'interprétation des analyses PDFs pour les NPs dopées au Fer, et le protocole d'analyse PDF mis en place pour détecter et décrire le dopage de NP de taille inférieur à 2 nm. Comme précédemment, une fois la confirmation du dopage effectuée il est possible de réaliser des ajustements des PDF calculées à partir de différents modèles issus de la DFT afin de décrire au mieux la structure à l'échelle atomique. Cet ajustement sera réalisé que sur un seul échantillon $Ru_{0,96}Co_{0,04}O_{2-y}H_z$ de référence CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50).

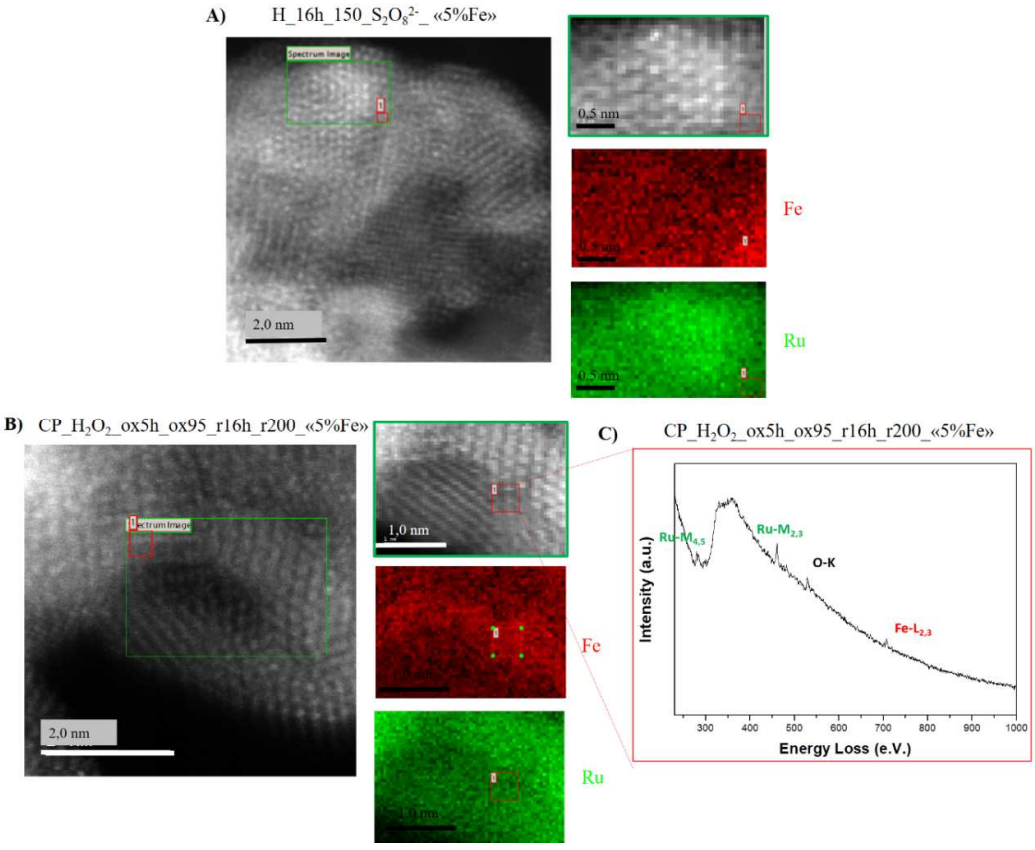


Figure 190 : Clichés HAADF et cartographie EELS de A) H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Fe» (33) ; B) CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50). C) Spectre EELS réalisé sur la surface de l'encadré rouge avec mise en évidence de des raies $M_{2,3}$ et $M_{4,5}$ du Ru, K de l'O et $L_{2,3}$ du Fe.

c. Etudes PDF de $Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{2-y}H_z$

i. Ajustement à partir des modèles bulk

Deux types de modèles bulk dopés au Fer à 4%$_{atomique}$, en fonction du type de compensation de charge, ont été construits, optimisés et présentés dans le chapitre 2. Celui avec une insertion de lacune d'Oxygène de formule explicite $Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2$, et donc de formule brute $Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{1,98}$. Le deuxième modèle est celui où l'insertion d'Hydrogène interstitiels compense les charges : $Ru_{104}Fe_4O_{216}H_2$, correspondant à $Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_2H_{0,04}$. Les PDFs calculées de ces deux modèles ainsi que celle du modèle RuO_2 non dopé sont ajustées sur la PDF expérimentale de CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50). (*Figure 191*)

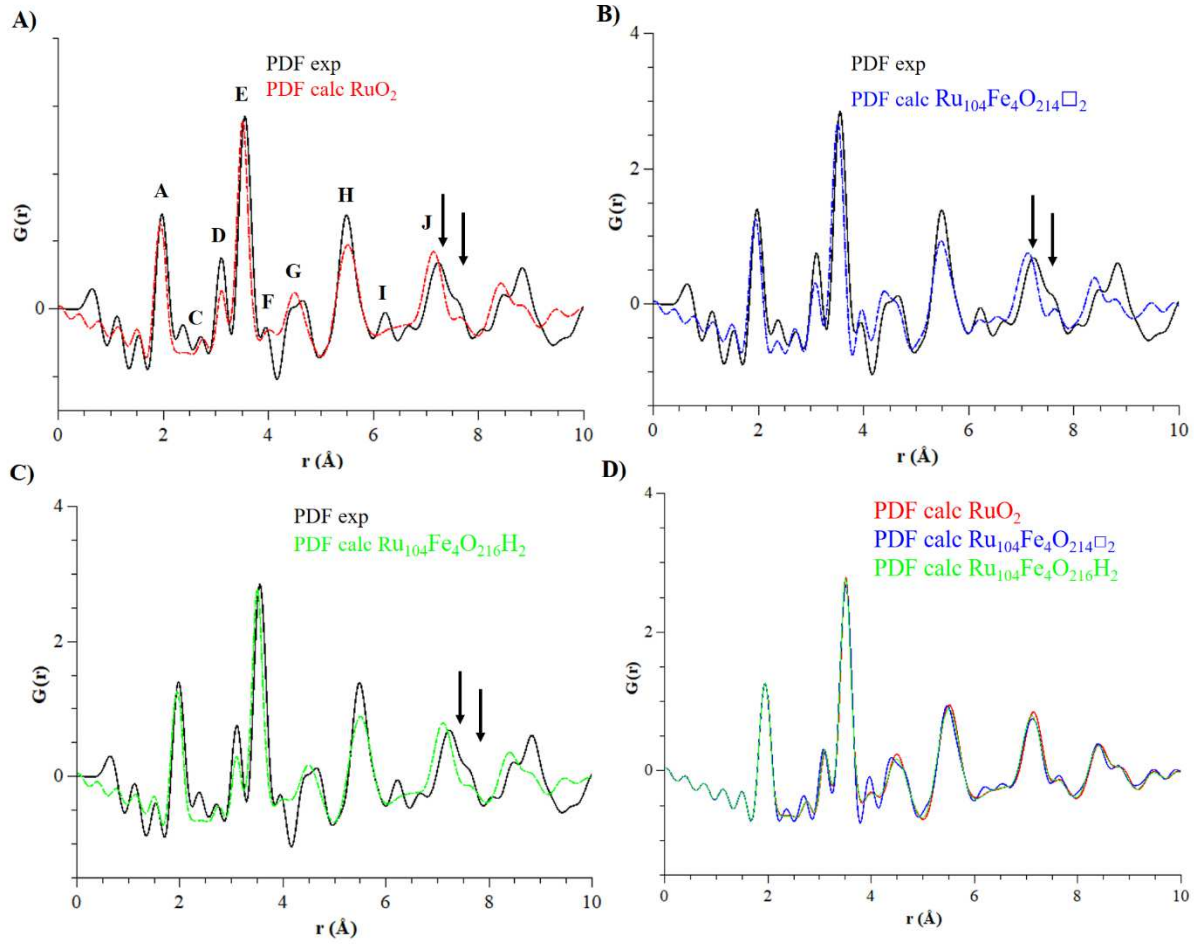


Figure 191 : Ajustement entre les PDF expérimentales de CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» et les PDF calculées à partir des bulk modèles DFT de A) RuO_2 ; B) $Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2$ (le modèle lacunaire) ; C)$Ru_{104}Fe_4O_{216}H_2$ (le modèle avec ajout d'Hydrogène interstitiels) ; D) Comparaison des trois modèles calculés (L'attribution des pics est identique les quatre comparaisons).

Les trois modèles permettent des ajustements acceptables. La première sphère de coordination de la phase rutile est bien reproduite. Seul le modèle DFT incluant des lacunes d'Oxygène $Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2$ permet de reproduire le pic à 2,34 Å. D'autre part, l'intensité du pic

D à 3,11 Å est sous-estimée par les trois PDF calculées. Ce pic correspond majoritairement aux premières distances Ru-M, équivalents aux paramètres *c* de la maille primitive.

À partir de 6 Å le désordre qui se traduit par des pics de plus en plus larges et un amortissement grandissant du signal de la PDF expérimentale n'est pas parfaitement bien reproduit par les PDF calculés à partir de modèles bulk quels qu'ils soient. (Tableau 63*)*. Les deux pics présents entre 8,2 et 9,5 Å présentent une inversion de maximum entre les PDF calculées et celle expérimentale. Le premier pic a un maximum plus faible pour la PDF expérimentale que le deuxième alors que les PDF issues des modèles DFT calculent l'inverse. Les paramètres d'ajustement, présentés dans le Tableau *63,* sont proches pour les trois modèles avec un diamètre de particule compris entre 14,1 et 15,2 nm et des facteurs d'accord compris entre 0,48 et 0,50. (*Figure 191*) Les positions des atomes de fer semblent poser problème dans les ajustements puisque les agitations thermique du Fe ont des valeurs 10 fois supérieures à celle des atomes de Ruthénium.

Tableau 63 : Paramètres d'ajustement entre la PDF expérimentale de CP,_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50) et les PDF calculées à partir de différents modèles DFT bulk non dopés et dopés au Fe.

Paramètres	**RuO_2**	**$Ru_{104}Fe_4O_{214}\square_2$**	**$Ru_{104}Fe_4O_{216}H_2$**
Uiso Ru	0,013	0,011	0,013
Uiso O	0,013	0,016	0,012
Uiso Fe	-	0,509	0,509
rcut	3,8	3,8	3,8
Srat	0,561	0,455	0,537
Diamètre NP	14,92	14,18	15,23
R_w	0,48	0,50	0,50

Comme dans le cas des NPs non dopées et celles dopées au Cobalt, les modèles bulk permettent de définir la structure de la NP à courtes distances, cependant à moyennes et longues distances le désordre est trop important pour être pris en compte par un modèle de solide infini. Ainsi un ajustement PDF est réalisé à partir du modèle DFT de NP présenté eu chapitre 2.

ii. Ajustement à partir d'un modèle de NP dopée au Fer

Le modèle de NP sélectionné correspond à un dopage en Fer de $4\%_{atomique}$, taux correspond à la mesure EDX-MEB des NPs de CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (45) expérimentales. Il a pour formule explicite $Ru_{23}FeO_{48}H(H_2O)_{32}$ et pour formule brute $Ru_{0,96}Fe_{0,04}O_{1,98}H_{0,04}\bullet 1,3H_2O$. À ce taux de dopage seules les NPs ayant pour compensation de charges l'insertion d'Hydrogène ont pu être modélisées. (*Figure 192*)

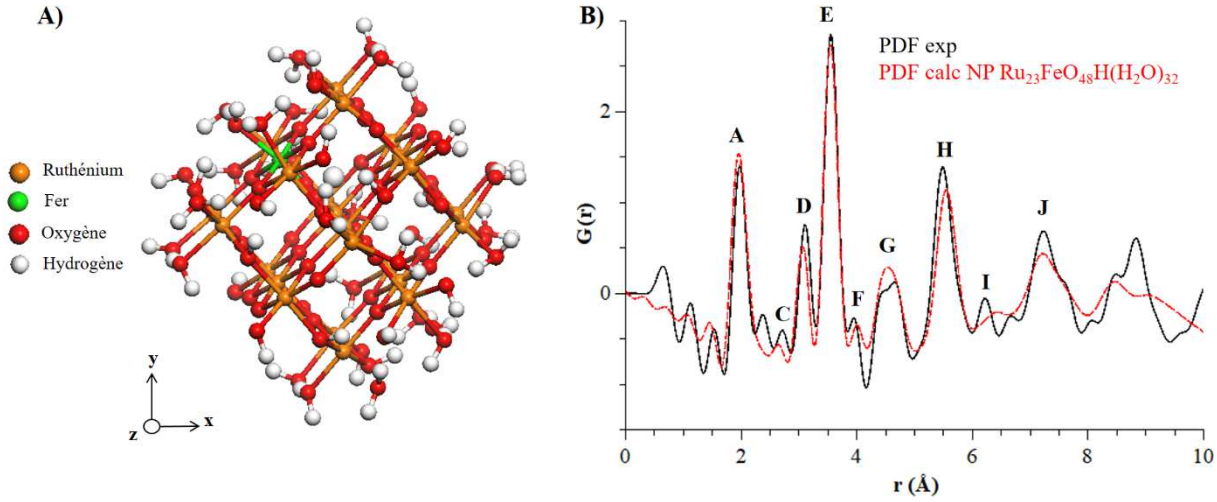


Figure 192 : A) Représentation du modèle $Ru_{23}FeO_{48}H(H_2O)_{32}$ optimisé par DFT ; B)Ajustement entre la PDF expérimentale CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50) et la PDF calculée à partir du modèle $Ru_{23}FeO_{48}H(H_2O)_{32}$.

