



Nucléation, croissance de nanocristaux (bi) métalliques, le rôle de l'oleylamine

Arthur Moisset

► To cite this version:

Arthur Moisset. Nucléation, croissance de nanocristaux (bi) métalliques, le rôle de l'oleylamine. Matériaux. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS549 . tel-03828479

HAL Id: tel-03828479

<https://theses.hal.science/tel-03828479>

Submitted on 25 Oct 2022

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

ED 388

Laboratoire MONARIS / Equipe NARCOS

**Nucléation, croissance de nanocristaux (bi) métalliques, le
rôle de l'oleylamine**

Par Arthur Moisset

Thèse de doctorat de Physico-Chimie

Dirigée par Christophe Petit

Présentée et soutenue publiquement le 14 décembre 2022

Devant un jury composé de :

Mme AMIENS Catherine	Professeur.e	Rapporteuse
Mme BEGIN-COLIN Sylvie	Professeur.e	Rapporteuse
Mme BOUJDAY Souhir	Professeur.e	Examinatrice
M. MADEC David	Directeur de Recherche	Examineur
M. PETIT Marc	Directeur de Recherche	Examineur
Mme SALZEMANN Caroline	Maître de Conférences	Invitée
M. PETIT Christophe	Professeur	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Catherine AMIENS et Mme Sylvie BEGIN-COLIN pour avoir accepté de juger mon travail et d'en être les rapporteuses. Merci également à Mme Souhir BOUJDAY et M. David MADEC d'avoir accepté d'être membres du jury de ma thèse.

Je remercie grandement M. Christophe PETIT pour m'avoir accueilli dans son laboratoire mais aussi en tant que directeur de thèse qui m'a suivi et encadré durant tout ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier M. Marc PETIT et Mme Caroline SALZEMANN qui ont fait partie de l'encadrement de cette synthèse qui m'ont apporté leurs savoirs, leur conseils et leurs aides.

Je remercie les chercheurs et professeurs avec qui j'ai pu collaborer durant ma thèse Pascal ANDREAZZA, Caroline ANDREAZZA, Fabienne WARMONT et Marie-Pierre FAUGERE de l'ICMN Orléans ; Suzanne GIORGIO du CINAM de Marseille ; François ROCHET et Rabah BENBALAGH du LCPMR à Paris.

Je remercie chaleureusement Alexandre SODREAU pour son travail et sa collaboration, pour toutes les conversations scientifiques, sportives et du quotidien. Sans lui cette thèse n'aurait pas été la même.

Je suis reconnaissant envers Anthony VIVIEN qui a pu me donner de précieux conseils mais aussi connaissances sur ce projet en tant que précédant thésard du sujet.

Je remercie tous mes camarades doctorants MONARIS que j'ai côtoyé durant ma thèse Alter Zakhtser, Mohamad Ibrahim, Yacine Belkhodja, Imène Derbali, Emna Raddaoui, Suyeon Lee, Liyan Ouyang, Killian Leroux, Yinan Fan, Shiva Moradmand, Sonia Hadaoui, Nada Khalfaoui, Zohreh Safar Zadeh et Sathapana Chawananon mais aussi à ceux de l'IPCM Mehdi Abdellaoui, Cassandre Bories et Thomas Deis. Je leur souhaite à tous une bonne continuation dans leurs carrières professionnels pour ceux qui ont déjà eu leurs thèses et bon courage pour la fin de thèse à tous ceux qui sont en cours.

Je souhaite également remercier Cléa Chesneau que j'ai eu la chance de pouvoir superviser en stage pendant 3 mois et qui m'aura aidé par ses travaux durant ma thèse. Je lui souhaite une bonne continuation.

Un merci particulier à tous les permanents du laboratoire MONARIS qui ont pu m'aider et me conseiller pendant ma thèse mais aussi à tous les moments partagés aux assemblés du laboratoire, aux repas de Noël ou encore aux journées doctorants et masters. Je leurs souhaite à tous une très bonne continuation.

Je souhaite remercier mes collègues qui sont devenus des amis au cours de ces trois années de thèses, je salue ici Marie, Antoine, Julie, Clément, Mario et Nico pour tous ces moments passé au laboratoire mais aussi en dehors notamment au Baker et au Mad Maker.

Je voudrai également remercier tous mes amis d'enfance de Rueil avec qui j'ai grandi et dont je suis toujours aussi amis, avec qui j'ai passé des moments incroyables avant et pendant la thèse et qui sont mes premiers fans même s'ils ne comprennent pas toujours grand-chose à ce que je fais, ils ont toujours été là. Je salue ici Julien, Maxime, Nicolas, Briec, Antoine G., Antoine S., Baptiste, Matthieu, Amaya, Eve-Marie et tous ceux que j'ai oublié de mettre.

Je remercie énormément ma famille qui m'a toujours soutenu dans tous mes projets depuis le plus jeune âge. Ils ont toujours su m'écouter, être présent pour moi et me donner des conseils, c'est aussi grâce à eux que j'en suis là et je ne les remercierai jamais assez. Merci à mes grands-parents, mes parents et mes deux frères.

Enfin je voudrai remercier ma copine, Niq qui est la personne la plus à l'écoute que je connaisse et qui m'a apporté plus de soutien que j'en avais besoin. Merci pour tout.

Introduction Générale

Ces dernières décennies, les nanomatériaux et plus particulièrement les nanoparticules ont connu un réel essor dans la communauté scientifique. Du fait de leur rapport surface/volume très important comparé aux matériaux massifs, cela a engendré de nouvelles propriétés physico-chimiques notamment en optique, magnétisme ou encore en catalyse selon la nature des matériaux. Ces propriétés ont rapidement trouvé des applications dans les systèmes optoélectronique, dans le stockage magnétique, dans l'imagerie médicale et bien d'autres encore dont évidemment la nanocatalyse.

La formation de nanoparticules peut s'effectuer aussi bien par la voie physique (lithographie, pyrolyse laser,...) que par la voie chimique (synthèse par micelle inverse, réduction de précurseur organométallique,...). Même si ces synthèses se sont développées depuis plusieurs années et ont conduit à la formation d'objet très bien contrôlé en taille, forme, composition et cristallinité en accord avec les applications ciblées, il reste de nombreuses problématiques à résoudre notamment sur les mécanismes de formations des particules anisotropes où l'évolution et la stabilité des nanoparticules avec le temps (vieillessement) et en action (*operando*). Il y a une multitude de synthèse chimique de nanoparticules et le plus souvent elles sont sous contrôle cinétique plutôt que thermodynamique et les structures ainsi obtenues sont souvent des phases métastables qui peuvent évoluer avec le temps ou sous l'action de stimuli externe lorsqu'elles sont incluses dans un système actif. La difficulté vient, entre autre de la complexité des modes de synthèses chimiques, de la cinétique réactionnelle rapide et de la taille nanométriques des objets qui rendent complexe l'observation et l'interprétation de leur croissance en solution. Toutefois, ces dernières années le développement des caractérisations « *in-situ* » a permis de pouvoir observer au mieux ces objets dans leur milieu et de comprendre ces mécanismes de nucléation-croissance.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent mes travaux de thèse et le projet ANR NUMEN porté par le laboratoire MONARIS avec l'IPCM, le LCP-MR et le CINAM. Ce travail sera axé sur une synthèse simple et originale de cobalt (applicable au nickel et alliages) qui a été développée dans le cadre de précédentes thèses au laboratoire en collaboration avec

l'IPCM. Cette synthèse originale fait intervenir seulement deux réactifs un précurseur de cobalt (I), $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, et un solvant l'oleylamine très largement utilisé dans la communauté du fait de son action en tant que solvant, agent passivant ou réducteur. Cette synthèse s'effectue en une seule étape menant directement à du cobalt de structure hc. La formation de ces nanosphères a été étudiée expérimentalement et théoriquement par des calculs DFT et expliquée par un mécanisme inédit de dismutation du précurseur de cobalt. Un autre résultat important de cette synthèse est la possibilité d'obtenir une morphologie différente (nanobâtons) simplement en prolongeant le temps de chauffage.

Les objectifs de ces travaux de thèse sont donc d'utiliser les caractérisations in-situ pour pouvoir comprendre les différents mécanismes qui rentrent en jeu lors de la nucléation et de la croissance de nano-objets (bi-) métalliques (Cobalt, Nickel et alliages) mais aussi le rôle et les effets de l'oleylamine dont l'action est encore mal connue. La compréhension avancée de ces mécanismes devraient permettre un contrôle précis de la taille, de la forme, de la composition et de la cristallinité des nanoparticules mais aussi de maîtriser leur évolution temporelle et/ou *operando*. Ce projet réunit différents partenaires pour la synthèse des nano-objets (MONARIS et IPCM) et pour les caractérisations de pointes (HR-TEM et MET-environnemental au CINAM et XPS au LCP-MR) dans le cadre de l'ANR NUMEN (NUcleation, growth and reactivity of MEtallic and bimetallic Nanocrystals).

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique (état de l'art) des nanoparticules avec notamment les différentes propriétés qu'elles présentent mais aussi comment elles sont synthétisées et enfin comment elles sont caractérisées.
- Le deuxième chapitre porte sur l'optimisation du procédé de synthèse des nanocristaux métalliques par dismutation et leur stabilité. Il comporte une étude sur la substitution et la diminution de l'apport d'oleylamine, composé qui certes présente des avantages mais aussi de nombreux inconvénients. Nous avons ensuite étudié le vieillissement des nanoparticules en solution mais aussi leur comportement vis-à-vis de l'oxydation, en étudiant à la fois la structure mais aussi les propriétés magnétiques. Dans un contexte économique, écologique et durable, et connaissant le mécanisme de dismutation et du

rôle de l'oleylamine nous avons alors développé une synthèse à température ambiante et rapide. Enfin nous avons montré que la synthèse par dismutation était extensible à un autre métal : le nickel en cherchant là encore à optimiser la synthèse et étudier la stabilité des nanoparticules.

- Le troisième chapitre présente l'étude mécanistique de la transition morphologique sphère-bâton des nanoparticules de cobalt. Pour cela une étude *in-situ* et *pseudo in-situ* au cours du temps a été entreprise sur la transition morphologique des nanoparticules afin d'en comprendre le mécanisme. Nous avons étudié et identifié les différentes espèces et étapes impliquées dans cette transition dans une approche systématique combinant différentes analyses structurales et chimiques.
- Le quatrième chapitre est consacré au suivi par spectroscopie de photoélectron, XPS, de la synthèse des nanoparticules de cobalt par voie de dismutation. Le but de ce chapitre est de montrer que l'XPS, qui est une technique de caractérisation de surface, peut être très utile pour apporter comprendre une réaction. Ici nous avons fait une étude partant des précurseurs jusqu'à la nanoparticule lors d'un suivi cinétique *pseudo-in situ*. Nous avons cherché à démontrer que les nouveaux développements instrumentaux permettaient de suivre une réaction de nucléation-croissance de nanocristaux dans l'oleylamine, même s'il y a très peu de matière. Cela a aussi permis de valider certaines hypothèses émises pour la transition morphologique des nanocristaux de cobalt.
- Le cinquième et dernier chapitre présente l'extension de la synthèse par voie de dismutation à un nanoalliage de cobalt-nickel avec là encore, la formation de nanobâtons. Une caractérisation structurale, élémentaire et cristallographique complète de ces nanobâtons a été effectuée par des méthodes de pointes. Dans une dernière partie nous expliquons aussi les problèmes et les perspectives pour ces objets.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et comprend notamment des perspectives. Une annexe rassemble les différents protocoles expérimentaux utilisés.

Table des matières

Introduction Générale.....	0
Chapitre 1 : Les nanoparticules : propriétés et applications	11
1. Introduction : les nanoparticules	13
2. Quelques propriétés des nanoparticules métalliques.....	16
2.1 Propriétés optiques	16
2.2 Propriétés catalytiques.....	17
2.2.1 Généralités.....	17
2.2.2 Nanocatalyseurs métalliques	19
2.3 Propriétés magnétiques.....	22
2.3.1 Généralités.....	22
2.3.2 Contributions énergétiques d'un système magnétique.....	24
2.3.3 Minimisation de l'énergie totale et domaines magnétiques	26
2.3.4 Cas des nanoparticules magnétique.....	27
2.3.4.1 Diamètres critique des nanoparticules.....	27
2.3.4.2 Superparamagnétisme	28
3. Synthèse de nanomatériaux.....	30
3.1 Approche descendante.....	30
3.2 Approche ascendante.....	31
3.2.1 Mécanisme de réduction, nucléation et croissance	31
3.2.2 Contrôle de forme et de la taille des nanoparticules	35
3.2.3 Méthodes de synthèse de nanoparticules par séparation physique	39
3.2.3.1 Micelles inverses	39
3.2.3.2 Transfert de phase liquide-liquide.....	40
3.2.3.3 Synthèse par germination	41

3.2.4 Synthèse de NPs par séparation temporelle	42
3.2.4.1 Synthèse à haute température	42
3.2.4.2 Synthèse à basse température	43
4. Caractérisations structurales des nano-objets : taille, forme, cristallinité	45
4.1 Caractérisations ex-situ.....	45
4.1.1 Détermination de la structure cristalline	45
4.1.2 Caractérisation de la forme	46
4.1.3 Détermination de la composition	47
4.1.4 Caractérisation chimique de la surface.....	48
4.1.5 Caractérisation magnétique des particules	50
4.2 Caractérisations in-situ	53
4.2.1 MET / MET-environnemental.....	54
4.2.2 SAXS.....	56
5. Conclusion.....	58
Références :	60
Chapitre 2 : Synthèse de nanocristaux métalliques par dismutation : optimisation et stabilité	77
1. Introduction	79
2. État de l'art des synthèses de nanocristaux de cobalt.....	81
2.1 Synthèse chimique des nanoparticules de cobalt.....	81
2.2 Synthèse monotope de nanocristaux de cobalt ferromagnétique.....	82
2.2.1 Protocole de synthèse	82
2.2.2 Mécanisme de synthèse : dismutation.....	86
3. Diminution de la quantité d'oleylamine.....	88
4. Étude du vieillissement et de l'oxydation et des nanoparticules de cobalt	91

4.1	Introduction	91
4.2	Vieillissement de nanoparticules en solution	93
4.2.1	Vieillissement des nanoparticules de cobalt dans l'oleylamine pure.	93
4.2.2	Vieillissement de nanoparticules de cobalt dans un mélange de solvant	97
4.3	Étude de l'oxydation de nanoparticules métalliques et de leurs propriétés magnétiques	102
5.	Synthèse durable de nanoparticules de cobalt.....	108
5.1	Synthèse durable.....	108
5.2	Caractérisation structurale des nanoparticules de cobalt.....	113
5.3	Propriétés magnétiques.....	118
5.4	Propriétés Catalytique.....	121
6.	Extension de la synthèse à d'autres métaux : le nickel	124
6.1	Synthèse de nanoparticules de nickel.....	124
6.2	Étude du vieillissement de nanoparticules de nickel.....	127
6.2.1	Étude du vieillissement de nanoparticules de nickel dans l'oleylamine pure.	127
6.2.2	Vieillissement des nanoparticules de nickel ratio dans un mélange tétradécane / oleylamine	130
7.	Conclusion.....	132
	Références	135
Chapitre 3 : Étude mécanistique de la transition morphologique sphères-bâtons des nanoparticules de cobalt		143
1.	Introduction	145
2.	Étude <i>in situ</i> et <i>pseudo in situ</i> de la transition morphologique	149
2.1	Suivi <i>pseudo in-situ</i> par TEM	149
2.2	Suivi <i>pseudo in-situ</i> par SAXS.....	154

2.3 Suivi <i>in-situ</i> par MET-environnemental	159
3. Étude mécanistique de la transition.....	162
3.1 Tests de réduction du cobalt (II) et formation de NBs	162
3.2 Déshydrogénation de l'amine primaire	165
3.3 Réduction du cobalt (II) par l'hydrogène	167
3.4 Processus de gravure oxydante	169
3.5 Proposition d'un mécanisme et d'un cycle d'autocatalyse de la transition morphologique	171
4. Extension de la synthèse à d'autres amines.	172
5. Extension du mécanisme de transition sphère-bâton au nickel.....	176
6. Conclusion.....	178
Références :	180
Chapitre 4 : Suivi par XPS de la synthèse de NPs métalliques par voie de dismutation	189
1. Introduction	191
1.1 Généralités	191
1.2 Montage expérimental	192
2. Étude des références de cobalt.	194
2.1 Cobalt à l'état d'oxydation (0), métal massif	195
2.2 Cobalt à l'état d'oxydation (I), $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$	196
2.3 Analyse comparative des spectres XPS du cobalt (I).....	198
2.4 Cobalt à l'état d'oxydation (II), $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$	200
2.5 Comparaison du cobalt (II) avec un oxyde de cobalt (II)	203
3. Suivi cinétique de la synthèse de nanoparticules de cobalt par spectroscopie de photo- électron.....	204

4. Conclusion.....	211
Références	213
Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation de nanobâtonnets bimétalliques, CoNi.....	217
1. Introduction	219
1.1 Nanomatériaux bimétalliques : généralités.....	219
1.2 Propriétés des bimétalliques.....	221
1.3 Synthèse des nanoparticules bimétalliques par voie ascendante	222
1.3.1 Synthèse par séparation physique : germination	222
1.3.2 Synthèse par séparation temporelle : basse température.....	223
1.3.3 Synthèse par séparation temporelle : haute température.....	224
2. État de l'art des synthèses de nanocristaux de cobalt-nickel	225
2.1 État de l'art général : nanoparticules de cobalt-nickel	225
2.2 Synthèse de nanobâtons de cobalt-nickel	226
3. Synthèses et caractérisations des nanoalliages CoNi	227
3.1 Caractérisations structurales	229
3.2 Caractérisations cristallographiques.....	237
4. Problèmes et perspectives	241
5. Conclusion.....	242
Références	244
Conclusion générale	253
Partie expérimentale.....	257

Chapitre 1 : Les nanoparticules : propriétés et applications

Sommaire

Chapitre 1 : Les nanoparticules : propriétés et applications.....	11
1. Introduction : les nanoparticules	13
2. Quelques propriétés des nanoparticules métalliques.....	16
2.1 Propriétés optiques	16
2.2 Propriétés catalytiques.....	17
2.2.1 Généralités.....	17
2.2.2 Nanocatalyseurs métalliques	19
2.3 Propriétés magnétiques.....	22
2.3.1 Généralités.....	22
2.3.2 Contributions énergétiques d'un système magnétique.....	24
2.3.3 Minimisation de l'énergie totale et domaines magnétiques	26
2.3.4 Cas des nanoparticules magnétique.....	27
2.3.4.1 Diamètres critique des nanoparticules.....	27
2.3.4.2 Superparamagnétisme	28
3. Synthèse de nanomatériaux.....	30
3.1 Approche descendante.....	30
3.2 Approche ascendante.....	31
3.2.1 Mécanisme de réduction, nucléation et croissance	31
3.2.2 Contrôle de forme et de la taille des nanoparticules	35
3.2.3 Méthodes de synthèse de nanoparticules par séparation physique	39
3.2.3.1 Micelles inverses	39
3.2.3.2 Transfert de phase liquide-liquide.....	40

3.2.3.3 Synthèse par germination	41
3.2.4 Synthèse de NPs par séparation temporelle	42
3.2.4.1 Synthèse à haute température	42
3.2.4.2 Synthèse à basse température	43
4. Caractérisations structurales des nano-objets : taille, forme, cristallinité	45
4.1 Caractérisations ex-situ.....	45
4.1.1 Détermination de la structure cristalline	45
4.1.2 Caractérisation de la forme	46
4.1.3 Détermination de la composition	47
4.1.4 Caractérisation chimique de la surface.....	48
4.1.5 Caractérisation magnétique des particules	50
4.2 Caractérisations in-situ	53
4.2.1 MET / MET-environnemental.....	54
4.2.2 SAXS.....	56
5. Conclusion.....	58
Références :	60

1. Introduction : les nanoparticules

Le terme nanomatériau correspond à un assemblage d'atomes dont l'une des dimensions est de taille nanométrique, c'est-à-dire comprise entre 1 et 100 nm. Dans le cadre d'une nanoparticule (NP), toutes ses dimensions sont de taille nanométrique. Le monde des nanomatériaux est très vaste et recouvre beaucoup d'objets différents (nanofibre, nanotube, nano-feuillet ...), aussi dans ce chapitre nous nous concentrerons uniquement sur les NPs et détaillerons leur fabrication, leurs propriétés et les méthodes avancées de caractérisation. De par leur taille nanométrique, les NPs présentent des surfaces spécifiques plus importantes que leur équivalent massique, ce qui leur confère des propriétés physico-chimiques particulières. Ainsi l'or massif est inerte chimiquement alors qu'à l'échelle nanométrique c'est un excellent catalyseur. Ces propriétés dépendent fortement de la taille, de la forme et de la cristallinité mais aussi de leur composition. Ainsi, ces NPs trouvent des applications dans un large champ disciplinaire que ce soit pour la catalyse, l'optique, le magnétisme ou même dans des applications médicales.^{1,2} L'essor des NPs et de leur applications a donc été très important au cours de ces dernières décennies.

L'utilisation des nanomatériaux n'est pas récente mais remonte, de façon inconsciente, au début des temps civilisés. En effet leurs premières utilisations ont été observées dans les céramiques anciennes dès le IV^e siècle après J.C (Coupe de Lycurgue³) mais aussi au IX^e siècle en Irak ou au XV^e siècle en Italie.⁴ Toutefois leurs savoir-faire étaient empiriques. Les premières observations scientifiques datent de 1857 lorsque Micaël Faraday a synthétisé des solutions colloïdales d'or par réduction d'une solution aqueuse d'acide tétrachloraurique (HAuCl_4) par du phosphore.⁵ Il a notamment mis en évidence les propriétés optiques de l'or à l'échelle nanométrique qui contrairement à l'or massif se traduit par des changements de couleur dans le visible. Le premier à avoir théorisé ce phénomène est Gustav Mie en 1908, en s'inspirant de la théorie de Maxwell sur l'électromagnétisme, Mie décrit la diffusion élastique d'une onde électromagnétique plane par une particule sphérique caractérisée par son indice de réfraction et son diamètre.⁶ Cela revient à dire que si une particule a des dimensions inférieures à la longueur d'onde de la lumière, sa couleur dépendra alors de sa taille et de sa forme mais également de son environnement (ligands, solvant,...). Après les travaux fondateurs de Faraday, de nombreuses méthodes de synthèses ont été développées et publiées. Cela a été renforcé lorsque Richard Feynman qui expose en 1959, lors d'une conférence au Cal Tech, qu'il est théoriquement possible de construire atome par atome des nanostructures

(« there is plenty of room at the bottom ») ce qui permet d'envisager des applications concrètes comme la miniaturisation des ordinateurs.⁷ Depuis les recherches dans ce domaine se sont encore intensifiées et de nos jours, la synthèse des nanomatériaux peut-être considérée selon deux principales approches (Fig. 1).

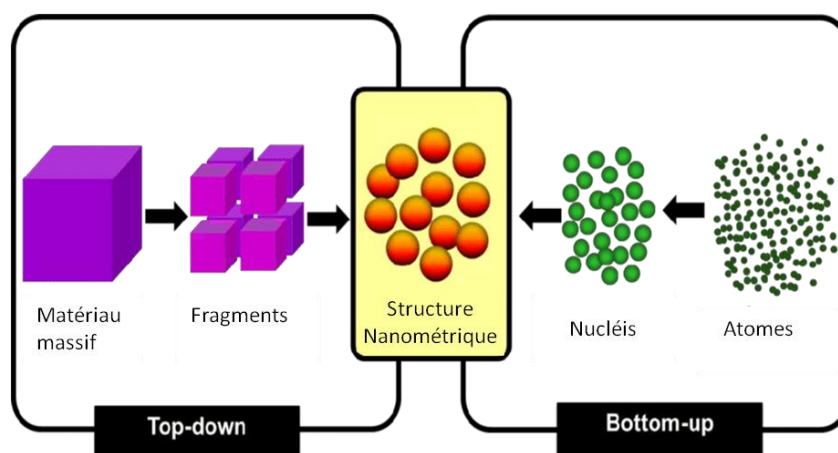


Figure 1 : Représentation schématique des approches ascendantes et descendantes pour l'élaboration de nanoparticules.

La synthèse de nanoparticules par une approche descendante (« top-down » en anglais) consiste à diviser un matériau massif en plusieurs petits éléments de taille nanométrique. Il s'agit principalement de synthèses par voie physique. Cette approche peut, selon la technique utilisée (ex. lithographie), conduire à un bon contrôle de la taille et de la forme et une distribution homogène. Toutefois les coûts sont élevés, la quantité de particules formées est faible et bien souvent ces techniques nécessitent l'utilisation de conditions drastiques (bâis ultra-vide, hautes pressions ou températures,...). La seconde approche, ascendante (« bottom-up » en anglais) consiste quant à elle à synthétiser des particules à partir de l'assemblage d'atomes. A cet effet, tant des techniques physiques (pyrolyse laser, micro-ondes, évaporation/condensation,...) que chimiques (réductions de précurseurs moléculaires en phase liquide, dépôts chimiques en phase vapeur,...) peuvent être considérées. En effet les techniques physiques ne se résument pas uniquement à l'approche descendante. La pyrolyse laser par exemple a été développée aux Etats-Unis en 1981⁸ puis est arrivée en France quelques années plus tard au CEA.⁹ Le principe est l'interaction entre un précurseur gazeux ou liquide avec un laser CO₂. La condition nécessaire pour cette synthèse, c'est qu'il faut une résonance entre le spectre d'émission du laser et le spectre d'absorption d'un des réactifs. Il y

a alors un transfert d'énergie entre le laser et les molécules. Les précurseurs sont ensuite dissociés et une flamme incandescente apparaît dans laquelle les nanoparticules se forment en sortie.¹⁰ Une autre méthode est le « dépôt chimique en phase vapeur » (CVD ou Chemical Vapor Deposition) dont le principe repose sur la formation de nanomatériaux par réaction chimique et ou décomposition d'un précurseur en phase gazeuse sur le substrat. Cette méthode publiée et comprise dès 1960 par Powell et al.¹¹ est très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs.