L'ajustement avec le modèle DFT de NP dopé au Fer est meilleur que celui à partir du modèle bulk. Les intensités de l'ensemble des pics sont mieux reproduites. Excepté le pic à 2,34 Å qui n'est de nouveau pas présent dans la PDF calculée, l'ajustement est bon jusqu'à 8,00 Å. De plus, à partir des paramètres d'ajustement présentés dans le *Tableau 64* on montre que le modèle dopé au Fe et celui non dopé ont le même facteur d'accord, 0,38. Le modèle dopé n'apporte pas d'amélioration par rapport au modèle non dopé de l'ajustement contrairement au cas du Co. Cependant par cette analyse il est tout de même possible de valider le modèle DFT.

Tableau 64 : Paramètres d'ajustement entre la PDF expérimentale CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50) et les PDFs calculées à partir des modèles DFT des NPs non dopées et dopés à 4 $\%_{atomique}$ Fe.

Paramètres	**$Ru_{24}O_{48}(H_2O)_{32}$**	**$Ru_{23}FeO_{48}H(H_2O)_{32}$**
Uiso Ru	0,010	0,008
Uiso O	0,036	0,107
Uiso Fe		0,081
r_{cut}	3,8	3,8
S_{rat}	0,99	0,74
R_w	0,38	0,38

Pour résumer les analyses des PDFs expérimentales de tous les types de NPs dopées au Co et au Fe ont permis d'étudier les différences d'organisation, de cristallinité et de taille en fonction du type de synthèse. Par la comparaison avec les PDFs calculés à partir des modèles DFT optimisés et présentés dans le chapitre 2, il est possible de différencier à l'échelle nanométrique un dopage par substitutions du Ruthénium à la formation d'un nanocomposite avec deux phases d'oxydes distinctes. Ainsi dans le cas de NPs synthétisées dans le chapitre 1 le dopage a fonctionné et la mise en évidence a été faite par les analyses PDF et confirmer par les analyse STEM-HAADF-EELS.

Enfin, les différents modèles construits et optimisés par DFT sont tous validés par les analyses PDF. Les modèles de NPs donnent de meilleurs affinement que les modèles bulk parce qu'ils rendent mieux compte de la désorganisation de surface.

3. Discussion sur le dopage des NPs de RuO_2

Grâce aux couplages des calculs DFT avec les analyses PDF et à la confirmation grâce à la microscopie électronique poussée il a été possible de montrer la substitution d'atomes de Ruthénium par des atomes de Cobalt et des atomes de Fer. La structure rutile du RuO_2 est conservée, seuls quelques atomes sont substitués.

À présent que le dopage est prouvé il est intéressant de discuter sur la façon dont celui-ci se fait. Les atomes dopant sont-ils en surface ou en cœur de la NP ? S'ils sont en surface sont-ils regroupés ou le plus éloignés les uns des autres ? Le Fer et le Cobalt ont-ils le même comportement ? Et comment se fait la compensation de charge : par des lacunes d'Oxygènes ou par des Hydrogène interstitiels ? Cette compensation se fait – elle de la même manière selon les méthodes de synthèse ?

Les calculs DFT apportent de nombreuses réponses d'un point de vue théorique à ces questions. Les études des modèles bulk de RuO_2 dopées au Co et au Fe montrent que ces deux dopants, trivalents, se comportent de la même manière. Le dopage est thermodynamiquement favorisé au moins jusqu'à 20 $\%_{atomique}$ à 0 K. D'après les études de surface des NPs, la structure la plus stabilisée serait celle où les atomes de Co sont regroupés en surface à partir de quatre atomes dans la NP.

Les analyses STEM-HAADF-EELS montrent effectivement des NPs dopées au Co ou Fe, mais ils mettent aussi en évidence des regroupements de ces atomes dopants. Les atomes de Fer et de Co ont tendance à se rapprocher les uns des autres au sein de la structure rutile de RuO_2. C'est ce qui est mis en évidence sur les cartographies EELS de l'échantillon CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50). (*Figure 193 A*) On remarque une concentration plus importante de Fer en bas à gauche de la NP. Les spectres EELS de deux régions distinctes, cerclées de bleu ou de jaune, sont présentés en *Figure 193 B*. La région cerclée de bleu montre une présence de Fe alors que celle cerclée de jaune n'en montre pas. Ce qui est cohérent avec ce que les cartographies montrent. On en déduit que le dopage est réel mais non statistique.

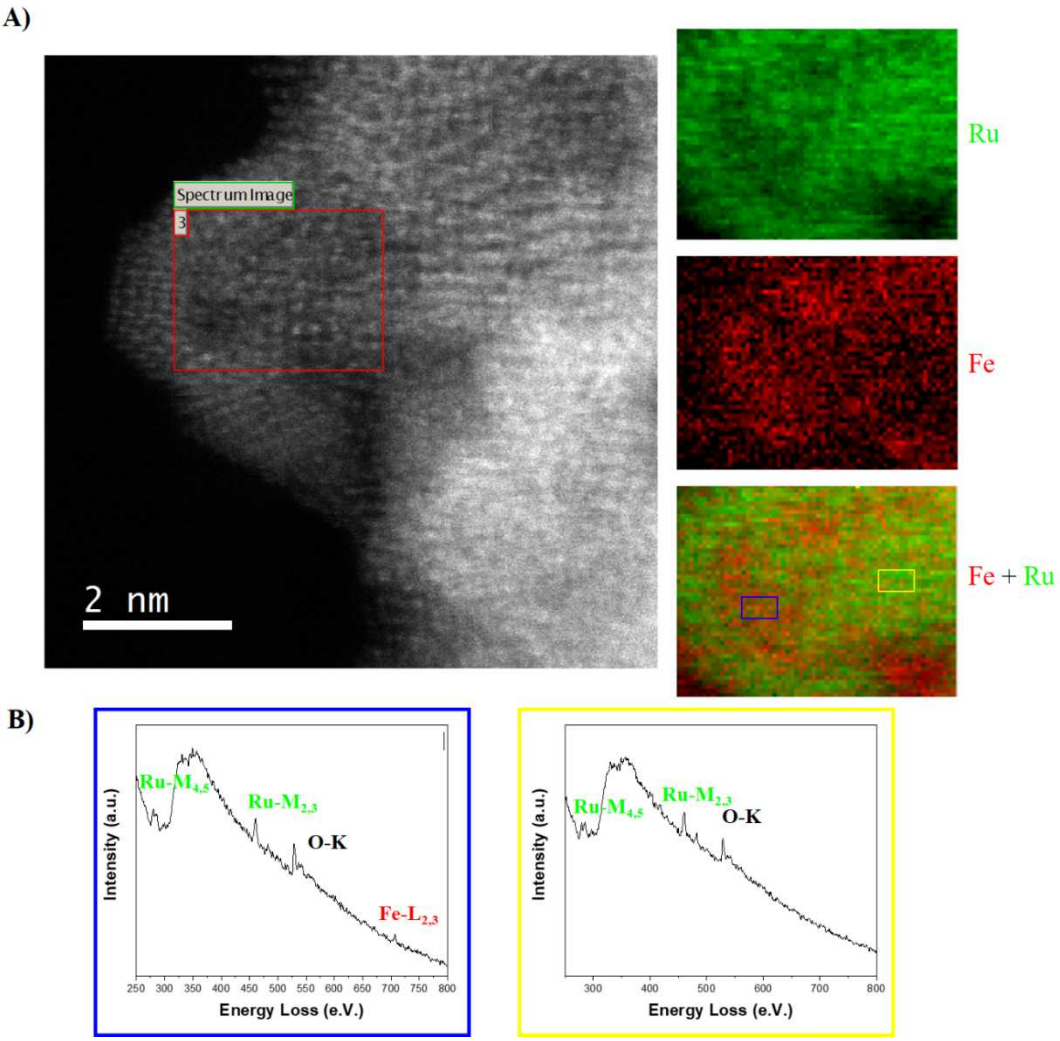


Figure 193 : Clichés HAAF et Cartographie EELS à la raie $M_{2,3}$ du Ru et $L_{2,3}$ du Fe de CP_H_2O_2_ox5h95_r16h_r200_«5%Fe» (50) B) Spectres EELS issus des encadrés bleu et jaune

La présence de regroupement en surface des atomes dopants laisse supposer que le dopage n'est donc pas statistique. Sur une taille de NP comprise entre 1,2 et 2,0 nm le nombre d'atome métallique de Ruthénium est compris entre 24 et 125 environ. Un dopage à 4 $\%_{atomique}$ représente un atome sur les 24 à 1,2nm, ou 5 atomes sur les 125 à 2nm. Plus le système est petit, plus le nombre d'atome dopant par particule est restreint à un taux de dopage donné. Si des regroupements de surface sont observés, même sur les petites particules dopées à 4%, c'est que nécessairement, d'autres particules proches sont moins ou non dopées.

Pour les NPs dont le dopage a bien été prouvé et mis en évidence à de nombreuses reprises au cours de ce manuscrit et notamment par le couplage PDF/microscopie et calculs DFT, rappelons que même si des regroupements de surfaces existent, aucune particule d'oxyde de cobalt ou de fer n'a été détectée : l'ensemble du fer ou du cobalt est inséré dans la structure rutile RuO2. Il reste à comprendre comment se fait la compensation de charge. Les techniques de microscopie utilisées sont capables de détecter des lacunes d'Oxygène sur des NPs cristallines de quelques dizaines de nanomètres. Dans le cas des échantillons synthétisés ici, la

taille de moins de 2 nm, une surface hautement désordonnée comme l'a montré la PDF, ainsi que la grande agglomération des NPs rend impossible cette détection

Les calculs DFT ont tous été réalisés avec les deux types de compensation de charge : lacunes d'Oxygène *versus* Hydrogène interstitiels. Quel que soit le dopant (Fe ou Co) et quel que soit le type de modèle (bulk ou NP) les réactions de formation des systèmes avec les Hydrogène interstitiels sont thermodynamiquement favorisées par rapport à ceux avec les lacunes d'Oxygène à 0 K. (*Tableau 65*) Les différences d'énergie entre les deux types de compensation de charge sont plus importantes dans les modèles bulk que dans les modèles de NPs, cependant l'insertion d'Hydrogènes interstitiels est toujours favorisée.

Tableau 65 : Energie de formation des différents modèles optimisés par DFT

Type de modèle	**Taux de dopant (atomique)**	**ΔG_{form} (eV) Lacune en Oxygène**	**ΔG_{form} (eV) Hydrogène interstitiel**
Bulk	2% Co	-22,9	-27,2
	4% Co	-53,6	-61,8
NP	8% Co	-29,5	-31,4
Bulk	2% Fe	-22,8	-27,5
	4% Fe	-44,8	-62,1
NP	8% Fe	-30,2	-32,3

Par ailleurs, comme il l'a été explicité dans le chapitre 1 et 2, RuO_2 est un excellent supercondensateur. Il est conducteur électronique et protonique. L'insertion de protons, ainsi que leur mobilité au sein de la structure, ont été démontrées expérimentalement[41–45] et théoriquement par des calculs DFT[40,46,47]. Il est donc tout à fait envisageable que la structure dopée de RuO_2 utilise la compensation par les Hydrogènes interstitiels.

De plus les différentes méthodes de synthèse du chapitre 1 ne permettent pas la synthèse des mêmes taux de dopage, notamment pour le Cobalt. Les synthèses sol-gel et hydrothermale ne permettent pas un dopage supérieur à 2 $\%_{atomique}$. Alors que la voie par co-précipitation permet d'accéder à un taux de dopage moyen de 4 $\%_{atomique}$. La synthèse par précipitation utilise un intermédiaire hydroxyde. Les Hydrogènes interstitiels au sein de la structure forment des ponts hydroxo. Si la voie de synthèse qui permet le plus haut pourcentage de dopage est celle qui utilise les voies hydroxydes, alors les ponts hydroxo sont des systèmes qui favorisent ces structures. L'insertion d'Hydrogène interstitiels semble donc favorisée dans le cas du Cobalt. On remarque cependant que les taux de dopage du Fer ne suivent pas la même tendance et qu'il est efficace de doper au Fer avec la voie par co-précipitation que par celles sol-gel et hydrothermale.

Fort de l'ensemble de ces arguments nous pouvons avancer l'hypothèse que dans le cas du dopage de la structure de RuO_2 la compensation de charge se fait par des Hydrogènes interstitiels. Afin de mettre évidence ces atomes d'Hydrogènes il pourrait être imaginé une étude en RMN solide ^1H des NPs dopés au Co ou au Fe, qui mettrait en évidence des couplages particuliers correspondant.

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons montré comment il était possible grâce à l'analyse PDF de décrit la structure d'une NP de moins de 2 nm de diamètre à l'échelle atomique. Les moyens plus ordinaires la diffraction des rayons X, la microscopie électronique standard ne permettaient pas cette description. Grâce aux calculs DFT et à l'ajustement des PDFs calculées il est possible d'attribuer une structure précise et locale des NP de RuO2, de distinguer les différentes méthodes de synthèse alors que les différences de taille sont minimes. Nous obtenons ainsi des modèles présentant une réalité physique et un minimum thermodynamique, confirmés par la PDF des NPs de RuO_2 synthétisés.