Parmi les synthèses par voie chimique, celles en milieu liquide sont particulièrement intéressantes car elles permettent d'obtenir, par voie de chimie douce, à des coûts raisonnables et en grande quantité, des nanocristaux dont la taille, la forme, la composition et la cristallinité sont contrôlables. La grande versatilité de ces synthèses, qui promettent une infinité de possibilités en terme de structure vient de la grande diversité de paramètres physico-chimiques modifiables tels que la nature des réactifs (précurseurs, réducteurs, agents passivants,...) la température de réaction, le solvant et co-solvant, les concentrations des réactifs, les temps de réactions, l'ordre d'addition des réactifs,... Autant de paramètres interdépendants qui rendent la synthèse en milieu liquide complexe et pour laquelle, il est parfois difficile de comprendre pleinement les mécanismes mis en jeu (réduction, nucléation, croissance) et qui pourtant contrôlent la structure finale de l'objet.

Par ailleurs, si les propriétés des nanocristaux monométalliques sont intéressantes pour les applications, considérer l'association judicieuse de plusieurs métaux peut ouvrir la voie à de nouvelles propriétés. Ces dernières peuvent résulter de l'expression des propriétés des deux métaux mais, dans certains cas, des propriétés différentes apparaissent et proviennent d'un effet synergique.

C'est dans ce contexte que mes travaux s'inscrivent pleinement. Tout au long de ma recherche, j'ai été motivé par l'élaboration raisonnée de nanocristaux mono et bimétalliques essentiellement magnétiques à base de cobalt et de nickel, constitués respectivement d'un et/ou de plusieurs métaux, mais également de la compréhension des mécanismes réactionnels de nucléation-croissance. Au-delà de la synthèse raisonnée, les propriétés de ces nano-objets m'intéressent comme je le montrerai pour ces NPs magnétiques de cobalt et de nickel qui présentent un intérêt en magnétisme mais aussi en catalyse.

Dans ce chapitre, je commencerai par détailler certaines propriétés physico-chimiques que peuvent présenter les NPs métalliques et qui justifient l'intérêt de l'utilisation de tels matériaux dans des systèmes applicatifs. Cela permettra de mettre en exergue l'importance de pouvoir contrôler finement la synthèse de ces objets nanométriques et leurs dispersions structurales en termes de taille, forme, surface, cristallinité et composition. A cet effet, je présenterai les mécanismes généraux de leur formation puis les voies de synthèses chimiques favorisant un tel contrôle. Je terminerai par illustrer quelques méthodes de caractérisation communément utilisées dans le domaine des NPs.

2. Quelques propriétés des nanoparticules métalliques

Dans cette partie je vais considérer trois grands types de propriétés utilisées pour des applications en plasmonique, en catalyse et en magnétisme.

2.1 Propriétés optiques

Les nanoparticules possédant des propriétés optiques ont une réponse optique très différente de celle du matériau massif. Cela est dû au confinement électronique qui conduit à des états électroniques discrets et donc à des propriétés optiques spécifiques. Notamment la transition excitonique ou encore l'élargissement de la bande interdite par exemple pour le cas des semi-conducteurs (effet quantique de la taille d'où le terme utilisé pour les nanoparticules semi-conductrices de « Quantum Dots »).¹² Pour les métaux plasmoniques lorsque les nanoparticules sont excitées par un rayonnement lumineux à une certaine longueur d'onde, le gaz d'électrons des particules va alors rentrer en résonance et amplifier le signal. Cette oscillation collective des électrons de surface s'appelle résonance de plasmon de surface (RPS) et se traduit par une bande d'absorption intense, dans le domaine visible pour Au, Ag et Cu, dont la position et l'intensité dépendent de la taille, de la forme mais aussi de l'environnement (solvant, ligands, matrice,...) (Fig. 2).¹³ Un des exemples les plus courants dans la littérature est l'or pour lequel il a été montré que lorsque la taille ou la forme des nanoparticules changeaient il était alors possible de déplacer la position spectrale des bandes de plasmons.¹⁴ Cela s'observe par le changement de couleurs des solutions qui virent du rouge vers le jaune dans le domaine du visible. Ce phénomène a également été observé pour

l'argent¹⁵ et le cuivre¹⁶ et c'est ce changement de couleur qui était utilisé inconsciemment dans l'antiquité notamment dans les céramiques ou vitraux.

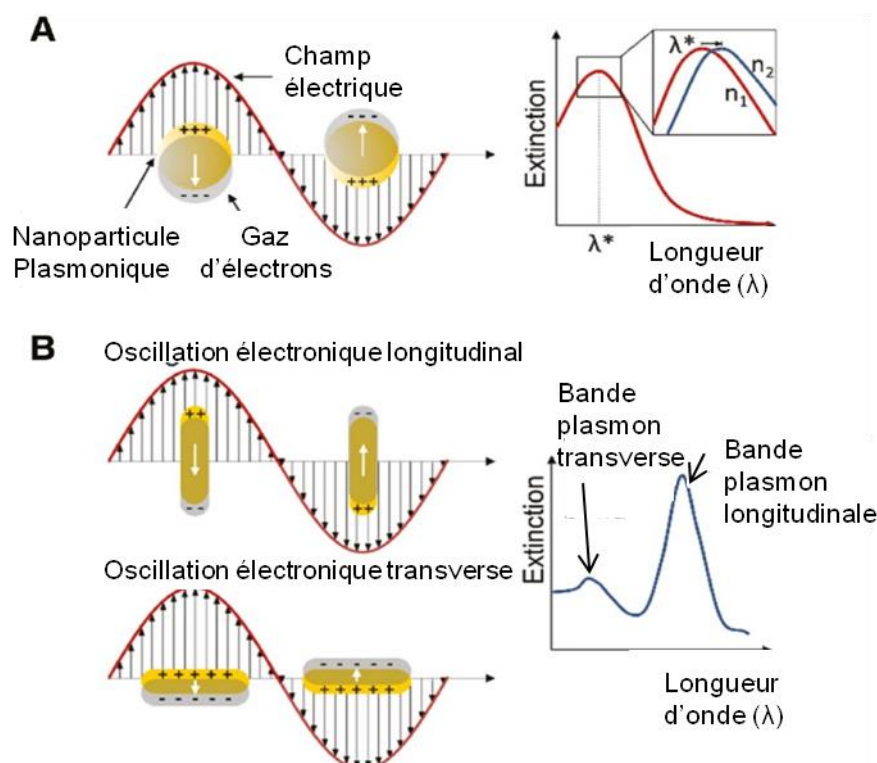


Figure 2 : Spectres d'excitation et d'extinction RPS pour les nanoparticules plasmoniques (A) et nanobâtons (B) ¹³.

2.2 Propriétés catalytiques

2.2.1 Généralités

La catalyse est un processus connu depuis bien longtemps, qui a pour principe de modifier la cinétique d'une transformation chimique en abaissant l'énergie d'activation de celle-ci.¹⁷ L'objectif est alors d'augmenter la vitesse de la réaction et/ou de favoriser une réaction par rapport à une autre (sélectivité). Le terme catalyse est apparu dès 1835 avec le chimiste Suédois Berzelius mais il faut attendre 1894 pour avoir une première définition donnée par Ostwald.¹⁸ La catalyse en chimie peut se faire sous différents états (liquide, solide, gaz) mais on distinguera deux catégories, la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. On parle de catalyse homogène lorsque le catalyseur est dans la même phase que le réactif (souvent liquide). En revanche lors de la catalyse hétérogène le catalyseur se trouve dans une

phase différente par rapport aux réactifs (souvent le catalyseur est à l'état solide et les réactifs sous forme liquide ou gazeux). Chacune des deux catalyses présente ses avantages et ses inconvénients. Nous nous focaliserons dans le cadre des nanoparticules sur la deuxième à savoir la catalyse hétérogène.^{19,20} La première catalyse avec des nanoparticules a été rapportée dès les premières synthèses de celles-ci en 1941, où il a été montré qu'il était possible de faire de l'hydrogénation à partir de nanoparticules supportées de palladium et de platine.²¹ En effet, le rapport surface/volume très important des nanoparticules mais également la présence de sites actifs (faible coordination atomique) comme les arêtes, les sommets et les éventuels défauts de surface, les rendent particulièrement efficaces (Fig. 3).²² Cela s'illustre parfaitement par les travaux de Haruta et al.²³ qui ont montré que, contrairement à l'or massif inerte, les NPs d'or sont actives pour catalyser des réactions d'oxydations. De très nombreuses recherches ont suivies et font de ce domaine actuellement un des plus dynamiques de la chimie. La catalyse est ainsi un domaine clé de par ces enjeux économiques et sociétaux et elle a pris, y compris avec des nanoparticules, une place extrêmement importante dans l'industrie chimique. Ces applications et l'impact économique majeur des nanocatalyseurs ont motivé de nombreux travaux sur l'optimisation des différentes propriétés (cristallinité, taille, forme, composition chimique..) qui ont permis de faire émerger ce nouveau domaine qu'est la nanocatalyse qui n'est en fait ni de la catalyse homogène (même phase), ni de la catalyse hétérogène (catalyseurs supportés). Ces nanocatalyseurs sont très intéressants d'un point de vue applicatif car ils peuvent concurrencer les catalyseurs classiques utilisés en catalyse homogène (complexes moléculaires) et hétérogène (matériaux supportés)

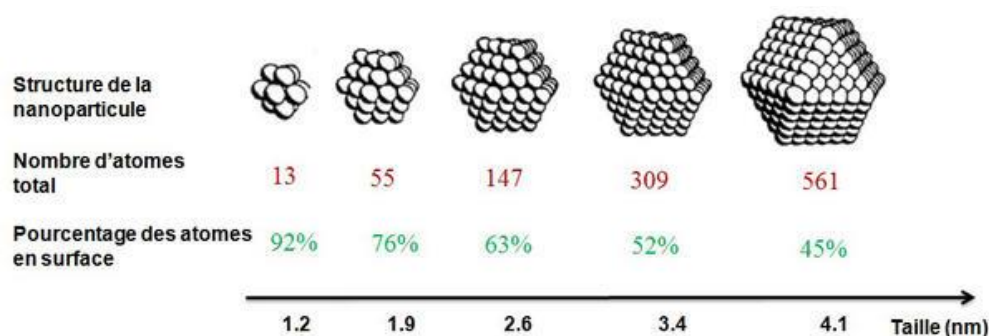


Figure 3 : Évolution du pourcentage d'atome en surface en fonction de la taille des nanoparticules.²²

Ces nanocatalyseurs comme l'or, le platine ou le palladium sont utilisés très largement notamment dans l'industrie automobile avec les pots catalytiques où les nanoparticules favorisent l'oxydation des gaz toxiques produit par la combustion comme le monoxyde de carbone (CO) et d'azote (NO_x). Toutefois ces métaux nobles sont peu abondants et/ou très chers. Il est donc nécessaire de les remplacer par d'autres métaux plus abondants et non toxiques. Dans ce contexte, on peut également citer les travaux avec les nanoparticules de cobalt pour la déshydrogénation.²⁴ Nous y reviendrons plus en détail dans le chapitre 2.

2.2.2 Nanocatalyseurs métalliques

Un des points clés dans la confection de nanocatalyseurs est la structure électronique de celui-ci. En effet cette structure électronique dépend notamment de son environnement avec la coordination de ligands et du solvant en surface des nanocatalyseurs. Cela est d'autant plus vrai dans le cas de nanocatalyseurs métalliques avec le recouvrement des différentes orbitales atomiques créant une structure électronique différente selon que l'on est une petite particule avec une trentaine d'atomes (1 nm) ou une plus grosse particule qui a plusieurs centaines d'atomes (>2 nm) (Fig. 3). La structure électronique des nanoparticules dépendra également du nombre d'atomes, et des ligands en surface : en effet une particule ayant une faible quantité d'atome sera beaucoup plus facilement influencée par les ligands qu'une plus grosse particule ce qui de plus peut induire des changements de structures cristallines.

Un autre paramètre important dans les propriétés et la structure électronique du catalyseur est le fait d'avoir des nanoparticules supportées ou non. En effet déposer les particules sur un autre support métallique peut apporter de nombreuses nouvelles propriétés comme l'orientation spécifique d'une face plus active, diminuer l'oxydation ou encore augmenter la stabilité de celles-ci. Le fait de déposer les particules sur un support métallique permet également le transfert d'électrons entre le support et la particule (Fig. 4). Cela va notamment affecter la densité des charges et leurs distributions ce qui va conduire à un changement des propriétés catalytiques.²⁵ C'est ce qu'a montré Nilius et al. en 2008 entre un support d'aluminium et des clusters d'or.²⁶ Bien sûr ces transferts d'électrons diffèrent selon la nature du support mais aussi la nature des particules. À l'inverse le fait de supporter les particules, fait perdre de la surface de contact et potentiellement du rendement.