Grâce à ce couplage analyse PDF et calculs DFT il est possible d'étudier le dopage de ces NPs. Les difficultés sont pourtant de tailles : des NPs de 2 nm maximum, sphériques, agglomérées avec un taux de dopage faible (< à 5 $\%_{atomique}$). Cependant grâce aux analyses détaillées des PDF expérimentales, à la comparaison avec les modèles optimisés et aux ajustements réalisés entre les PDF expérimentales et les PDF calculées il est possible de prouver la substitution des Ru dans la NP et d'obtenir des modèles structuraux réalistes et validés de ces NPs. Les hypothèses de suivi de dopage par PDF ont été prouvées par STEM-HAADF-EELS réalisée à Madrid par José M. Gonzàlez Calbet et Maria Luisa Ruiz Gonzalez. La caractérisation par PDF mise en place est donc tout à fait légitime et importante. Elle permet la confirmation de la substitution des atomes de Ru ainsi que la caractérisation à l'échelle atomique de ces NPs. La structure rutile est mise en évidence dans l'ensemble des NPs dopées, plus ou moins conservées à longue distance en fonction du type de synthèse. La voie sol-gel engendre de plus petites NPs avec un désordre très important dès 0,7-0-8 nm alors que la voie hydrothermale ou co-précipitation forme des NPs d'environ 2,2 – 2,5 nm avec un désordre important à partir de 2 nm. Les modèles DFT se sont révélés particulièrement nécessaires pour les particules synthétisées par voie sol-gel car plus petites, les modèles bulk échouaient à ajuster les PDFs expérimentales dans ce cas-là. De plus dans le cas des NPs dopées le modèle nanoparticule dopée est bien plus réaliste et à un bien meilleur facteur d'accord que les modèles bulk dopées ou le modèle de NPs non dopées. Ces modèles sont donc des bonnes représentations des NPs obtenues expérimentalement.

Cependant les analyses PDF n'arrivent pas à tout expliquer. Il est jusqu'à présent impossible de prouver l'hypothèse que ce sont des Hydrogène interstitiels qui permettent la compensation de charge. Les clichés HR-MET montrent des regroupements d'atomes en surface, que la PDF ne nous a pas encore montré. Il serait intéressant de calculer les PDFs des modèles DFT dopés, présentant soit les atomes regroupés en surface, soit les atomes dopants séparés par des atomes de Ruthénium et d'observer les différences théoriques sur les courbes. Puis comparer et ajuster ces PDFs avec les PDFs expérimentales pourrait permettre de confirmer les premières observations obtenues par la microscopie. Le couplage entre la PDF, les modèles DFT et la microscopie à haute résolution permet d'explorer de nombreuses possibilités de structures et de configurations des NPs.

Bibliographie

[1] A. Korotcov, Y. S. Huang, T. Y. Tsai, D. S. Tsai, K. K. Tiong, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3149–3153.

[2] Y. Lin, N. Zhao, W. Nie, X. Ji, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16219–16224.

[3] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 315–321.

[4] B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G. A. Waychunas, J. F. Banfield, *Science (80-.).* **2004**, *305*, 651–654.

[5] S. J. L. Billinge, I. Levin, *Science (80-.).* **2007**, *316*, 561–565.

[6] I. F. Guilliatt, N. H. Brett, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3328.

[7] P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. R. Palkar, R. Vijayaraghavan, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1988**, *21*, 2229–2245.

[8] R. C. Garvie, M. F. Goss, *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 1253–1257.

[9] M. D. Hernández-Alonso, A. Belén Hungría, A. Martínez-Arias, J. M. Coronado, J. Carlos Conesa, J. Soria, M. Fernández-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3524–3529.

[10] F. Niederdraenk, K. Seufert, A. Stahl, R. S. Bhalerao-Panajkar, S. Marathe, S. K. Kulkarni, R. B. Neder, C. Kumpf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 498–505.

[11] C. Tyrsted, K. M. Ørnsbjerg Jensen, E. D. Bøjesen, N. Lock, M. Christensen, S. J. L. Billinge, B. Brummerstedt Iversen, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 9030–9033.

[12] S. J. L. Billinge, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1695–1700.

[13] V. Petrykin, K. MacOunová, M. Okube, S. Mukerjee, P. Krtil, *Catal. Today* **2013**, *202*, 63–69.

[14] V. Petrykin, Z. Bastl, J. Franc, K. Macounova, M. Makarova, S. Mukerjee, N. Ramaswamy, I. Spirovova, P. Krtil, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21657–21666.

[15] V. Petrykin, K. MacOunova, J. Franc, O. Shlyakhtin, M. Klementova, S. Mukerjee, P. Krtil, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 200–207.

[16] T. Egami, S. J. L. Billinge, *Elsevier, Amsterdam, 2nd Ed.* **2012**, 2012.

[17] T. Egami, *Zeitschrift fur Krist.* **2004**, *219*, 122–129.

[18] W. Dmowski, K. E. Swider-Lyons, *Zeitschrift fur Krist.* **2004**, *219*, 136–142.

[19] M. Gateshki, V. Petkov, G. Williams, S. K. Pradhan, Y. Ren, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 224107.

[20] R. Grena, O. Masson, L. Portal, F. Rémondière, A. Berghout, J. Jouin, P. Thomas, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15618–15626.

[21] R. B. Neder, V. I. Korsunskiy, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, S125–S134.

[22] M. Zobel, H. Chatterjee, G. Matveeva, U. Kolb, R. B. Neder, *J. Nanoparticle Res.* **2015**, *17*, 200.

[23] M. Zobel, A. Windmüller, E. M. Schmidt, K. Götz, T. Milek, D. Zahn, S. A. J. Kimber, J. M. Hudspeth, R. B. Neder, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 2163–2172.

[24] W. Dmowski, T. Egami, K. E. Swider-Lyons, W.-F. Yan, S. Dai, S. H. Overbury, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2007**, *222*, 617–624.

[25] W. Dmowski, H. Yin, S. Dai, S. H. Overbury, T. Egami, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6983–6988.
[26] B. E. Warren, *Dover, New York* **1990**, 1990.
[27] A. Guinier, *W.H. Free. San Fr.* **1963**.
[28] D. McMorrow, J. Als-Nielsen, *John Wiley Sons* **2011**, *Am. Pharm.*
[29] O. Masson, A. Berghout, E. Béchade, J. Jouin, P. Thomas, T. Asaka, K. Fukuda, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2017**, *18*, 644–653.
[30] A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 210–218.
[31] P. Juhás, C. L. Farrow, X. Yang, K. R. Knox, S. J. L. Billinge, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 562–568.
[32] M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, A. L. Goodwin, Q. Hui, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 335218.
[33] C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen, S. J. L. Billinge, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 335219.
[34] T. Proffen, R. B. Neder, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 171–175.
[35] V. I. Korsounski, R. B. Neder, K. Hradil, C. Barglik-Chory, G. Müller, J. Neuefeind, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 1389–1396.
[36] J. Gambe, J. Jouin, F. Remondiere, P. Thomas, O. Masson, *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 2802–2814.
[37] R. V. Gulyaev, T. Y. Kardash, S. E. Malykhin, O. A. Stonkus, A. S. Ivanova, A. I. Boronin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13523–13539.
[38] E. A. Derevyannikova, T. Y. Kardash, L. S. Kibis, E. M. Slavinskaya, V. A. Svetlichnyi, O. A. Stonkus, A. S. Ivanova, A. I. Boronin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 31883–31897.
[39] D. A. McKeown, P. L. Hagans, L. P. L. Carette, A. E. Russell, K. E. Swider, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4825–4832.
[40] W. Dmowski, T. Egami, K. E. Swider-Lyons, C. T. Love, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12677–12683.
[41] D. R. Rolison, J. W. Long, J. C. Lytle, A. E. Fischer, C. P. Rhodes, T. M. McEvoy, M. E. Bourg, A. M. Lubers, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 226–252.
[42] B. E. Conway, *Proc. Int. Power Sources Symp.* **1991**, *138*, 319–327.
[43] C.-C. Hu, W.-C. Chen, K.-H. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A281.
[44] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 369–382.
[45] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 225–241.
[46] Y. Liu, F. Zhou, V. Ozolins, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1450–1457.
[47] C. Zhan, D. Jiang, *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28*, 464004.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit porte sur une analyse complète des NPs de RuO_2 non dopées, puis dopées au Cobalt ou au Fer. Elle a été séparée en trois parties : les synthèses, les modélisations et enfin les caractérisations à l'échelle atomique de ses systèmes.

Les synthèses ont été réalisées par des voies de chimie douce en solvant aqueux à basse température. Le but était d'obtenir des NPs de RuO_2 de taille comprise entre 1,0 et 2,5 nm. À partir de la littérature et des expériences antérieures connues du LCMCP, la première méthode de synthèse explorée est la voie sol-gel. Plusieurs paramètres de synthèse (temps de synthèse, ajout d'un recuit pendant différentes durées) ont été variés et un intérêt particulier a été porté à leur influence sur la taille, la morphologie, la cristallinité et le taux d'hydratation. Ensuite le dopage au Co et au Fe par cette voie a été mené. Il a été montré que le dopage au Fer est relativement facile, contrairement à celui au Cobalt. Dans le but d'améliorer ce dernier d'autres voies de synthèses ont été étudiées :la voie hydrothermale et la voie par co-précipitation. Chacune de ces méthodes a aussi fait l'objet d'une analyse poussée de l'influence des différents paramètres de synthèse. Un point d'honneur a été mis à la répétabilité des expériences. En conclusion l'ensemble de ces trois méthodes de synthèse permettent la synthèse de NPs de RuO_2 de taille inférieure à 2,5 nm. Les variations observées entre les synthèses, portent principalement sur la taille des NPs, comprises entre 1,0 et 2,5 nm, le taux d'hydratation en lien avec la cristallinité et les éléments de surface. Il est montré que le dopage au Fer est relativement similaire pour les trois types de synthèse, contrairement à celui au Co. La voie sol-gel ne permet un dopage qu'à hauteur de 1 $\%_{atomique}$ Co alors que celle par co-précipitation le permet à 4 $\%_{atomique}$ Co. Dans ce premier chapitre il a aussi été mis en évidence la difficulté de caractériser ces échantillons de quelques nanomètres seulement.

Pour permettre une meilleure compréhension et une meilleure représentation de ces systèmes, des calculs DFT ont été réalisés, visant la conception de modèle réaliste pour ces différents systèmes. Les calculs DFT, présentés en chapitre 2, ont été menés sur deux types de modèles. Le premier est un modèle bulk, représentatif d'un solide infini. Les substitutions du Ru par du Co ou Fe ont été explorées : configurations spatiales, analyses magnétiques, et structures électroniques. Les systèmes sont stables thermodynamiquement à 0 K. Le remplacement d'un atome tétravalent pas un atome trivalent entraine un déficit de charge qu'il faut compenser. Une investigation a été menée sur le type de compensation de charge mis en jeu : des lacunes en Oxygènes ou l'insertion d'Hydrogènes interstitiels sous forme de pont hydroxo au sein de la structure. L'insertion d'atomes d'Hydrogène est thermodynamiquement plus stable.

Afin de mieux rendre compte de la réalité des NPs synthétisées, des modèles de NPs ont été construits, à partir du modèle bulk RuO_2. Le dopage et le type de compensation de charge ont aussi été étudiés. Les atomes dopant se placent préférentiellement en surface des NPs, diamétralement opposés dans le cas d'un nombre faible d'atomes substitués. Lorsque ce

nombre augmente ; un regroupement en surface de ces atomes, une « clusterisation » semble plus favorable. Les calculs thermodynamiques montrent que la substitution du Fer est plus favorisée que celle du Cobalt, ce qui est cohérent avec l'expérience. De plus il semble que la compensation de charge soit aussi préférentiellement l'insertion d'Hydrogène d'un point de vue thermodynamique à 0 K.

Des courbes PDF ont été calculées à partir des modèles bulk ou nanoparticules optimisés par DFT et comparées avec les courbes PDF expérimentales des matériaux synthétisés. La taille et structure rutile de ces nanoparticules a ainsi été confirmée ; la structure locale et les déformations de surface ont été mis en évidence, par affinement et simple ajustement des PDF au modèle. Une analyse théorique préliminaire de l'évolution de ces courbes avec l'insertion de dopant a permis de dégager des tendances et ainsi mieux distinguer l'effet du dopage à un simple mélange de phase. Il a ainsi été mis en évidence que la substitution des atomes de Ruthénium par les atomes de Cobalt ou Fer était effective dans le cas de ces systèmes, et surtout qu'elle était visible et caractérisable grâce à la PDF. Les résultats suggérés par cette méthode d'analyse ont été confirmées par la microscopie STEM HAADF et la cartographie EELS réalisée à l'université de Madrid. De plus cette microscopie a permis de mettre en évidence qu'avec l'augmentation du nombre d'atome dopant, il y a une tendance à une « clusterisation » des atomes de surface. Ce résultat, préliminaire, reste encore à approfondir par la construction de plusieurs modèles DFT par exemple, dont les PDFs seraient calculées et comparées au PDFs expérimentales.