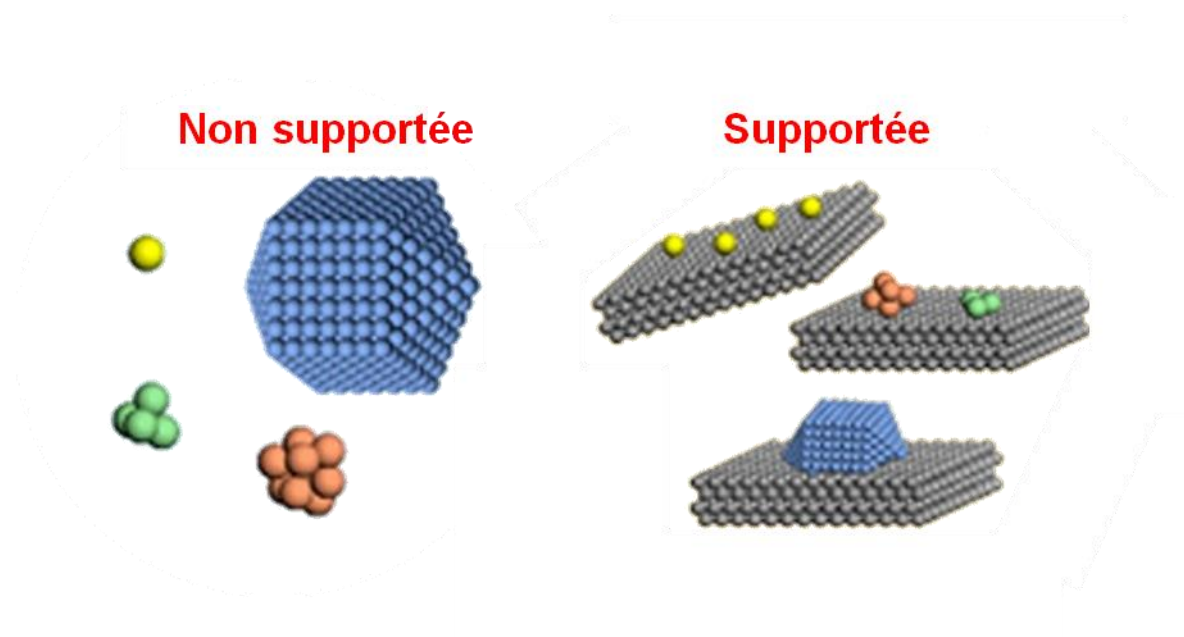


Figure 4 : Schéma de cluster supporter ou non supporter.²⁰

Il existe de nombreuses applications des catalyseurs aussi variées que le nombre de réactions chimiques, mais d'un point de vue industriel on peut noter quelques grands domaines d'intérêt comme l'oxydation de CO, d'alcools, d'hydrocarbures ou encore l'hydrogénation sélective et bien sûr la déshydrogénation. Ce sont ces deux dernières réactions qui nous intéresseront et qui seront étudiées notamment dans le chapitre 2 avec comme nanocatalyseur des NPs de cobalt.

L'hydrogénation sélective sera essentiellement utilisée dans notre cas pour la réduction de triple liaison (alcynes) en alcènes et/ou d'alcanes (semi-hydrogénation) (Fig. 5). Cette réaction est très utilisée notamment dans l'industrie chimique. Tokmic et al. ont montré en 2016 la faisabilité de la semi-hydrogénation d'alcynes en alcènes par des complexes de cobalt avec la formation principalement de l'isomère E (ratio Z/E, 1/99) tout en obtenant de très bon rendement (allant de 59 à 96%).²⁷ Plus récemment Chen et al.²⁸ ont montré qu'il était possible d'hydrogéner de façon sélective des triples liaisons en alcène en configuration Z toujours en utilisant des complexes de cobalt mais cette fois-ci avec des ligands commerciaux et moins cher que dans le cas de Tokmic et al. Ils obtiennent également de bons rendements (allant de 78 à 98%) avec une sélectivité modérée à très bonne (ratio Z/E, 11/1 à 99/1).

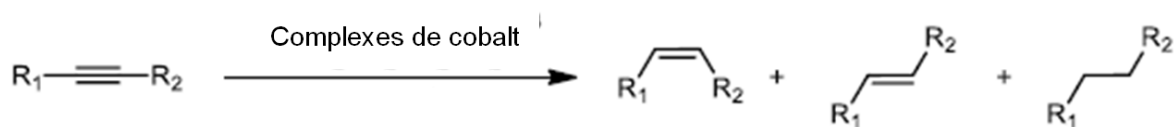


Figure 5 : Réaction de semi-hydrogénation d'alcynes en alcènes.

Concernant la déshydrogénation, c'est une réaction très utilisée répondant au besoin énergétique actuel, surtout dans le contexte du développement des moteurs à hydrogène. C'est une réaction bien connue qui se fait à partir de nombreuses molécules et avec l'aide de nombreux métaux. L'intérêt sera ici de faire du transfert d'hydrogène. Cela consiste à utiliser directement l'hydrogène produit en solution pour réaliser une autre réaction comme une hydrogénation sélective. Cela a plusieurs intérêts comme le fait de ne pas avoir à utiliser du dihydrogène moléculaire qui est un gaz inflammable. Des molécules sous formes solides comme le borazane (NH_3BH_3) permettent en effet de travailler dans un environnement beaucoup plus simple et d'effectuer des transferts sans avoir à utiliser du dihydrogène gazeux.

Il existe différents exemples dans la littérature utilisant des complexes de cobalt et le borazane pour le transfert d'hydrogène comme les travaux de Fu et al. qui en fonction du ligand utilisé peuvent obtenir des hydrogénations sélectives Z ou E.²⁹ Plus récemment Landge et al. ont également des résultats et des conditions similaires, ils ont également noté le fait que le méthanol (solvant) avait un rôle de donneur d'hydrogène, montrant l'importance du solvant dans le processus de transfert d'hydrogène.³⁰

Nous utiliserons donc ces deux procédés catalytiques (semi-hydrogénation d'alcynes et transfert d'hydrogène) dans cette thèse. Globalement les nanoparticules ont ouvert une nouvelle discipline, la nanocatalyse, mais surtout un champ d'applications considérables au niveau industriel. Toutefois il y a encore de nombreux problèmes comme la récupération/recyclage des nanoparticules pour la catalyse notamment mais aussi le coût des matériaux. Il est donc nécessaire de tendre vers une chimie plus durable en prenant compte les problématiques écologiques, énergétiques et économiques. Néanmoins de nombreux projets sont en cours de développement pour remédier à ces problèmes, et à ce titre l'utilisation de nanomatériaux magnétiques (donc récupérables) à base de cobalt (abondant) est une des voies à envisager.

2.3 Propriétés magnétiques

2.3.1 Généralités

Le magnétisme est un phénomène connu et observé depuis l'antiquité. En effet les premiers objets magnétiques ont été datés du quatrième millénaire avant J.C dans des tombes sumériennes.³¹ Toutefois il faut remonter à 645 avant J.C pour pouvoir lire, les premières descriptions du phénomène en Chine par Guanzhong.³² Il y décrit des « pierres tendres » qui font référence à de la magnétite (Fe_3O_4) et de la maghémite (Fe_2O_3) et qui sont des aimants naturels. Les applications suivent rapidement avec la mise au point de la boussole (toujours en Chine). Il faudra attendre la fin du XVIIIe siècle avec les travaux de Coulomb pour énoncer la première théorie du magnétisme. S'ensuit de nombreuses études et découvertes, notamment dans le domaine des matériaux. Les premières synthèses de nanoparticules ont été réalisées dès 1963 par Kneller et al.³³ avec la synthèse de particules de fer et de fer-cobalt. Les nanoparticules magnétiques ont rapidement trouvé leurs applications notamment dans la médecine pour la vectorisation de médicament de manière ciblée et contrôlée,³⁴ en hyperthermie pour le traitement des tumeurs³⁵ mais également dans l'imagerie médicale³⁶ avec le développement de l'IRM.

Le magnétisme dépend des interactions entre moments magnétiques portés par les atomes. Il résulte d'un ordre magnétique lié aux couplages entre spins voisins qui peut apparaître spontanément ou sous l'influence d'un champ électromagnétique appliqué. L'aimantation du matériau est une grandeur vectorielle, somme des moments microscopiques orbitaux et des moments magnétiques de spins des électrons et des atomes,³⁷ dont l'orientation et l'intensité sont définies en tout point de l'espace. La plupart des matériaux ne possèdent pas de moments magnétiques permanents. Ils sont toutefois tous sensibles au champ électromagnétique, ils peuvent être diamagnétiques lorsqu'ils créent un champ magnétique opposé (repoussé) ou alors paramagnétique lorsqu'ils acquièrent une aimantation dirigée dans le même sens que le champ appliqué (attiré). Dans les deux cas lorsque ce champ extérieur est coupé, ils perdent leur aimantation. Notons aussi que le paramagnétisme n'est pas une propriété intrinsèque du matériau, mais un comportement qui peut évoluer avec la température. Les matériaux possédants un moment magnétique permanent sont appelés ferromagnétiques ou ferrimagnétiques (Fig. 6). Dans le cas du ferromagnétisme, ces moments ont la capacité de s'aligner sous l'action d'un champ magnétique extérieur et à garder cette

orientation même quand ce champ magnétique extérieur est supprimé. Ils ont donc la capacité de garder une aimantation en absence de champ appliqué, après une mise en ordre initiale. Notons qu'au delà d'une certaine température appelée Température de Curie, les matériaux ferromagnétiques deviennent paramagnétiques. Ce comportement ferromagnétique à température ambiante se retrouve notamment dans les métaux de la troisième période comme le Fer, le Cobalt et le Nickel. On le retrouve aussi dans certaines terres rares (Lanthanides), dans certains alliages comme CoPt, FeCo mais aussi dans des oxydes (α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, CrO₂). Pour le cas du ferrimagnétisme les moments magnétique sont alignés mais il y a une alternance régulière des orientations parallèles et antiparallèles mais la somme des moments conduit à une aimantation non nulle. C'est également le cas pour l'antiferromagnétisme mais cette fois-ci la somme des moments est nulle. On retrouve ces différentes propriétés notamment dans le cas d'oxydes métalliques (CoO, NiO).

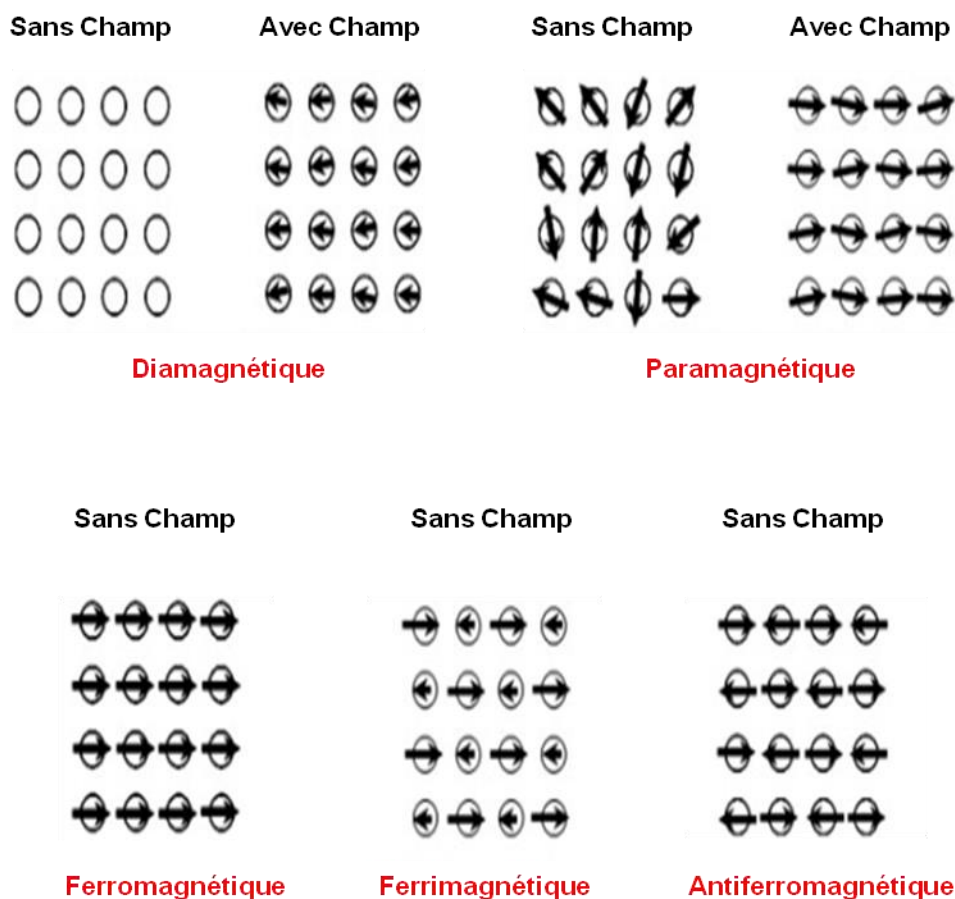


Figure 6 : Schéma illustrant l'orientation des spins dans le cas du diamagnétisme, du paramagnétisme, du ferromagnétisme, du ferrimagnétisme et de l'antiferromagnétisme.