La problématique de ce travail était de trouver une méthode pour synthétiser et caractériser les NPs de moins de 3 nm de RuO_2 dopées au Co et au Fe et de décrire l'influence du dopage sur la structure locale des NPs et le couplage des techniques PDF avec les calculs théoriques DFT a ici montré son efficacité et sa puissance quand des techniques plus conventionnelles comme la DRX sont inopérantes.

À l'issue de ce travail, les NPs de RuO_2 de moins de 2,5 nm ont été dopées au Cobalt ou au Fer. Des modèles de NPs de RuO_2 dopés au Co et au Fe ont été construits, optimisés, analysés et validés.

De nombreuses pistes peuvent encore être suivies. D'un point de vue synthèses, il serait intéressant d'augmenter le taux de dopage dans le cas des voies de synthèse hydrothermale et de co-précipitation afin de trouver la limite de dopage et la comparer à celle observée pour la voie sol-gel. Par ailleurs, les mêmes synthèses pourraient être réalisées avec d'autres atomes dopants tétravalents, qui cristalliseraient en phase rutile. Etudier des NPs de solution solide de TiO_2–RuO_2 ou SnO_2-RuO_2 permettraient d'obtenir des NPs dopées à plus haut taux et donc une observation plus marquée sur les PDF expérimentales. D'un point de vue plus cristallographie, l'étude de la possibilité d'une épitaxie avec les phases CoOOH et FeOOH à la surface de NP de RuO_2 si petites permettrait d'exclure cette possibilité ou d'envisager des intermédiaires dans la formation des NPs dopées. L'étude de la formation de ces structures d'oxy-hydroxyde au détriment des NPs dopées peuvent aussi être envisagée de manière plus poussée grâce aux calculs DFT. Pour le moment les calculs DFT n'ont pas mis en évidence de limite de dopage

sur ces modèles. La suite du travail devrait donc consister en l'augmentation du taux de dopant dans les NPs afin de mettre en évidence une limite thermodynamique, ainsi que d'observer la localisation préférentielle de ces atomes en surface : regroupés ou éloignés par des atomes de Ruthénium. Il pourrait aussi être intéressant d'optimiser un modèle de NPs plus grand (de 2 nm environ) et d'étudier le dopage dans de tel système, afin de rendre compte de l'influence de la taille des systèmes sur le dopage. Par ailleurs, l'analyse de l'ensemble des échantillons par microscopie STEM-HAADF-EELS permettait de confirmer les observations faites à l'ensemble des méthodes de synthèse. Une étude plus approfondie des NPs dopées au Cobalt permettrait de confirmer le phénomène de regroupement en surface observé pour le Fer.

Annexes

Annexe 1 – Références des échantillons

Tableau 66 : Référence des échantillons synthétisés par voie sol-gel.

N°	Référence de l'échantillon	Oxydant	Temps de synthèse à 95 °C (h)	Temps de recuit (h)	Pourcentage visé de dopant	η (%)
1	SG_2h_95_H_2O_2	H_2O_2	2	-	-	74
2	SG_2h_95_H_2O_2_r1h30_r200	H_2O_2	2	1,5	-	72
3	SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200	H_2O_2	2	16	-	73
4	SG_5h_95_H_2O_2	H_2O_2	5	-	-	78
5	SG_10h_95_H_2O_2	H_2O_2	10	-	-	77
6	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	2	-	-	86
7	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_r1h30_r200	$S_2O_8^{2-}$	2	1,5	-	82
8	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_r16h_r200	$S_2O_8^{2-}$	2	16	-	84
9	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	5	-	-	88
10	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	10	-	-	89
11	SG_2h_95_H_2O_2_ « 5%Co »	H_2O_2	2	-	5% Co	69
12	SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200_ « 5%Co »	H_2O_2	2	16	5% Co	71
13	SG_5h_95_H_2O_2_ « 5%Co »	H_2O_2	5	-	5% Co	74
14	SG_10h_95_H_2O_2_ « 5%Co »	H_2O_2	10	-	5% Co	75
15	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_ « 5%Co »	$S_2O_8^{2-}$	2	-	5% Co	77
16	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_ « 15%Co»	$S_2O_8^{2-}$	2	-	15% Co	68
17	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$ _r16h_r200_ « 5%Co »	$S_2O_8^{2-}$	2	16	5% Co	77
18	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_ « 5%Co »	$S_2O_8^{2-}$	5	-	5% Co	82
19	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$_ « 5%Co »	$S_2O_8^{2-}$	10	-	5% Co	82
20	SG_2h_95_H_2O_2_ « 5%Fe »	H_2O_2	2	-	5% Fe	72
21	SG_2h_95_H_2O_2_r16h_r200_ « 5%Fe »	H_2O_2	2	16	5% Fe	74
22	SG_5h_95_H_2O_2_ « 5%Fe »	H_2O_2	5	-	5% Fe	77
23	SG_10h_95_H_2O_2_ « 5%Fe »	H_2O_2	10	-	5% Fe	76
24	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_ « 5%Fe »	$S_2O_8^{2-}$	2	-	5% Fe	82
25	SG_2h_95_$S_2O_8^{2-}$_r16h_r200_ « 5%Fe»	$S_2O_8^{2-}$	2	16	5% Fe	81
26	SG_5h_95_$S_2O_8^{2-}$_ « 5%Fe »	$S_2O_8^{2-}$	5	-	5% Fe	84
27	SG_10h_95_$S_2O_8^{2-}$_ « 5%Fe »	$S_2O_8^{2-}$	10	-	5% Fe	85

Tableau 67 : Références des échantillons synthétisés par voie hydrothermale

N°	Référence de l'échantillon	Oxydant	Temps de synthèse	Température de synthèse	Pourcentage visé de dopant	η (%)
28	H_16h_150_H_2O_2	H_2O_2	16	150	-	78
29	H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	16	150	-	86
30	H_16h_150_H_2O_2_«5%Co»	H_2O_2	16	150	5%Co	69
31	H_16h_150_$S_2O_8^{2-}$_«5%Co»	$S_2O_8^{2-}$	16	150	5%Co	82
32	H_16h_150_$H_2O_2^{-}$_«5%Fe»	H_2O_2	16	150	5%Fe	72
33	H_16h_150_$S_2O_8^{2--}$_«5%Fe»	$S_2O_8^{2-}$	16	150	5%Fe	88

Tableau 68 : Référence des échantillons synthétisées par co-précipitation

N°	Référence de l'échantillon	Conditions d'oxydation	Conditions de recuit (°C)	Pourcentage visé de dopant	η (%)
34	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200	5m/TA	1,5h - 200	-	72
35	CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r16h_r200	5m/TA	16h - 200	-	76
36	CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r16h_r230	5m/TA	16h - 230	-	74
37	CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r1h30_r250	5m/TA	1,5h - 250	-	74
38	CP_ H_2O_2_ ox5mTA _r16h_r250	5m/TA	16h - 250	-	78
39	CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200	5h/95°C	1,5h - 200	-	84
40	CP_ H_2O_2_ox5h95_r16h_r200	5h/95°C	16h - 200	-	85
41	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200_«5%Co»	5min/TA	1,5h - 200	5%Co	78
42	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Co»	5min/TA	16h - 200	5%Co	82
43	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r230_«5%Co»	5min/TA	16h - 230	5%Co	84
44	CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200_«5%Co»	5h/95°C	1,5h - 200	5%Co	86
45	CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Co»	5h/95°C	16h - 200	5%Co	87
46	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r1h30_r200_«5%Fe»	5min/TA	1,5h - 200	5%Fe	75
47	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r200_«5%Fe»	5min/TA	16h - 200	5%Fe	78
48	CP_ H_2O_2_ox5mTA_r16h_r230_«5%Fe»	5min/TA	16h - 230	5%Fe	77
49	CP_ H_2O_2_ox5h95_r1h30_r200_«5%Fe»	5h/95°C	1,5h - 200	5%Fe	87
50	CP_ H_2O_2_ ox5h95_r16h_r200_«5%Fe»	5h/95°C	16h - 200	5%Fe	88

Annexe 2 – Matériels et méthodes

IV. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur les échantillons est mesurée au LCMCP sur un diffractomètre à poudre D8 Advance (Bruker) en mode réflexion Bragg-Brentano à la longueur d'émission Kα du cuivre ($K_{\alpha1}$ = 1,5406 Å, $K_{\alpha2}$ = 1,5443 Å), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. L'intensité des rayons X est mesurée par pas de 0,05 degrés avec un temps d'acquisition de 2 secondes par pas entre 20 et 70 ° (2θ).

V. Diffusion des rayons X

La diffusion totale des rayons X est mesurée sur un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE équipé avec un miroir de Göbel et un détecteur LYNXEYE-HE, et d'une anode Molybdène (moyenne $\lambda(K\alpha_1K\alpha_2)$ = 0,71073 Å) à température ambiante. (*Figure 194*)

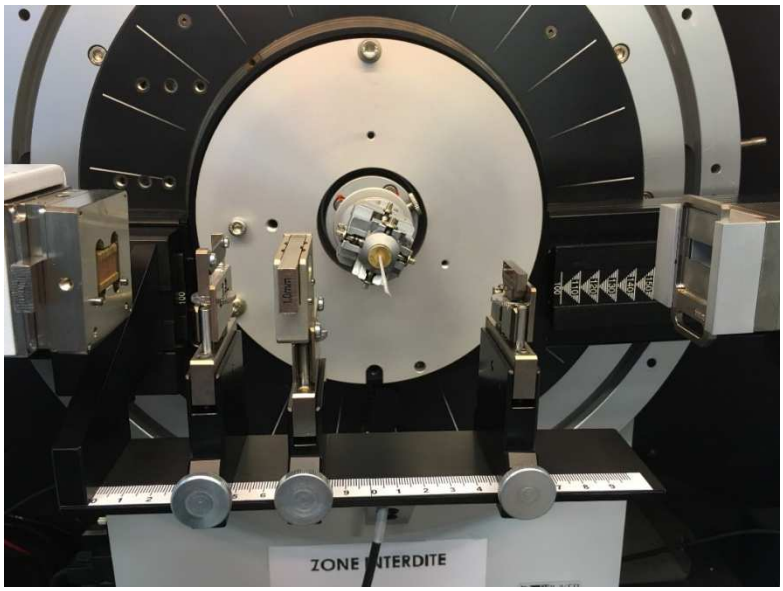


Figure 194 :Montage PDF utilisé au LCMCP

Quelques dizaines de milligrammes sont introduits dans un capillaire en borosilicate de 1,0 mm. La mesure se fait entre Q_{min} = 0,12 $Å^{-1}$ et Q_{max} =17 $Å^{-1}$ ($Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$) sur un porte échantillon rotatif sur un total de 18 h. Le diagramme de diffusion total est obtenu en combinant 7 fichiers convertis en coût par seconde avec les paramètres suivants $2\theta_i(°)$-$2\theta_f(°)$-step size(°)-step time(s): 0,8-31-0,02-2 ; 29-61-0,04-6 ; 59-91-0,06-15 ; 89-121-0,1-40 et 119-150-0,1-100.

Avec les mêmes paramètres il a été effectué la mesure d'un capillaire vide pour permettre la soustraction du blanc sur les mesures des échantillons.

Les données collectées (.raw) sont ensuite extraites par le programme PDFgetX3 afin d'obtenir la fonction de la PDF totale G(r).

VI. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est réalisée sur un appareil Tecnai Spirit 2 équipé d'un canon à électron à cristal de LaB_6 et opérant à une tension d'accélération de 120 kV avec une caméra Gatan Orius. Les grilles utilisées sont en cuivre recouvertes d'une membrane de carbone.

De nombreux tests de dépôt des échantillons sur grille ont été réalisés afin de diminuer l'agglomération des NPs sur la grille. Les NPs ont été mis en suspension dans :

- Ethanol à 96%
- Eau distillée
- HCl à 10^{-4} mol.L^{-1}
- Ethanol à 96% : HCl à 10^{-4} mol.L^{-1} (70 :30)
- Butanol

Ce sont les suspensions dans l'eau distillée qui permettent l'obtention des meilleurs clichés. Avant le dépôt d'une goutte sur les grilles, les suspensions sont mises au bain à ultra-son pendant 10 min.

VII. La spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDX) sur le MEB (Microscopie Electronique à Balayage)

L'EDX a été réalisé sur le microscope électronique à balayage, sur un microscope Hitachi S-3400N. L'EDX a été réalisé sur un instrument –X max Oxford calibré sur le Co, avec une tension d'accélération de 16 kV et un probe current de 70. L'échantillon est déposé sur un scotch de carbone. L'homogénéité de l'échantillon est vérifiée en réalisant un minimum de 5 mesures à différents endroits sur l'échantillon. Une moyenne de la teneur de chaque élément est réalisée en ne prenant en compte ni le carbone dont la mesure est faussée par le support d'échantillon, ni l'oxygène.

VIII. Analyse Thermogravimétrique couplé à la spectrométrie de masse

Les analyses ont été effectuée sur un appareil thermobalance NETZSCH STA 409PC couplé spectrométrie de masse en ligne avec un module Netzsch QMS 403C au laboratoire. Les échantillons (15,0 – 22,0 mg) sont placés dans des creusets en alumine. Les échantillons sont chauffés à une vitesse de 5 °C/min sous air jusqu'à 900 °C.