2.3.2 Contributions énergétiques d'un système magnétique

Ces états magnétiques lorsqu'ils sont stables thermodynamiquement sont caractérisés par une énergie magnétique totale. Cette énergie est la somme de différentes contributions énergétiques et peut être exprimé de la façon suivante (équation 1) :

$$E_{tot} = E_{éch} + E_{Zeeman} + E_{ani} + E_{dip}(1)$$

Avec :

- $E_{éch}$ = énergie d'échange. Elle correspond aux matériaux ferromagnétiques et contribue à l'alignement des moments magnétiques permanents des atomes voisins. En effet lorsque les distances entre atomes magnétiques sont suffisamment petites (de l'ordre de l'Angström), les orbitales électroniques interagissent et donnent lieu à un état magnétique ordonné. Cette énergie est caractérisée par une constante d'échange notée A et n'est effective qu'entre proches voisins. Les moments peuvent alors être parallèles (ferromagnétisme) ou antiparallèles (antiferromagnétisme) Elle peut être assimilée à une force entre les moments magnétiques M de deux atomes, et s'exprime (équation 2) :

$$E_{éch} = \pm 2J_{ij}\vec{M}_i \cdot \vec{M}_j(2)$$

Où : J : intégrale d'échange entre les moments magnétiques des deux atomes et diminue en fonction de la distance

- E_{Zeeman} = énergie de Zeeman correspond à l'interaction de l'aimantation du matériau avec un champ magnétique extérieur H et s'exprime (équation 3)

$$E_{Zeeman} = -M_s V H \cos \alpha (3)$$

Où : M_s : l'aimantation spontanée

V : volume de la particule

α : l'angle entre l'aimantation et le champ appliqué

- E_{ani} = énergie d'anisotropie magnétocristalline (en $J.m^{-3}$). Dans le cas de matériaux ferromagnétiques, cette énergie contribue à faciliter l'alignement des moments magnétiques dans une direction bien spécifique. Cette direction est appelée axe de facile d'aimantation. L'amplitude de l'énergie d'anisotropie est donc dépendante de la

composition du matériau mais surtout de sa structure cristalline. En effet dans le cas du fer qui a une maille cubique son axe de facile d'aimantation (direction selon laquelle il est plus facile d'aimanter le cristal) sera la direction $\langle 100 \rangle$. Le nickel qui est aussi cubique, à un axe de facile d'aimantation différent selon les diagonales du cube $\langle 111 \rangle$. Enfin lorsque le cobalt cristallise dans une maille hexagonale compacte (hc), il s'agit d'un composé uniaxial et l'axe de facile aimantation est selon la direction $\langle 001 \rangle$. Son énergie d'anisotropie magnétocristalline va être plus grande comparée aux structures cubiques (voir Tableau 1). Cette énergie est caractérisée par une constante d'anisotropie notée K et s'exprime (équation 4) :

$$E_{ani} = KV \sin^2 \theta \quad (4)$$

Où : θ : correspond à l'angle entre l'aimantation et l'axe de facile aimantation.

D'autres facteurs peuvent jouer sur l'énergie d'anisotropie magnétique. Notamment l'anisotropie de forme des particules. En effet l'énergie d'anisotropie est nulle dans le cas de particules sphériques mais pas dans le cas de nanobâtons ou de nanofils, l'aimantation se fera plus facilement selon le long de l'axe de croissance (axe facile d'aimantation). Il y a également l'anisotropie de surface, plus une particule est petite, plus le nombre d'atomes en surface peut devenir important. Ceci induit une différence d'environnement électronique des atomes. Par ailleurs, la présence de molécules adsorbées en surface peut jouer un rôle important sur les propriétés magnétiques. En effet, des études récentes montrent que les agents stabilisants (molécules adsorbées) peuvent réduire le désordre des spins en surface permettant alors de les aligner plus facilement.³⁸ Le fait également de déposer les particules sur un substrat peut modifier les effets d'anisotropies de surface.

- E_{dip} = énergie d'interaction dipolaire ou encore appelée énergie de champ démagnétisant. Les moments magnétiques sont considérés comme des dipôles qui interagissent avec les autres moments magnétiques des matériaux. Ces dipôles visent à minimiser l'énergie moyenne du système et vont refermer les lignes de champ magnétique au sein d'un matériau afin d'éviter la formation de pôles magnétiques. L'interaction dipolaire opère à longue distance. Cette énergie s'exprime par l'équation suivante (équation 5) :

$$E_{dip} = 2\pi M_S^2 V^2 (5)$$

Dans le cas d'une nanoparticule sphérique l'énergie d'interaction dipolaire sera faible et négligeable par contre dans le cas d'une particule anisotrope, la minimisation de l'énergie d'interaction dipolaire jouera un rôle important dans la direction du moment magnétique.

2.3.3 Minimisation de l'énergie totale et domaines magnétiques

D'une manière générale, tout système va chercher à minimiser son énergie totale. Ainsi, l'énergie d'interaction dipolaire et l'énergie d'échange vont s'opposer. En effet l'énergie d'échange cherche à minimiser les interactions à courtes distances et l'interaction dipolaire à grande distance. Il va donc y avoir compétition entre les deux. Pour identifier l'étendue des zones d'influence de ces énergies, une nouvelle grandeur peut être introduite, la longueur d'échange, $L_{éch}$ (équation 6).

$$L_{éch} = \sqrt{\frac{A}{4\pi M_S^2}} (6)$$

Si la dimension L de la particule étudiée est inférieure à la longueur d'échange $L_{éch}$ alors l'alignement entre proches voisins prédomine et les moments magnétiques sont alignés. L'énergie d'échange est favorisée par rapport à l'énergie d'interaction dipolaire. À l'inverse, si $L > L_{éch}$, les moments magnétiques ne sont pas alignés et les lignes de flux peuvent se refermer, cette fois-ci c'est l'interaction dipolaire qui est prédominante.

$E_{éch}$ et E_{ani} ne peuvent pas être minimisées simultanément et il résulte de cette compétition entre les interactions d'échanges et les interactions dipolaires la création de domaine magnétique au sein du matériau. En effet, la structure magnétique, pour garder l'alignement des moments le long de l'axe facile va se séparer en différents domaines magnétiques appelés domaines de Weiss et séparés par des parois appelées parois de Bloch (Fig. 7). L'épaisseur de ces parois est directement liée à l'énergie d'échange et à l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. L'énergie d'échange va avoir tendance à favoriser une paroi épaisse afin de minimiser les interactions à courtes distances et améliorer l'alignement des moments. À l'inverse l'énergie d'anisotropie magnétocristalline va favoriser une paroi fine pour que tous les moments magnétiques soient parallèles aux axes de facile aimantation.

La largeur de paroi γ s'exprime de façon suivante (équation 7) :

$$\gamma = \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (7)$$

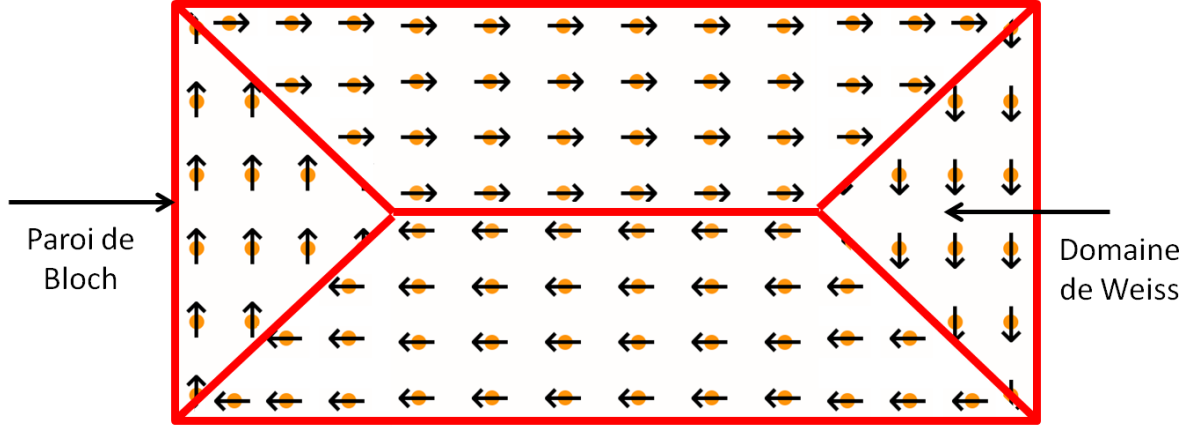


Figure 7 : Représentation schématique d'une configuration en domaines magnétiques.

2.3.4 Cas des nanoparticules magnétique

2.3.4.1 Diamètres critique des nanoparticules

Lorsqu'une particule présente plusieurs domaines de Weiss on parle de multi-domaines et on se rapproche d'un matériau massif (rapport surface/volume faible). Alors que lorsqu'elle présente un seul domaine, on parle de particule monodomaine. Cela apparaîtra dès lors que l'épaisseur de la paroi est plus grande que la taille de la particule.

À l'échelle nanométrique, la longueur d'échange et la largeur des parois sont du même ordre de grandeur qu'une nanoparticule. Selon la nature du matériau et la taille des nanoparticules il est possible que la particule adopte une structure magnétique soit monodomaine soit multi-domaine. Il existe pour cela une énergie favorable et qui est caractérisée par le diamètre critique. Lorsque le diamètre de la particule sera inférieur à ce diamètre critique (D_c), elle sera monodomaine. À l'inverse s'il est supérieur, la nanoparticule sera multi-domaine.

Ce diamètre est décrit par l'équation suivante (équation 8) :

$$D_c = 36 \sqrt{\frac{AK}{2\pi M_s^2}} = \frac{18L_{ech}^2}{\gamma} \quad (8)$$

Nous reviendrons sur ces effets de taille et notamment sur le phénomène du superparamagnétisme lorsque nous présenterons les propriétés magnétiques des nanoparticules de cobalt.

Pour avoir un ordre de grandeur de toutes ces valeurs sur le magnétisme, un tableau récapitulatif concernant les principaux matériaux magnétiques est donné ci-dessous³⁹ (Tableau 1).

Matériaux	M_s (emu.cm ⁻³)	K (10 ⁶ J.m ⁻³)
Fe	1745	0,048
Co	1400	0,45
Ni	490	-0,005
Fe ₃ O ₄	460	-0,011

Tableau 1 : Propriétés magnétiques de différents matériaux avec M_s pour l'aimantation, K pour la constante d'anisotropie et D_c pour le diamètre critique.

2.3.4.2 Superparamagnétisme

Dans le cas des nanoparticules magnétiques monodomaines, les particules se comportent comme un macromoment magnétique, il en résulte un phénomène très caractéristique qui est celui du superparamagnétisme.⁴⁰ Il apparaît dans un système lorsque l'énergie d'agitation thermique, $k_B T$, est voisine ou supérieure à la barrière d'énergie, nécessaire au retournement du macromoment (retournement des spins, équation 9) :

$$\Delta E = K_{eff} \times V(9)$$

Avec V : le volume de la particule

K_{eff} : l'anisotropie magnétocristalline effective

L'anisotropie magnétocristalline effective prend en compte l'anisotropie magnétocristalline de volume, caractéristique du matériau et qui résulte de l'interaction entre l'aimantation de la particule et le réseau cristallin, ainsi que l'anisotropie magnétocristalline de surface, terme pouvant devenir très important pour les nanoparticules. Le retournement d'aimantation est alors activé thermiquement. Si le comportement macroscopique d'un

système superparamagnétique se rapproche souvent de celui d'un matériau paramagnétique, à l'échelle microscopique les phénomènes sont fondamentalement différents.

Dans le cas du superparamagnétisme, l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'anisotropie. Le retournement d'aimantation se fait de manière cohérente entre les directions de facile aimantation avec une fréquence d'essai $f = 1/\tau$ dépendant de la température. On peut décrire le temps de relaxation par une loi de type Arrhenius (équation 10) :

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (10)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / k_B T)$$

L'expression ci-dessus du temps de relaxation montre qu'une particule, quelle que soit son énergie d'anisotropie effective, peut spontanément relaxer. On distingue deux domaines. Si $\Delta E / k_B T \gg 1$ alors le temps de relaxation est infiniment grand. On considère alors que l'aimantation est bloquée (comportement ferromagnétique) il y a donc une aimantation rémanente à champ nul et un cycle d'hystérésis. Si $\Delta E / k_B T \ll 1$ alors le temps de relaxation est infiniment petit. L'aimantation de la particule change de sens en permanence. En moyenne elle est nulle et il n'y a donc pas d'aimantation rémanente et une coercivité nulle. Le comportement magnétique variera donc fortement en fonction de la taille de la particule monodomaine.⁴¹ On le voit ici le cobalt possède un diamètre cohérent aux alentours de 8-10 nm (Fig. 8).