IX. Analyse BET

BET de la marque micromeritics, « ASAP 2000 », contenant deux capteurs de pression à 10 et 1000 mm hg. 20 à 25 mg des échantillons sont introduits dans des cellules en verres accompagnées d'un réducteur. Le dégazage se fait à 100°C pendant 16h sous vide secondaire (1 mbar). La mesure BET se fait sur 15 points. Et les données sont récoltées et traitées par le logiciel « micromeritic asap 2010 ».

X. Spectroscopie Infra-Rouge

Ces caractérisations ont été réalisées à l'ENSICAEN au laboratoire catalyse & spectrochimie.

Le spectromètre est un spectromètre FTIR Nicolet Nexus. L'exploitation des données a été faite avec le logiciel OMNIC. Pour ces études l'échantillon est d'abord pressé sous 100 bar. Le disque est placé dans une cellule en quartz équipée d'une fenêtre KBr. Le spectre IR est enregistré avec une résolution de 4 cm^{-1}.

XI. Microscopie STEM-HAADF-EELS

Ces caractérisations ont été réalisées à l'université de Madrid.

Les analyses STEM-HAADF-EELS sont faites sur un microscope JEOL JSM-ARM200F, à 120 kV pour minimiser les dommages sur les échantillons. Pour l'acquisition des clichés HAADF des demi-angles internes et externes sont définis à 68 et 280 mrad. Le microscope est équipé d'un spectrometer GIF-QuantumER^{TM} utilise pour les expériences EELS. Les cartographies EELS sont acquises avec une résolution spatiale de 0,08 nm avec un temps d'acquisition total de 1 min avec une énergie de dispersion de 0,5 eV. Le pic à zéro en énergie est simultanément mesuré en utilisant Dual EELS ce qui permet d'être certains que le signal est aligné et calibré.

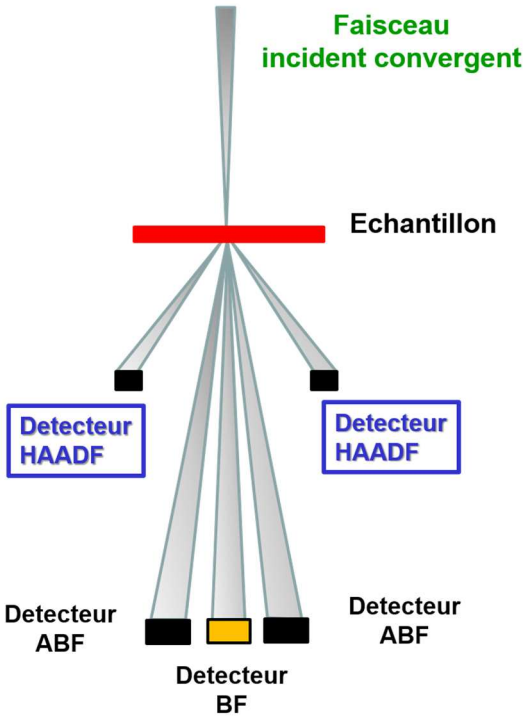


Figure 195 : Représentation schématique de la technique STEM-HAADF.

Pour les preparations les échantillons sont broyés, puis mis en suspension dans du n-butanol et mis aux ultra-sons et transférés sur grille de Cuivre avec un dépôt de carbone.

Annexe 3 – Diagramme de Pourbaix

Diagramme de Pourbaix du Ru[1]

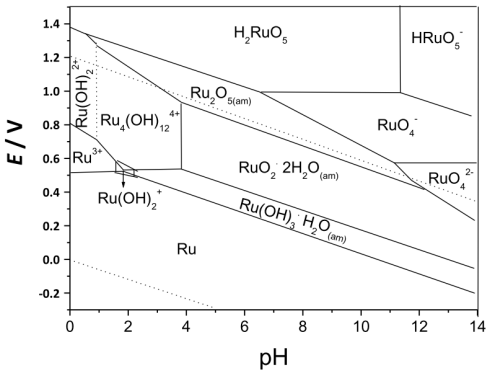


Diagramme de Pourbaix du Fe[2]

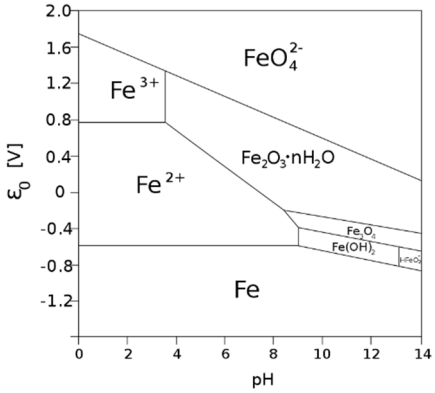
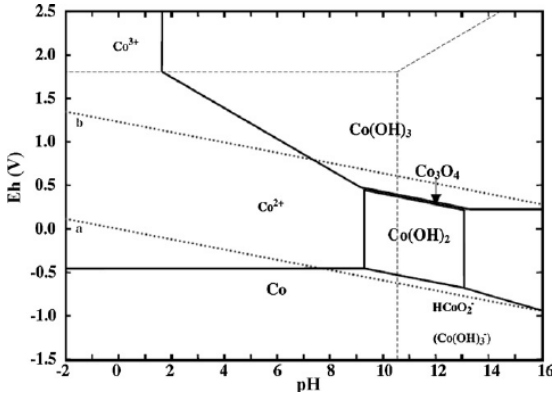


Diagramme de Pourbaix du Co[3]



[1] I. Povar, O. Spinu, *J. Electrochem. Sci. Eng.* **2016**, *6*, 145.

[2] M. Pourbaix, in *Atlas d'équilibres Électrochimiques*, Paris, **1963**.

[3] E. M. Garcia, J. S. Santos, E. C. Pereira, M. B. J. G. Freitas, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 549–553.

Annexe 4 – Phases d'oxyde et d'oxyhydroxyde de Co et de Fe

I. Phases au Cobalt

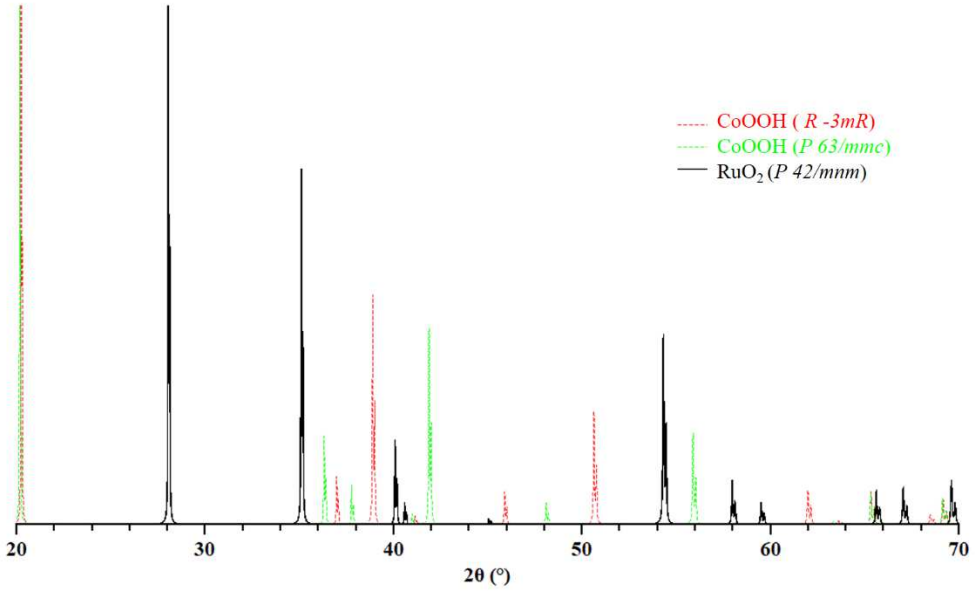


Figure 196 : Diagramme de rayon RX de RuO_2 (groupe d'espace : P 42/mnm), CoOOH (P 63/mmc) , CoOOH (R -3mR)

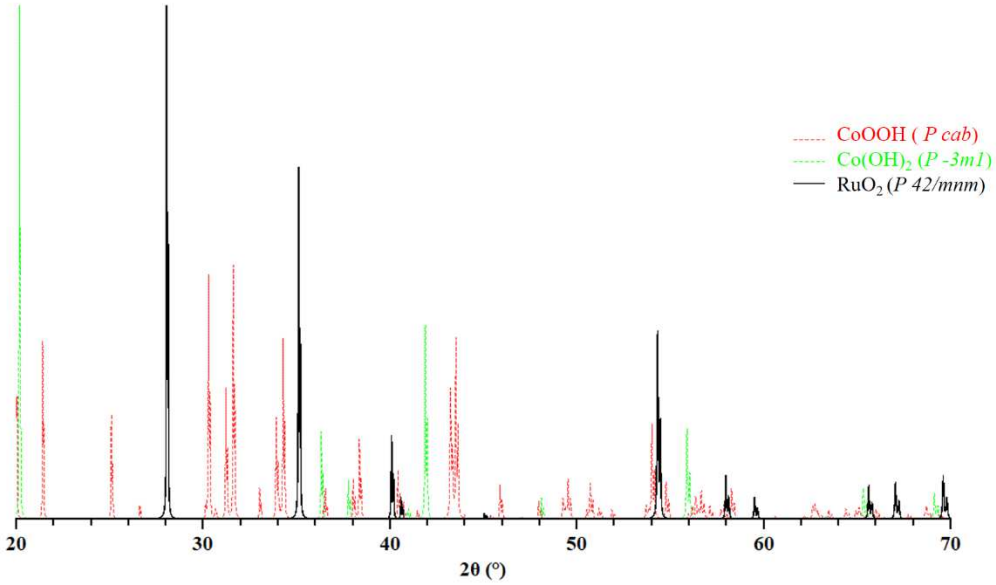


Figure 197 : Diagramme de rayon RX de RuO_2 (groupe d'espace : P 42/mnm), CoOOH (P cab) , $Co(OH)_2$ (P -3m1)

II. Phases au Fer

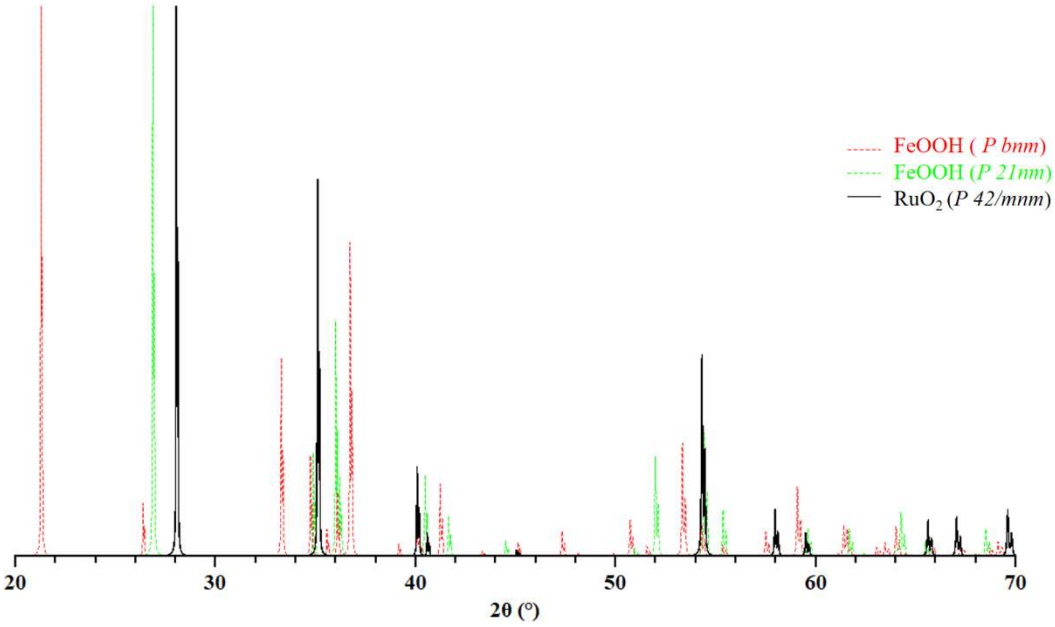


Figure 198 : Diagramme de rayon RX de RuO_2 (groupe d'espace : P 42/mnm), FeOOH (P bnm) , FeOOH (P 21nm)