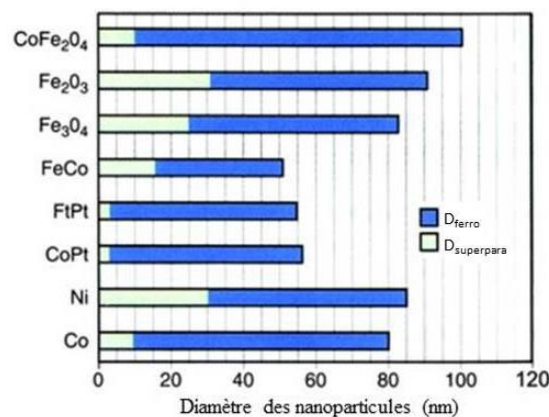


Figure 8 : Diamètres cohérents de différents métaux et alliages.⁴²

3. Synthèse de nanomatériaux

3.1 Approche descendante

Plusieurs méthodes physiques utilisent cette approche, qui part du massif pour aller au nano, comme la pulvérisation cathodique, l'évaporation (faisceau d'électrons thermiques), le dépôt par ablation laser à impulsions (PLD)⁴³ et l'implantation d'ions.⁴⁴ Par pulvérisation cathodique on peut notamment souligner l'obtention de nanoparticules de fer cfc enrobées d'une couche d'oxyde sur un substrat de silicium.⁴⁵ Pour l'évaporation on peut noter les travaux de Nie et al.⁴⁶ qui ont obtenus des nanoparticules de cobalt- ϵ de 3 et 5 nm de diamètre.

On peut également citer comme méthode couramment utilisée la nanolithographie ou encore le mecanobroyage. La nanolithographie est un procédé qui consiste à graver directement sur le matériau et contrôler ainsi la taille et la forme des objets. Une des entreprises pionnières de cette technique est IBM en 2001.⁴⁷ Depuis IBM a amélioré ses dispositifs en les miniaturisant de plus en plus. Toutefois cette méthode présente des inconvénients qui sont les imperfections de surfaces, la mauvaise cristallinité et les coûts élevés. Le broyage de matériaux quant à lui a été mis au point très tôt en 1928 par Klein et al. qui permettait la formation de particule de 6 à 8 nm.⁴⁸ Ce procédé s'est ensuite amélioré jusqu'à l'obtention de particules micrométriques puis nanométriques. Le point fort de cette technique est la capacité de production industrielle de ces nanomatériaux en peu de temps.^{49,50}

Concernant les alliages, cette voie est assez peu utilisée, on trouve cependant quelques travaux notamment des particules cobalt-nickel réalisées par Zhang et al. en 2008 par ablation laser.⁵¹ Il y a également des travaux de Aymard et al.⁵² qui fabriquent des particules de cobalt-nickel de compositions contrôlées par mecanobroyage en broyant des poudres métalliques préalablement synthétisé par polyol.

3.2 Approche ascendante

3.2.1 Mécanisme de réduction, nucléation et croissance

L'approche chimique est par essence une approche ascendante et le plus souvent en solution. Le mécanisme de formation des nanocristaux sous forme colloïdale en solution peut être expliqué par un processus en plusieurs étapes : la réduction, la nucléation, la croissance et la passivation.⁵³ Ce mécanisme a notamment été proposée par LaMer et al.⁵⁴⁻⁵⁶ (Fig. 9) pour décrire la formation des nanoparticules lorsqu'il n'y a pas d'agrégation ou de coalescence.

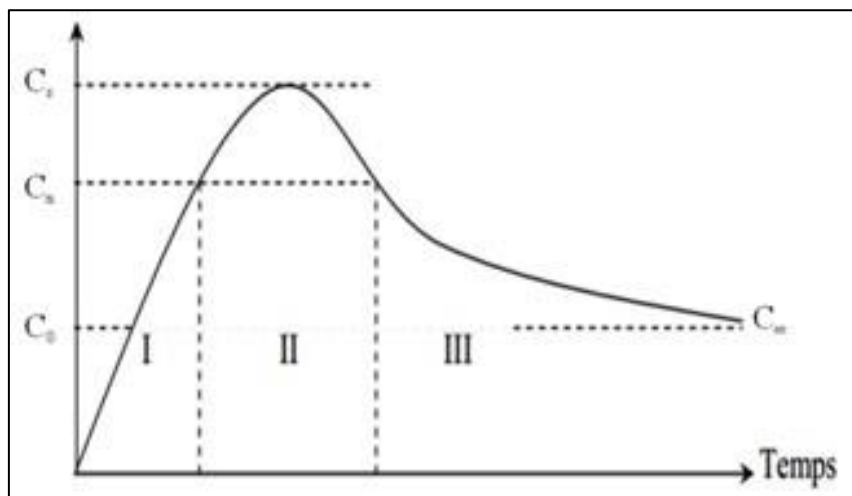


Figure 9 : Schéma de nucléation et croissance selon LaMer ($C=f(t)$).^{54,55}

Dans un premier temps (I), il y a formation de monomères métalliques (M^0) soit par réduction d'ions métalliques soit par décomposition de précurseurs organo-métalliques, comme nous le verrons après. Au fur et à mesure de la réduction, la concentration atomique augmente jusqu'à atteindre une concentration critique (C_n) qui permet une nucléation « spontanée » (II) par l'agglomération des atomes métalliques en petit clusters thermodynamiquement stables, appelés nucléi. Cela nécessite une certaine énergie (enthalpie libre). Dans le cas d'une nucléation homogène l'enthalpie peut s'écrire (équation 11) :

$$\Delta G = \underbrace{4\pi\gamma R^2}_{\textcircled{1}} + \frac{4}{3} \underbrace{\pi R^3 \rho_s \Delta\mu}_{\textcircled{2}} \quad (11)$$

γ : tension de surface de l'interface solide/liquide

ρ_s : densité solide

$\Delta\mu = \mu_s - \mu_l$: différence de potentiel chimique entre les phases solide et liquide

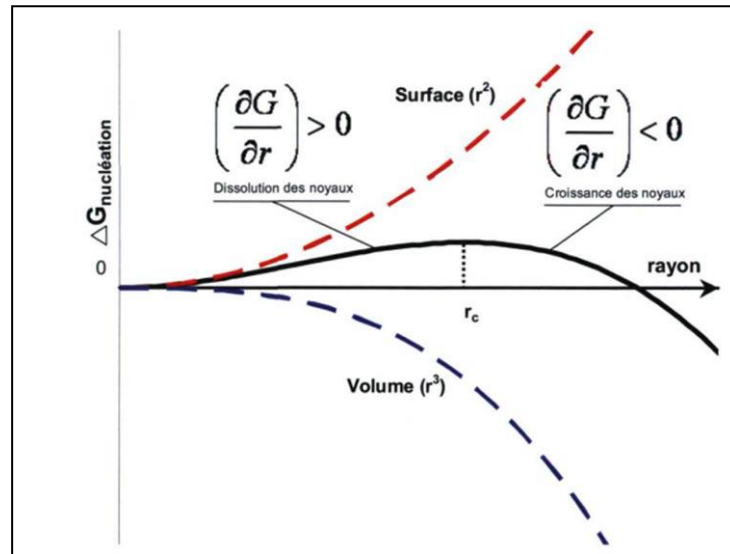


Figure 10 : Enthalpie libre de nucléation en fonction de la taille du noyau.

La création d'une interface solide liquide est un processus exothermique alors que la différence de potentiel chimique va favoriser la formation de la phase solide. Il y a donc dans cette étape de nucléation deux processus antagonistes, (Fig. 10). Un terme positif, défavorable, proportionnel à la surface des nucléi (①) et un terme négatif, favorable, proportionnel au volume (②). Ce terme négatif va favoriser l'obtention de nucléi les plus gros possibles. Il y a donc une valeur du rayon à partir de laquelle la nucléation sera spontanée. C'est le rayon pour lequel l'enthalpie libre est maximum, et il est appelé rayon critique et défini par (équation 12) :

$$R^* = -2 \frac{\gamma}{\rho_s \Delta\mu} \quad (12)$$

Cette formule permet ensuite de remonter à la barrière d'énergie (équation 13) :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\rho_s \Delta\mu)^2} \quad (13)$$

Cette barrière de nucléation montre que les plus petits nucléi sont instables si leurs rayons sont inférieurs au rayon critique car une augmentation de taille impliquerait à un

accroissement de l'énergie libre. Ils vont donc avoir tendance à se dissoudre et les monomères se condenser sur des nuclei avec un rayon plus grand. Au cours de ce processus dynamique, lorsque ces nuclei atteignent le rayon critique, leur croissance peut être contrôlée soit cinétiquement soit thermodynamiquement. L'accumulation de particules atteignant le rayon critique conduit à une deuxième concentration critique (C_s).

Cette deuxième concentration critique (C_s) appelée sursaturation correspond à la concentration où la probabilité de rencontre entre monomères est la plus élevée. La concentration du monomère en solution diminue jusqu'à atteindre de nouveau C_n marquant la fin du processus de nucléation. La dernière étape est l'étape de croissance (III) qui dépend de deux mécanismes : la réaction à la surface de la nanoparticule (condensation des monomères) et la diffusion du monomère (coagulation des germes métalliques).^{57,58} La croissance des nanoparticules commence à partir de germes déjà existants en solution jusqu'à une concentration limite C_∞ où les particules atteignent une taille critique. Enfin un dernier phénomène qui peut se produire est le mûrissement d'Ostwald qui consiste à un transfert d'atome au cours du temps des petites particules qui sont moins stables thermodynamiquement vers les plus grosses particules.^{59,60} Il est donc nécessaire pour la suite de stabiliser les NPs par un agent stabilisant. Si les étapes I, II et III sont des étapes cinétiques le mûrissement d'Ostwald est purement thermodynamique.

Un point important pour les applications est la nécessité d'obtenir des NPs de faible dispersion structurale (taille et morphologie). Dans le cadre du modèle de LaMer le contrôle de la dispersion en taille peut-être obtenu soit en limitant la croissance, soit en séparant l'étape de nucléation de l'étape de croissance. En effet si les deux ont lieu en même temps, la dispersion sera plus grande car des germes seront formés en même temps que d'autres croissent (Fig. 11). Il est donc nécessaire de différencier la nucléation de la croissance.

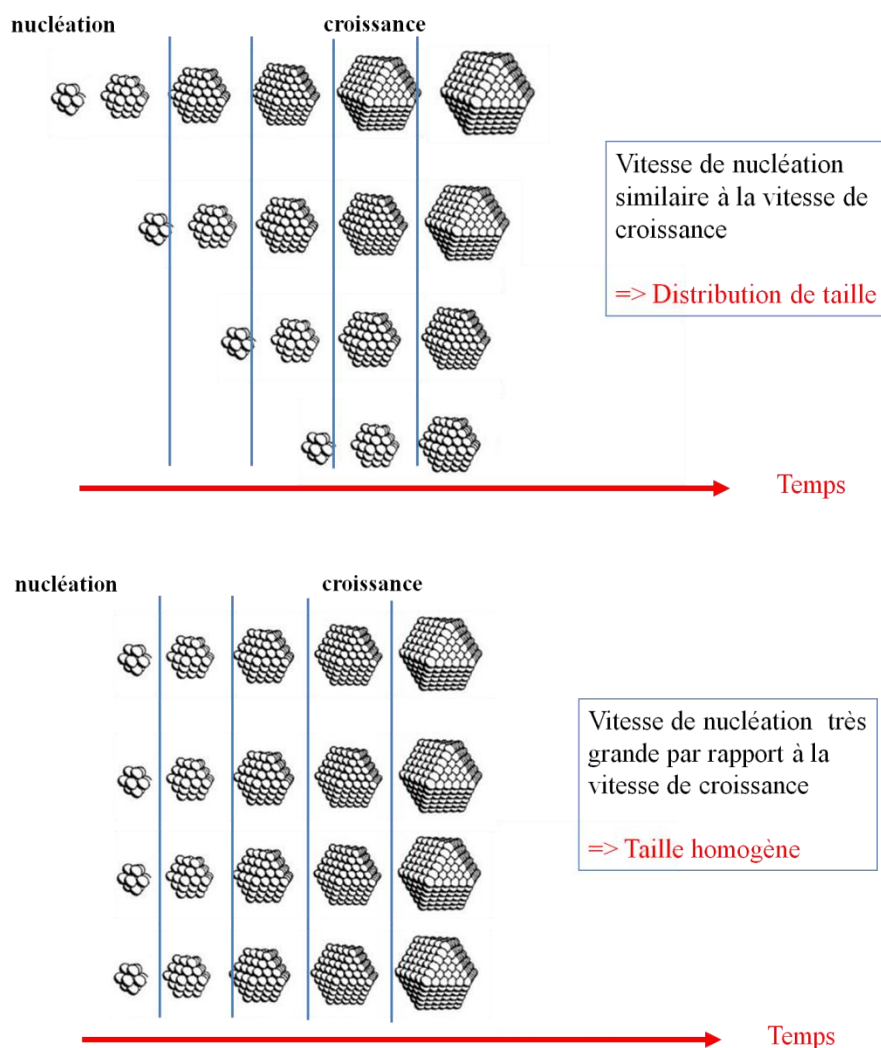


Figure 11 : Schéma montrant la différence de dispersité lorsque la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance sont similaires et lorsque la vitesse de nucléation est très grande par rapport à la vitesse de croissance.

Pour cela, il y a deux méthodes, la première est de séparer par voie physique la nucléation de la croissance. On retrouve notamment les synthèses dans des systèmes moléculaires organisés, notamment les micelles inverses, qui consiste à faire croître des germes au sein d'un milieu confiné, le cœur de la micelle donc un processus intra-micellaire, alors que la croissance aura lieu par échange des cœurs micellaires, c'est donc un processus inter-micellaire.⁶¹ On peut aussi mentionner les synthèses en milieu biphasique (transfert de phase liquide-liquide) qui ont été initiées par Brust et al.⁶² au milieu des années 1990.

La deuxième méthode est de séparer dans le temps les deux étapes de nucléation et croissance. C'est illustré par la synthèse à partir de précurseurs organométalliques qui peut se

faire à haute (décomposition thermique) et basse température (décomposition de complexe organométallique, méthode polyol). Les voies organométalliques permettent d'effectuer la formation de nanoparticules en une seule et même phase.

3.2.2 Contrôle de forme et de la taille des nanoparticules

Comme je l'ai montré précédemment la taille, la forme et la cristallinité des nanoparticules vont avoir une influence directe sur leurs propriétés. En effet on peut donner l'exemple de l'or qui selon sa taille et sa forme n'aura pas les mêmes propriétés plasmoniques. C'est aussi le cas en catalyse où selon la taille ou la forme des nanomatériaux métalliques, le nombre d'atomes en surface n'est pas le même, de même que les facettes exposées ce qui va modifier l'activité catalytique.⁶³ On peut noter qu'à cette échelle, les nanoparticules cristallines ont des arêtes et des sommets qui sont des sites catalytiques⁶⁴. La sélectivité est donc sensible à l'environnement structural des atomes dont les facettes exposées⁶⁵, ce qui implique de contrôler la morphologie ainsi que la cristallinité des nanocristaux. Ces deux derniers points sont donc les principaux enjeux et défis de la synthèse de nanoparticules.

Il est en de même pour les nanomatériaux magnétiques où la forme est importante. L'anisotropie magnétique va jouer un rôle important sur l'aimantation.⁶⁶ Dans le terme d'anisotropie effective il faut prendre en compte l'anisotropie de surface et l'anisotropie de forme. Le premier peut devenir prépondérant, il permettra de contrôler l'anisotropie magnétique et par conséquent l'aimantation globale de nos nanomatériaux. Lorsqu'on obtient des objets de tailles nanométriques, l'aimantation peut devenir très importante et être plus grande qu'à l'état massif.⁶⁷ Il en va de même pour la forme des nanoparticules.

Pouvoir contrôler la forme, la taille et la cristallinité des nanoparticules en solution est un véritable défi. De nombreux paramètres expérimentaux vont entrer en jeu et peuvent être modifiés. Ils vont notamment aider à obtenir de nombreuses formes (sphères, bâtons, cubes, tétraèdres...) mais aussi à la compréhension des mécanismes de croissance et de stabilisation de particules anisotropes. Les premiers à montrer et contrôler ces phénomènes ont été El-Sayed et ses collaborateurs.⁶⁸ Lors d'une synthèse de nanoparticules de platine ils ont pu jouer sur la concentration de précurseur par rapport au tensio-actif et obtenir soit des cubes soit des tétraèdres. Par la suite de nombreux travaux ont été réalisés par d'autres groupes sur

d'autres métaux^{69,70} et alliages.⁷¹ Ces différentes formes ont été obtenues notamment en ajustant les différents paramètres thermodynamiques ou cinétiques de la réaction.

D'un point de vue thermodynamique, la forme dépend de la minimisation de l'énergie libre de surface (Wulff). Cela est possible en augmentant le temps de réaction ou la température de réaction ou encore les deux. Dans le vide et en absence d'agents passivants adsorbés en surface les nanocristaux métalliques prendront la forme du polyèdre de Wulff.⁷² Ces polyèdres correspondent à une forme d'équilibre thermodynamique du cristal (minimisation de l'enthalpie libre totale de surface) (Fig. 12). Dans le cas d'une structure cfc ces polyèdres sont soit des cuboctaèdres entourés par des facettes (100) soit des octaèdres avec des facettes (111) qui sont les facettes les plus basses en énergie.

Pour qu'un nanocristal croisse il est nécessaire qu'il forme d'abord un nuclei stable et bien cristallisé. D'une manière générale, lors d'une croissance thermodynamiquement contrôlée, la croissance se fait par condensation des atomes à la surface sur les sites de haute énergie puis diffusent sur les facettes de plus basse énergie (énergie de surface plus faible). Tout cela pour atteindre une forme stable thermodynamiquement qui correspond à l'énergie de surface minimale.

Dans le vide, pour des cristaux cubiques cfc, les énergies de surface des différents plans cristallographiques suivent l'ordre : $(111) < (100) < (110)$. Cependant, la construction de Wulff ne tient pas compte des effets de tension de surface. Ainsi, dans les systèmes liquides, la présence d'espèces diverses susceptibles d'interagir avec les surfaces cristallisées, va modifier les énergies de surface et peut conduire à des morphologies qui peuvent être différentes de celle du polyèdre de Wulff (Fig. 12 et 13).

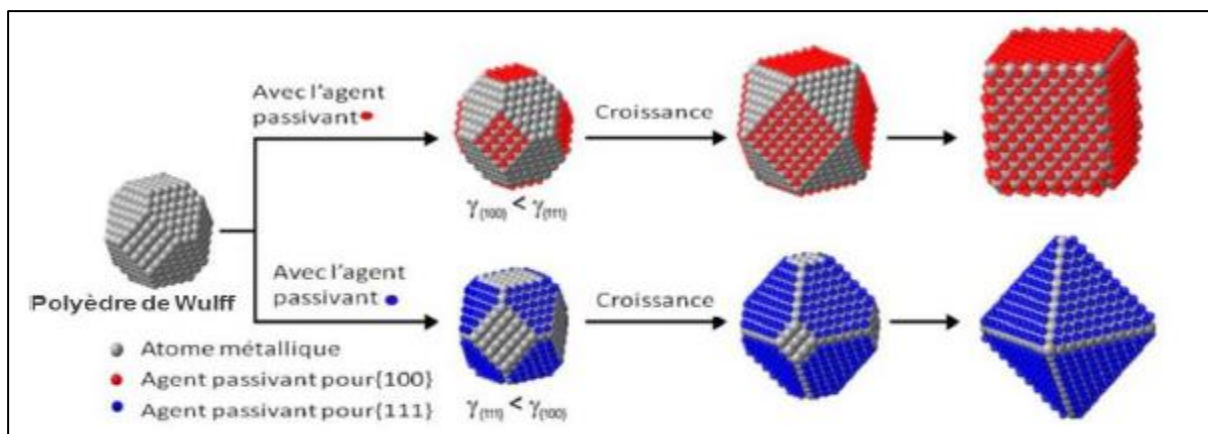


Figure 12 : Schéma illustrant le rôle des agents stabilisants pour diriger la croissance d'un germe monocristallin d'un métal cfc.⁷³

Quand les atomes arrivent trop vite sur les sites de plus haute énergie et n'ont pas la possibilité de diffuser, dans ce cas, on obtient des morphologies hors équilibre qui vont présenter des facettes à haute énergie (très intéressantes pour la catalyse et la réactivité). On est dans un contrôle cinétique de la croissance. On voit donc clairement le rôle important des agents passivants dans la minimisation des énergies de surface mais aussi, l'importance de contrôler les paramètres cinétiques selon la morphologie que l'on « veut » obtenir.

Pour changer la forme dans un milieu de synthèse, il faut pouvoir modifier les vitesses de croissances des différentes facettes. Cela implique, l'utilisation de différents tensio-actifs ou d'éléments qui peuvent bloquer certaines facettes. Or les synthèses ont lieu en solution et tous les éléments qui sont présents dans le milieu réactionnel peuvent interagir avec la surface du nucléi et par conséquent modifier les énergies des facettes en surface mais aussi leurs dimensions.⁷⁴ Un agent passivant par exemple peut très bien se lier de façon préférentielle sur une facette et perturber le système et par conséquent favoriser la croissance dans une certaine direction. On peut notamment citer les travaux de Demortière et al. qui ont montré la formation de cube de platine en jouant sur la taille des ligands mais aussi avec l'empoisonnement d'ion bromide sur les facettes (111).⁸⁸ Sur la Fig. 12, on peut observer une illustration schématique du rôle que peut avoir un agent passivant sur la croissance d'un germe monocristallin cfc. La stabilisation d'une facette préférentielle par celui-ci va conduire à la formation d'un nanocube s'il stabilise la facette (100) ou d'un octaèdre si c'est la facette (111) qui est stabilisée dans le cadre d'un contrôle thermodynamique.

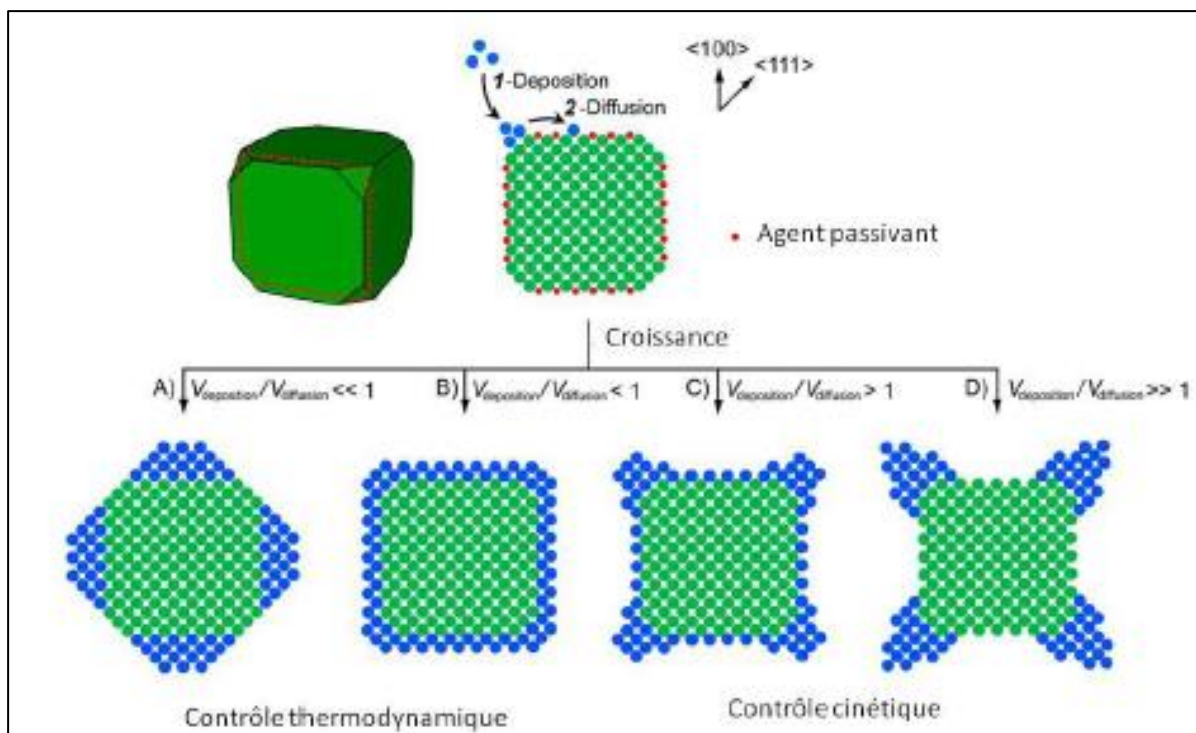


Figure 13 : Schéma montrant l'évolution de la forme d'un nanocristal selon différentes conditions cinétiques.⁷³

Toutefois le contrôle thermodynamique permet seulement de favoriser les structures et morphologies symétriques et isotropes des nanocristaux. Alors que pour des nanocristaux avec une forte anisotropie de forme, ce sont des paramètres cinétiques qui vont entrer en jeu. Chaque paramètre physico-chimique de la synthèse est donc considéré comme un élément de contrôle cinétique s'il a une influence sur la vitesse de diffusion ou de déposition des monomères. Cela peut être la diminution de la température mais aussi les concentrations des réactifs, la variation des types de réducteurs et précurseurs, la valeur du pH, l'introduction d'additifs ou encore du rôle des sous-produits de la réaction. La Fig. 13 résume l'évolution d'un nanocristal cubique en fonction de quatre rapports de vitesses différentes de diffusion et de déposition.