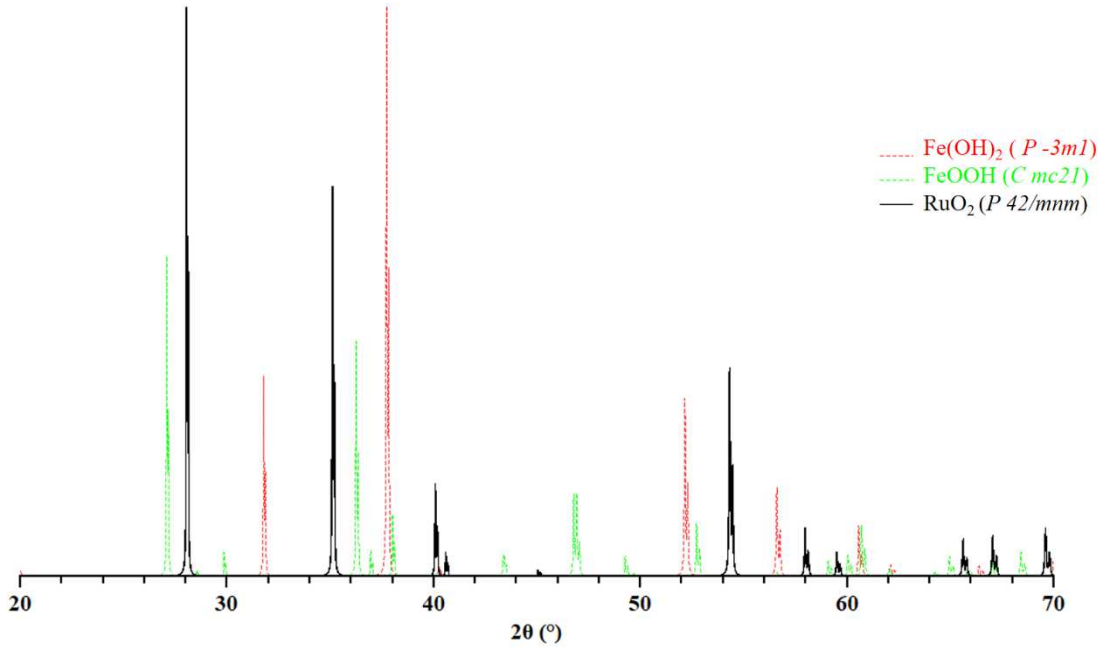


Figure 199 : Diagramme de rayon RX de RuO_2 (groupe d'espace : P 42/mnm), $Fe(OH)_2$ (P -3m1) , FeOOH (C mc21)

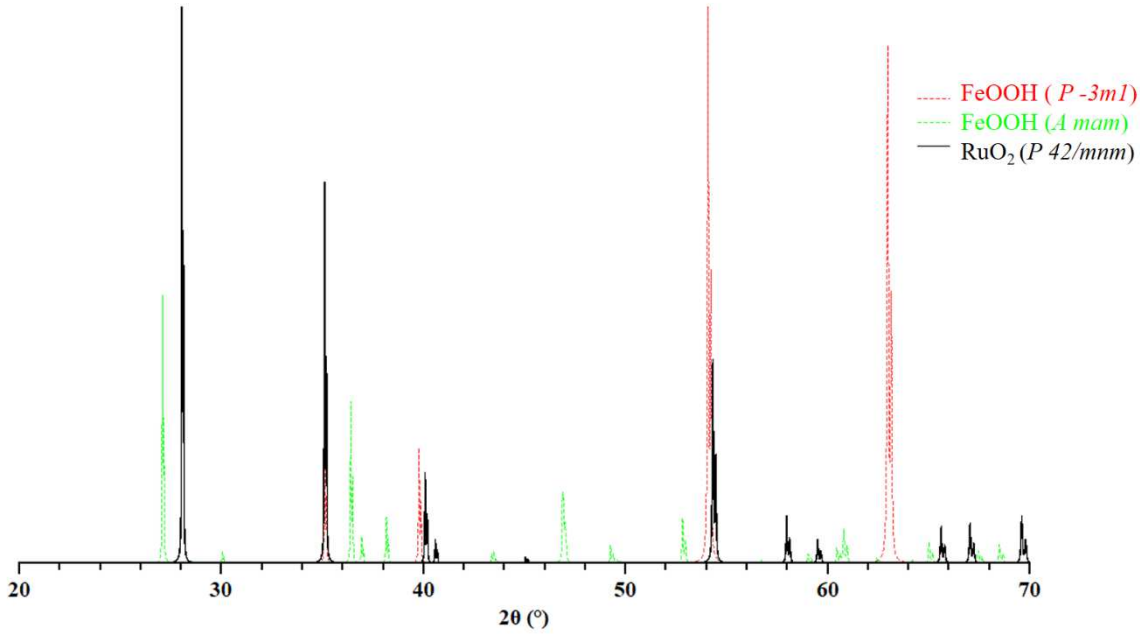


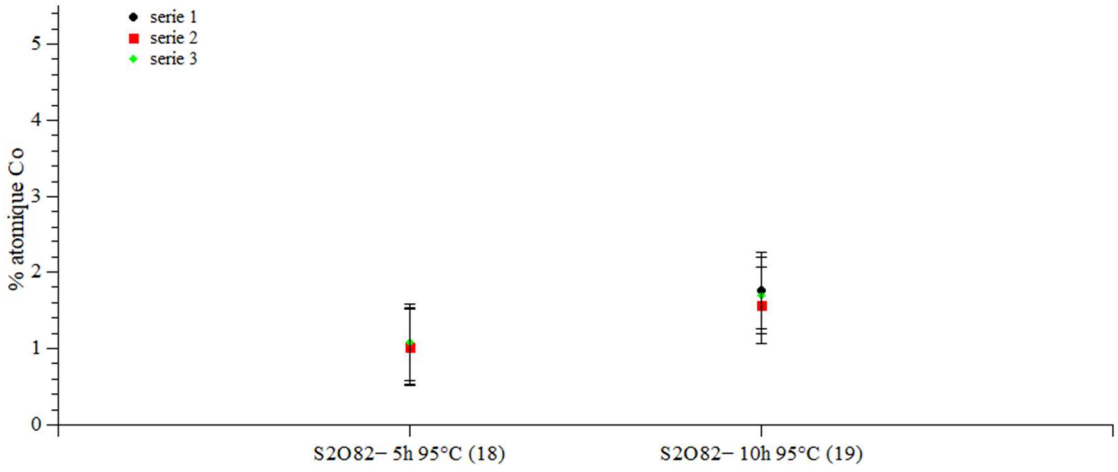
Figure 200 : Diagramme de rayon RX de RuO_2 (groupe d'espace : P 42/mnm), FeOOH (P -3m1) , FeOOH (A mam)

Annexe 5 – Répétabilité des synthèses

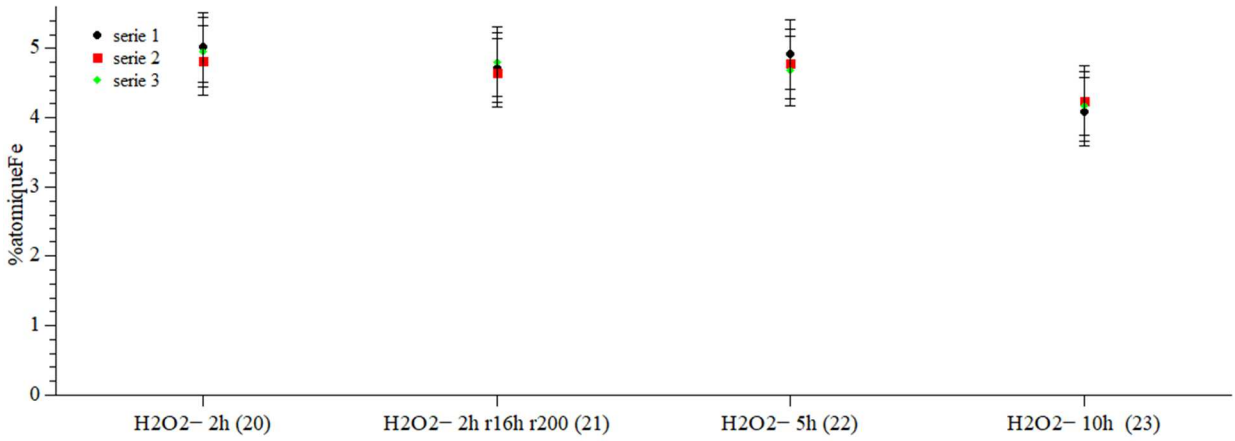
Chaque type de synthèse a été effectué trois fois (série 1, 2 et 3) dans des conditions exactement similaires à des moments différents, dans le même laboratoire, avec les mêmes équipements et par la même opératrice, il s'agit donc de tests de répétabilité se basant sur le pourcentage de dopant mesuré par EDX-MEB pour les échantillons ayant été validé d'après la procédure explicité dans le chapitre 1. Pour plus de lisibilité les numéros des échantillons sont indiqués entre parenthèse dans les légendes.

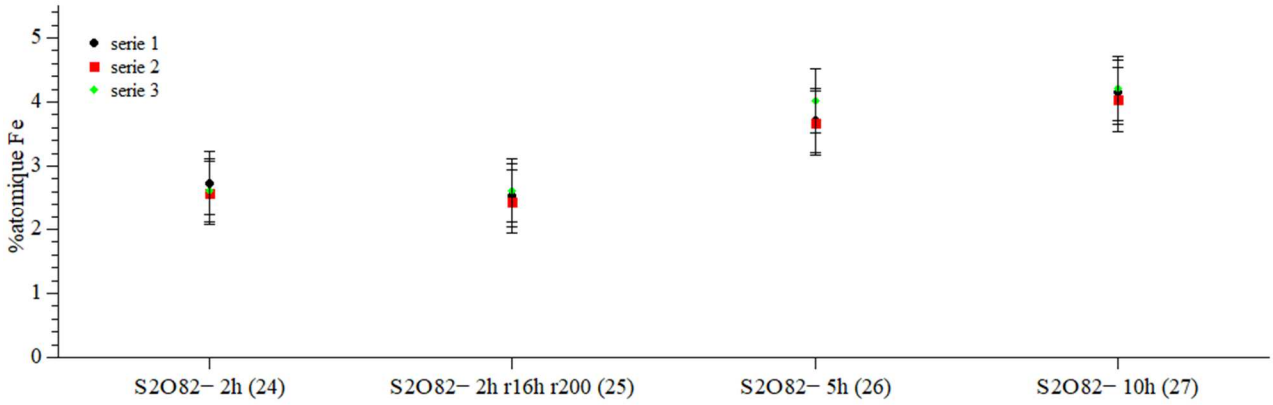
III. Synthèses sol-gel

c. Dopage Co



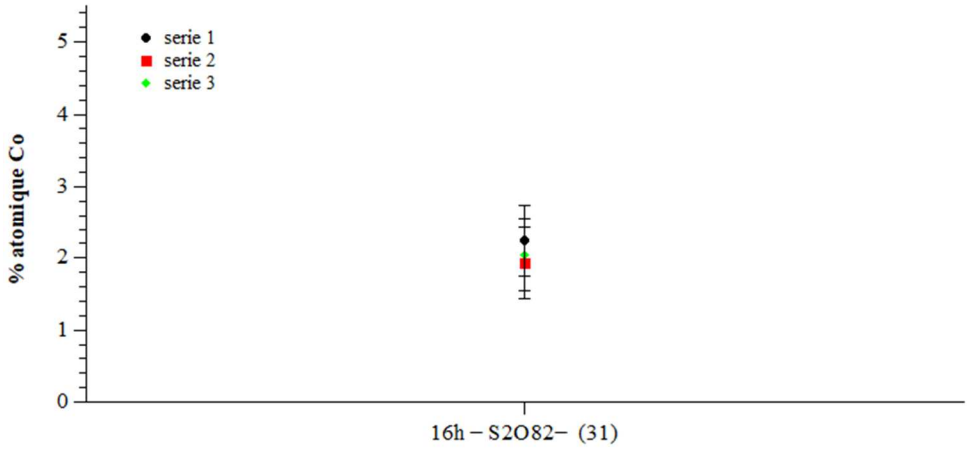
d. Dopage Fe





IV. Synthèse Hydrothermale

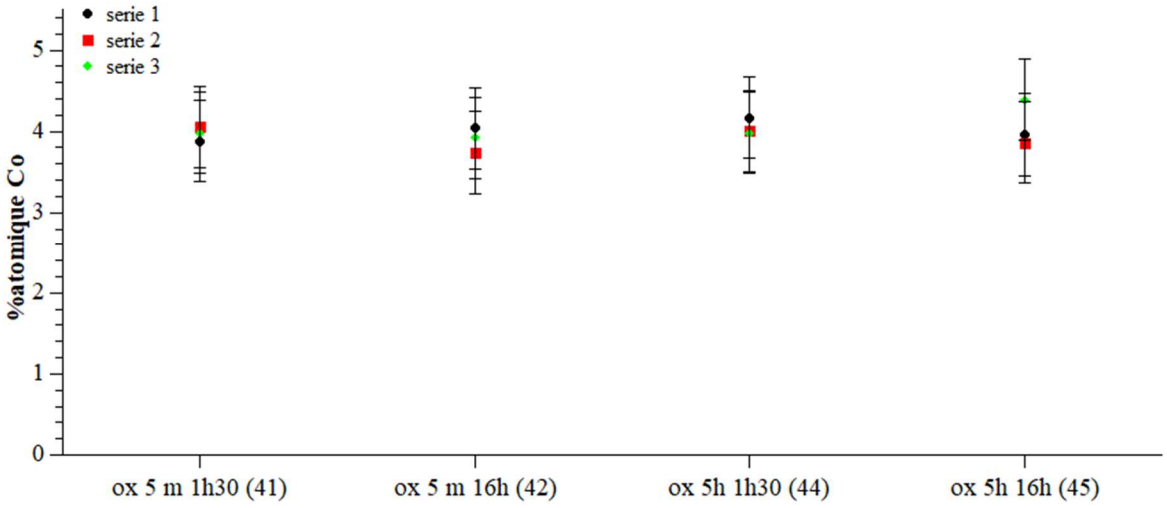
e. Dopage Co



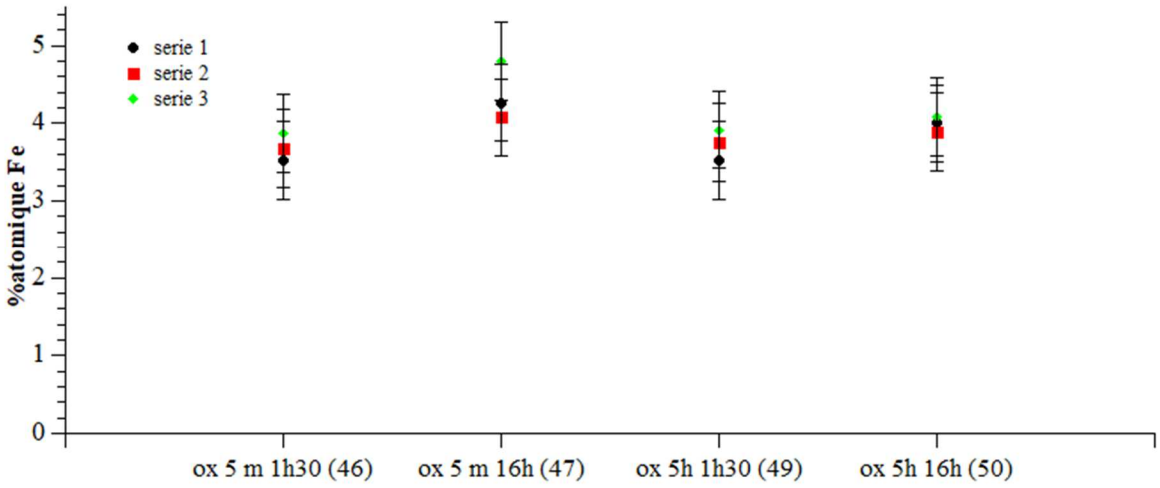
f. Dopage Fe

V. Synthèses par co-précipitation

g. Dopage Co

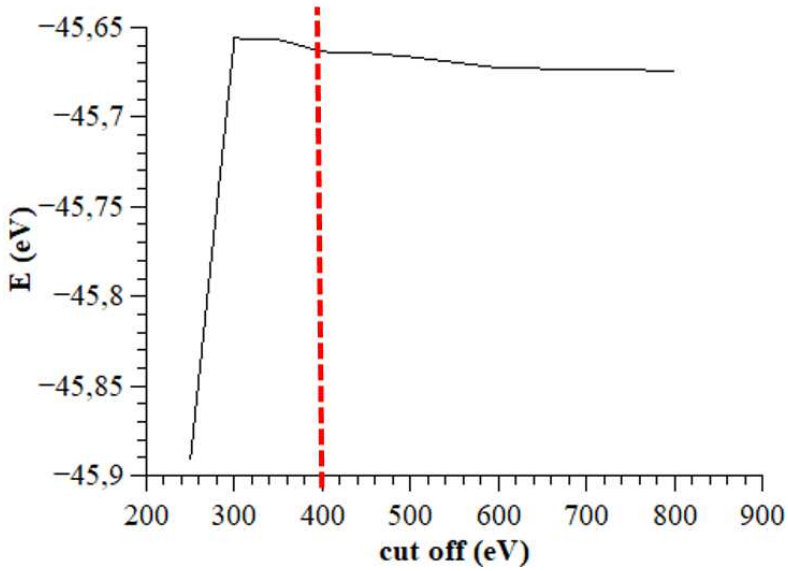


h. Dopage Fe



Annexe 6 – Etude du cut-off

Calcul de la super-maille RuO_2 3*3*3 optimisée avec VASP, GGA-PBE, D3-Zero-damping avec plusieurs cut-off compris entre 250 et 800 eV. Il y a stabilisation de l'énergie du système dès 400 eV.



Annexe 7 – Calculs thermodynamiques avec les oxy-hydroxydes de Co ou de Fe

I. Etude des modèles dopés Co

Tableau 69 : ΔG_{form} (en eV) des modèles dopés au Co par rapport à la formation d'un mélange de phase RuO_2 et CoOOH (groupe d'espace R -3mH – ICSD 22 285)- La valeur entre parenthèse est pour la NP dopée à 16 $\%_{atomique}$ Co avec les atomes de Co regroupés en surface)

Modèle	Bulk		NP	
Compensation	Lacune	Hydrogène	Lacune	Hydrogène
2 %	5,83	1,53		
4 %	3,94	-4,29		-1,13
8 %			-0,73	-2,70
15 %	37,9			
16 %			4,09	-0,95(*-2,35*)
20 %	50,8			

II. Etude des modèles dopés Fe

Tableau 70 : ΔG_{form} (en eV) des modèles dopés au Fe par rapport à la formation d'un mélange de phase RuO_2 et FeOOH (groupe d'espace P 21nm – ICSD 420 002)

Modèle	Bulk		NP	
Compensation	Lacune	Hydrogène	Lacune	Hydrogène
2 %	5,69	0,98		
4 %	2,77	-5,23		-1,26
8 %			-1,75	-3,87
15 %	29,59			
16 %				
20 %	45,1			

Annexe 8 – PDFs calculées pour les modèles avec insertion d'Hydrogènes interstitiels

I. Dopage au Co

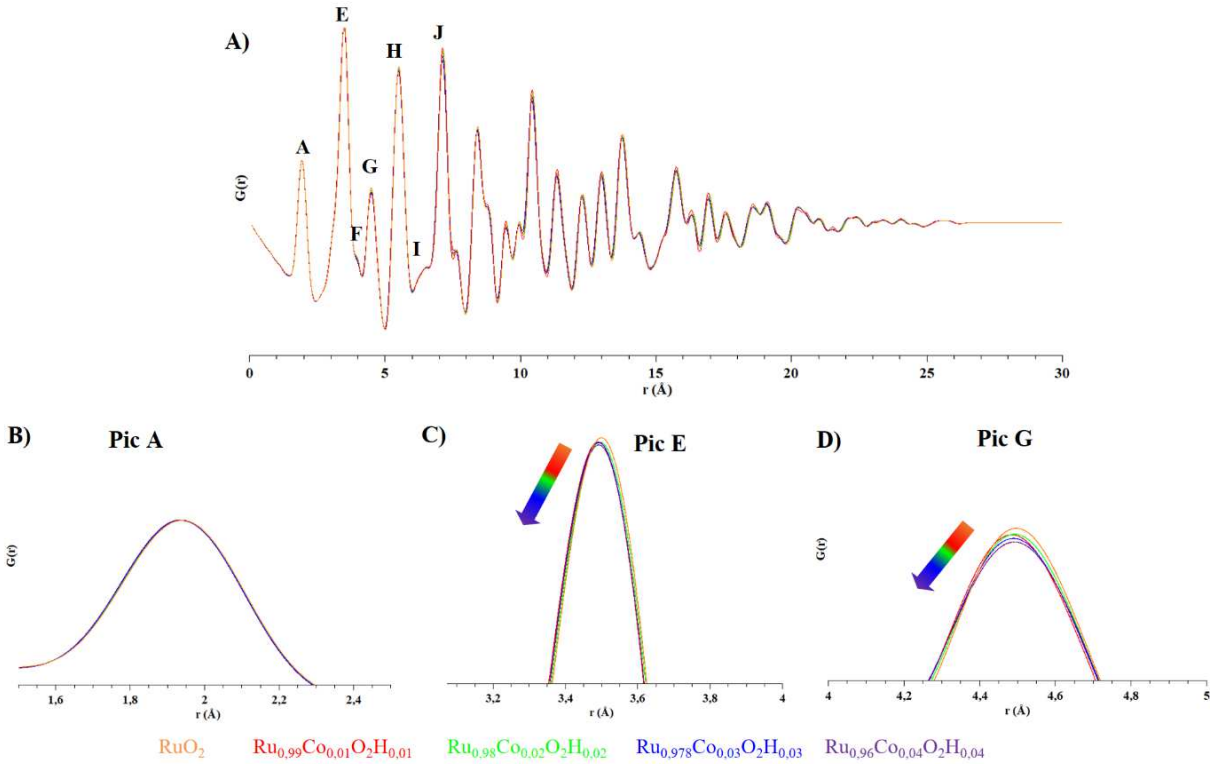


Figure 201 :PDF calculées à partir des modèles DFT bulk dopés au Co entre 1 et 4 $\%_{atomique}$ avec insertion d'Hydrogène

II. Dopage au Fe

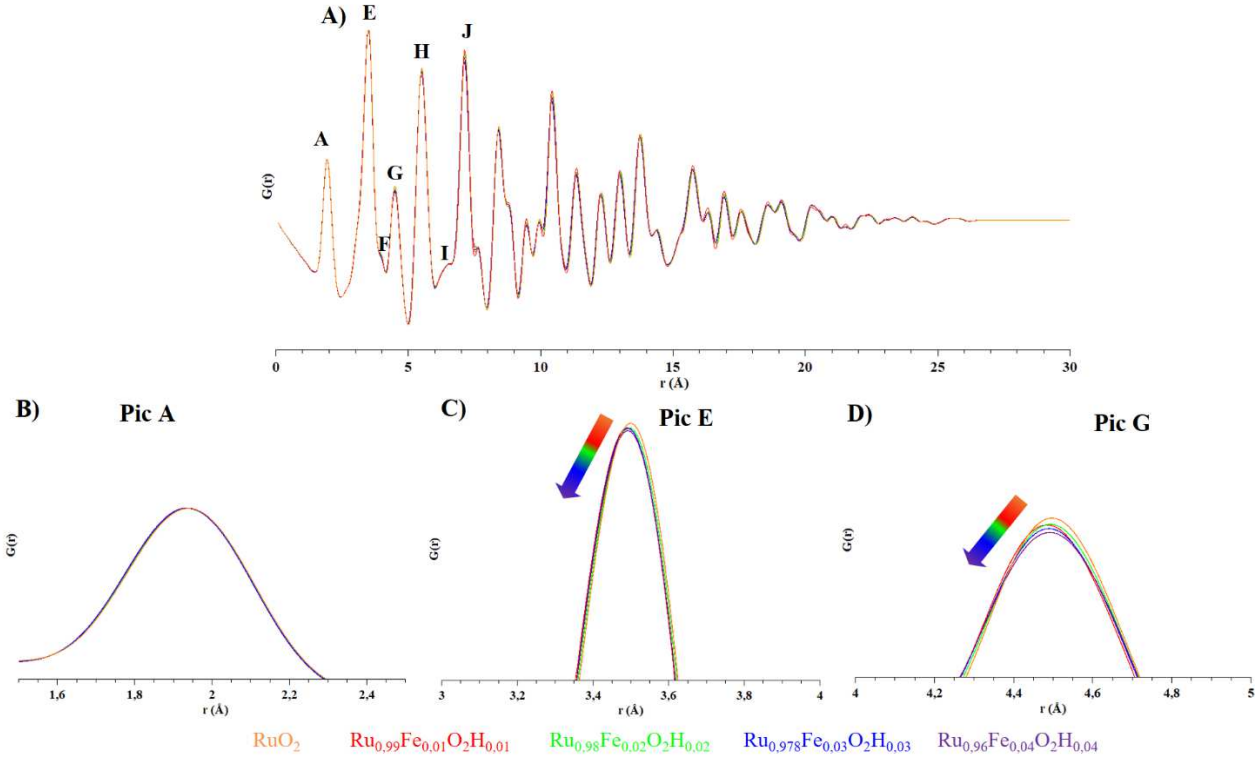


Figure 202 : PDF calculées à partir des modèles DFT bulk dopés au Fe entre 1 et 4 $\%_{atomique}$ avec insertion d'Hydrogène

Annexe 9 – PDF calculées des mélanges biphasiques RuO_2 – Oxyde de Fer

I. Mélange fictif biphasique RuO_2/ γ-Fe_2O_3

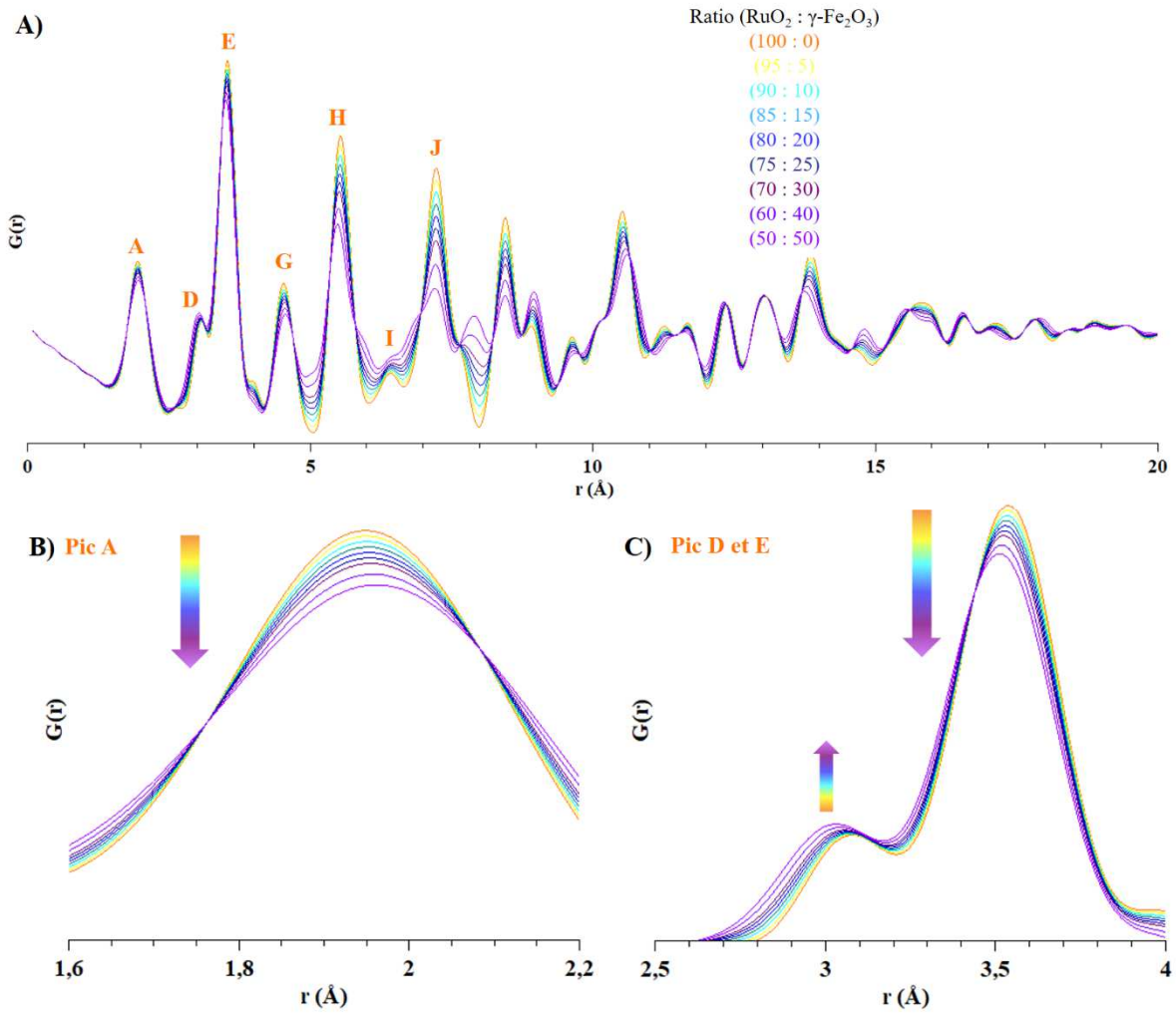


Figure 203 : PDFs calculées à partir de mélange fictif de RuO_2 et Fe_3O_4 à différents ratio

I. Mélange fictif biphasique RuO_2/Fe_3O_4

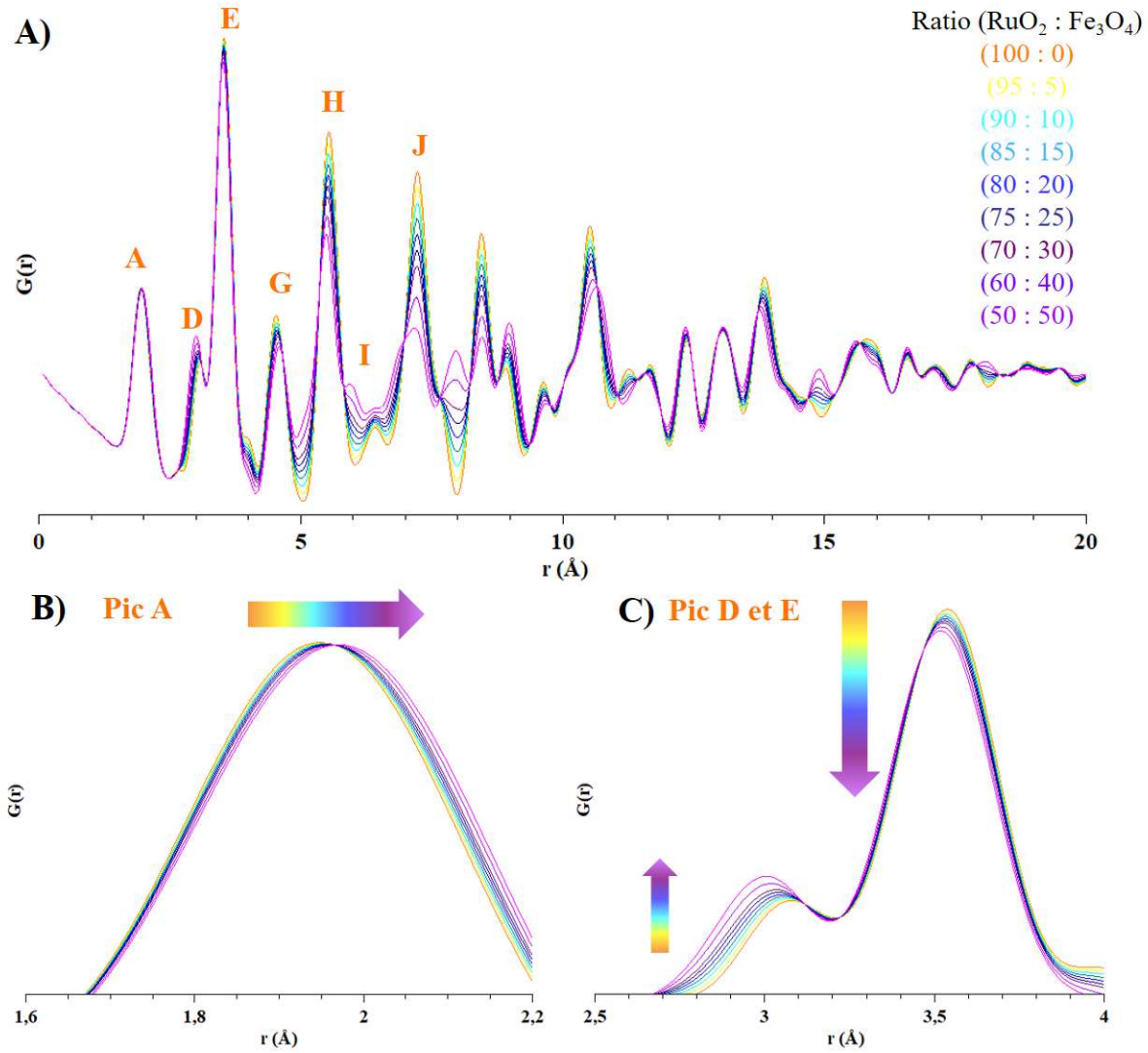


Figure 204 : PDFs calculées à partir de mélange fictif de RuO_2 et Fe_3O_4 à différents ratio

II. Mélange fictif biphasique RuO_2/FeO

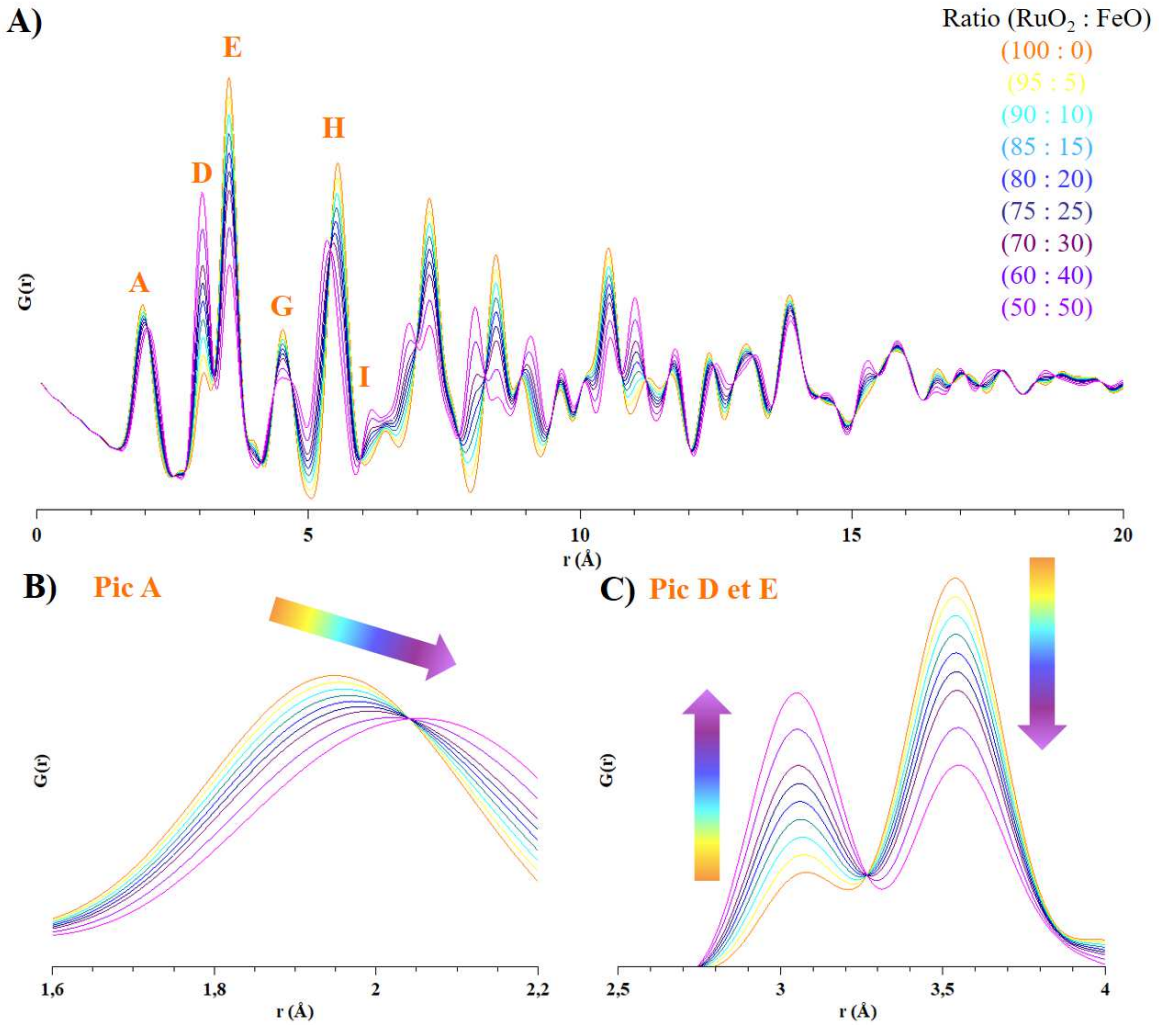


Figure 205 : PDFs calculées à partir de mélange fictif de RuO_2 et FeO à différents ratio

Dopage (Co/Fe) de nanoparticules de RuO_2 : Synthèse, Modélisation et Caractérisation structurale

Ce travail concerne l'analyse complète des nanoparticules (NPs) de RuO_2 dopées au Co ou au Fe. Le défi ici réside dans la taille des systèmes, comprise entre 1 et 2,5nm. Les synthèses sont réalisées par trois voies différentes de chimie douce en solvant aqueux : la voie sol-gel, hydrothermale, et co-précipitation. Le Fe se substitue facilement au Ru, le Co plus difficilement. À l'issue de l'étude de ces méthodes de synthèse, des NPs dopées au Co et au Fe ont été synthétisées. Afin de les caractériser et de comprendre l'influence, notamment structurale, des dopants, les calculs DFT et la caractérisation par l'étude de la fonction de distribution de paires atomiques (PDF) ont été couplés. La construction de modèle bulk puis des modèles de NPs ont été construits et optimisés Les études de localisation des dopants montrent qu'ils se concentrent préférentiellement en surface, éloignés par des atomes de Ru dans le cas d'un nombre très faible d'atome. En augmentant le nombre d'atomes dopants, une étude préliminaire suggère un regroupement de surface des atomes dopants. À partir de ces modèles, des PDFs sont calculées et comparées aux PDFs expérimentales des NPs synthétisées. Ainsi il est possible d'attribuer en détail les PDFs expérimentales et de décrire l'arrangement local des NPs dopées ainsi que de valider les modèles DFT. Il a donc été mis en place un protocole de caractérisation permettant de décrire l'arrangement locale et de démontrer le dopage, dans des NPs de moins de 5 nm en utilisant la DFT et l'analyse PDF, avec confirmation par des analyses STEM-HAADF-EELS.

Mots clés : RuO_2, Dopage, Nanoparticules, Fonction de Distribution de Paire atomique (PDF), Calculs DFT, Description à l'échelle atomique.

Doping (Co/Fe) of RuO_2 nanoparticles : Synthesis, Modelling, Local characterization

The aim of this work is the full analysis of RuO_2 nanoparticles (NPs) doped with Co or Fe. This is a big challenge because of the size of these systems (1.0 - 2.5 nm). Synthesis were conducted by three different aqueous pathways at low temperature: via sol-gel, hydrothermal and by co-precipitation methods. Fe atoms replaces easily Ru, whereas it is more difficult for Co. Several parameters had to be changed to obtain a successful doping. In order to characterize the local structure of Co or Fe-doped RuO_2 nanoparticles, and understand the structural modifications, a coupling between modelling with DFT calculation and analysis by Pair Distribution Function (PDF) was set up. First a bulk model and after a NP model was built and optimized by DFT. It was seen that numerous doping atoms tend to be localized at the surface of the NPs whereas it is more thermodynamically stable to have a good dispersion when the number of doping atom is smaller. From these DFT model, PDF curves were calculated and compared with experimental PDF curves. These comparisons allow to identify the rutile structure, describe the local structure, and to validate DFT models. It also allows the attribution of distances in the structure and shows the need to consider specifically the surface modifications. This PDF/DFT conclusions were validated by high level STEM-HAADF-EELS analysis.

Keywords : RuO_2, Doping, Nanoparticles, Paire of Distribution Function, DFT calculation, Atomic scale description