Il est important de souligner que lorsque la vitesse de diffusion est supérieure à la vitesse de déposition, la croissance s'effectue sous contrôle thermodynamique. Lorsque celles-ci sont inversées, la géométrie du cristal va plutôt tendre à un contrôle cinétique (Fig. 13).

3.2.3 Méthodes de synthèse de nanoparticules par séparation physique

3.2.3.1 Micelles inverses

La synthèse *in-situ* en micelle inverse a été historiquement développée à MONARIS (anciennement LM2N) par Petit et al.^{61,75} Les micelles inverses peuvent être définies comme des nanogoutelettes d'eau stabilisées par un tensio-actif dans un solvant organique apolaire (huile). Ce tensio-actif est une molécule possédant une tête hydrophile et une queue hydrophobe (molécule amphiphile). Selon la proportion de ces trois éléments (eau, huile et tensio-actif), le système peut prendre différentes conformations : lamellaire, sphérique.^{76,77} Le système est utilisé comme nanoréacteur et permet notamment la synthèse de nanomatériaux avec des tailles et formes contrôlées. Sous l'effet du mouvement Brownien, les micelles inverses qui sont des agrégats dynamiques en phase liquide entrent en collision et peuvent alors échanger leurs cœurs aqueux (Fig. 14). La taille du cœur aqueux (nanogoutelettes) peut notamment être modulée aisément entre 1 et 10 nm en faisant varier le rapport de concentration entre l'eau et le surfactant.^{61,77,78} La réduction peut s'effectuer par deux voies différentes.

La première est d'ajouter une solution aqueuse contenant le réducteur directement dans la solution micellaire. La deuxième voie consiste à mélanger une solution micellaire contenant un sel précurseur avec une solution micellaire contenant l'agent réducteur. Une fois les nanocristaux formés, un agent stabilisant est ajouté (alkanethiol, alkylamine, acide carboxylique) qui est absorbé en surfaces des nanocristaux et permet la stabilisation de ceux-ci. Dans ce processus l'étape de nucléation est intramicellaire quand la croissance est intermicellaire. On sépare ainsi directement l'étape de nucléation de celle de croissance.

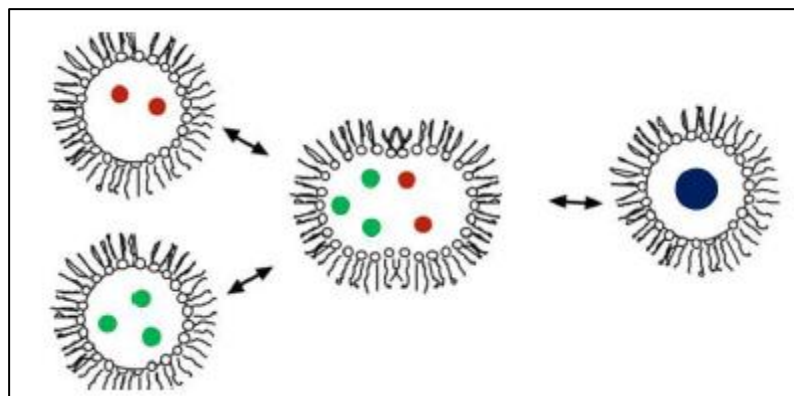


Figure 14 : Schéma montrant le mécanisme de formation de nanoparticules par la méthode des micelles inverses.

On peut souligner que la première synthèse de nanoparticules de cobalt par micelles inverses a été réalisée par C. Petit *et coll.* au laboratoire MONARIS obtenant des nanoparticules monodisperses avec une taille comprise entre 4 et 10 nm.⁷⁹ Cette méthode a également été utilisée pour la synthèse avec d'autres matériaux comme l'argent,^{80,81} l'or⁸² ainsi que pour des particules bimétalliques tel que le CoPt.⁸³

3.2.3.2 Transfert de phase liquide-liquide

Cette méthode a été développée par Brust et Schiffrin^{62,84} dans les années 90, qui se sont inspirés des travaux de Faraday sur la synthèse de l'or. Elle consiste à transférer un sel (AuCl_4^-) d'une solution aqueuse vers une solution organique. Pour cela, un agent de transfert est utilisé le TOAB (Tetrakis Octyl Ammonium Bromide). Il est ensuite ajouté un agent stabilisant (décane-thiol) puis une solution aqueuse de borohydrure de sodium (NaBH_4) qui joue le rôle d'agent réducteur. Lors de l'ajout de cette dernière solution, la réduction du sel d'or va avoir lieu (sous agitation) eau/huile à l'interface où il va y avoir formation de nucléi. Ces nucléi sont ensuite transférés à la phase organique grâce au TOAB et stabilisés par le décane-thiol. La croissance s'effectue dans la phase organique où sont récupérées des nanoparticules de 1 à 3 nm qui sont ensuite lavées à l'éthanol ou au méthanol (Fig. 15). Cette méthode a ensuite été étendue à différents métaux comme l'argent,^{85,86} le cuivre,⁸⁷ le platine⁸⁸ ou encore le palladium^{89,90}. Par la suite de nombreuses modifications ont été apportées à la méthode de synthèse initiale, en particulier dans le choix du stabilisant (thiol, amine, silane, phosphine) ou de l'agent de transfert, afin de contrôler la taille et/ou la forme.

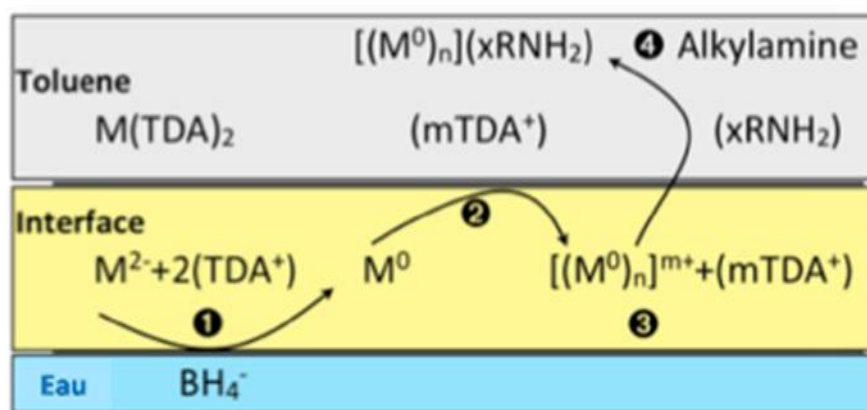


Figure 15 : Schéma du mécanisme des étapes de réduction (1), nucléation (2) et croissance (3 et 4) des nanocristaux synthétisés par la méthode par transfert de phase liquide-liquide.

On peut notamment citer le travail d'A. Demortière⁹¹ qui pour obtenir du platine et des nanoalliages de CoPt de taille et de compositions contrôlées a utilisé un agent de transfert différent le TDAB (Tetrakis Decyl Ammonium Bromide). Les sels de précurseurs utilisés étaient le $PtCl_4$ et le $CoCl_2$. Ce travail a notamment montré qu'il était important, pour obtenir des nanoalliages, que le mécanisme réactionnel et donc les cinétiques de réduction des deux monomères soient très proches. Un autre point mis en avant est qu'en jouant sur les temps d'injection des précurseurs, on pouvait contrôler la taille et la composition des nanoalliages par un processus d'auto-germination. La modification de la taille a pu être obtenue en faisant varier la longueur de la chaîne carbonée du surfactant. Par contre les nanoalliages CoPt synthétisés ont une structure cristalline désordonnée (alliage par substitution) et ils nécessitent un traitement thermique pour être cristallisés en une phase ordonnée.

3.2.3.3 Synthèse par germination

Une autre méthode pour faire grossir la taille des particules monométalliques est la synthèse par germination dite « seed-mediated growth ».^{92,93} Elle permet un très bon contrôle de la croissance atomique.⁹⁴ Cela se passe en deux étapes où d'abord des germes sont synthétisés de façon homogène afin de permettre dans un second temps l'ajout direct à la surface d'atomes.⁹⁵

De nombreuses variations en taille, forme et ratio sont possibles par cette technique. En effet il est possible de jouer tout d'abord sur la forme du germe (cœur) avec des structures internes (mono cristal, défaut d'empilement, « twinned » cristal, ...) différentes mais aussi externes (sphère, cube, décaèdre...). Ensuite de jouer sur la croissance (coquille), sur son épaisseur (plus ou moins de nucléi produit) et sur le contrôle thermodynamique versus le contrôle (forme finale différente). Dans le cas de particules bi-métalliques cette méthode permet d'obtenir des structures de type cœur-coquille.

3.2.4 Synthèse de NPs par séparation temporelle

3.2.4.1 Synthèse à haute température

Les liaisons métal-ligand d'un complexe inorganique peuvent être liées très fortement et les précurseurs doivent être chauffés à haute température en présence d'un solvant qui a un haut point d'ébullition pour voir dissocier ces liaisons. Les premières synthèses ont été développées par Bawendi et al. en 1993⁹⁶ pour synthétiser des chalcogénures de cadmium (CdSe, CdTe). Dans ces synthèses les précurseurs de sélénium et de tellurium sont injectés rapidement dans un solvant organique contenant du cadmium. Ici l'étape de nucléation est très rapide (« burst nucleation ») et l'étape de croissance beaucoup plus lente. Les nanoparticules obtenues présentent une structure cristalline de type wurzite (les sites tétraédriques sont à moitié occupés dans un empilement hc). Elles présentent également, du fait de cette séparation cinétique, une très faible polydispersité.

L'extension de ce type de synthèse à d'autres métaux a été effectuée par Sun et Murray notamment pour le cobalt en 1999.⁹⁷ À haute température du LiBEt₃ (borohydrure de lithium) est injecté dans une solution de dichlorure de cobalt. Cette solution contient une combinaison de deux surfactants : l'acide oléique et d'un trialkylphosphine. Cela entraîne la formation de nanoparticules de cobalt en phase ϵ (système cubique). La taille peut être modulée en choisissant des phosphines plus ou moins encombrées. L'utilisation de trioctylphosphine (TOP) va permettre l'obtention de particules entre 3 et 7 nm alors que la tributylphosphine va donner des particules entre 6 et 11 nm. Les nanoparticules sont faiblement polydisperses (7%) ce qui va favoriser l'obtention d'organisation 2D et leur recuit sous vide va permettre la transition structurale du cobalt ϵ vers le cobalt hc.^{97,98}

On peut également noter les nombreux travaux, de Puentes et al.^{99,100} à partir d'un précurseur de carbonyle de cobalt (Co_2CO_8). Ce précurseur est injecté à chaud dans du dichlorobenzène (180°C) en présence d'agent stabilisant comme le trioctylphosphine et l'acide oléique. Au bout de quelques secondes des nanoparticules sont observées et après quelques minutes des sphères sont formées avec une distribution de taille très étroite ($<5\%$). En changeant la nature des agents stabilisants, il est possible de changer la forme des nanoparticules en nanodisques par exemple, en jouant sur les vitesses de croissance des différentes facettes du germe métallique.

On retrouve d'autres synthèses à haute température également pour des particules magnétiques comme le fer (Cotin et al).¹⁰¹

3.2.4.2 Synthèse à basse température

Tout comme dans le cas de la décomposition thermique, ce type de synthèse est particulièrement intéressant dû fait de sa simplicité. En effet contrairement à la synthèse de micelle inverse ou le transfert de phase liquide-liquide, celle-ci s'effectue dans une unique phase.

Les précurseurs de cette stratégie sont Faraday (1857)⁵ (décrit plus haut) et Turkevich en s'inspirant de celui-ci plus tard dans les années 1950.¹⁰² À partir d'un sel HAuCl_4 (+III), des nanoparticules d'or métallique sont formées à l'aide d'un réducteur qui est le citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) qui joue aussi le rôle d'agent stabilisant. Ces travaux ont été repris et simplifiés par Frens.^{103,104} Cette synthèse de Turkevich est devenue une des plus connue et elle est régulièrement mise en place au sein des enseignements du fait de sa simplicité. Ces synthèses permettent également de s'inscrire dans les enjeux sociétaux actuels car elles consomment peu d'énergie et permet l'utilisation de moyen économique, on parle de synthèse « soutenable ».

Toutes ces synthèses (Faraday, Turkevich, Frens) nécessitent l'utilisation d'un réducteur chimique additionnel afin de produire des particules métalliques et ainsi limiter l'utilisation de conditions drastiques comme cela peut être le cas dans l'approche « top-down » ou les synthèses à haute température. Toutefois, ces dernières années de nouvelles synthèses sont apparues afin d'éviter de recourir à ces réducteurs chimiques et permettre un meilleur contrôle cinétique et donc un meilleur contrôle de la dispersion en taille. En

particulier les synthèses dites polyol où un diol va jouer à la fois le rôle de solvant mais aussi de réducteur.¹⁰⁵ Il y a également la décomposition organométallique qui utilise des gaz réducteurs comme le monoxyde de carbone ou le dihydrogène pour casser la structure du précurseur organométallique et libérer le monomère M^0 .

Les premières synthèses polyol ont été mises en place par Fiévet et al. en 1989¹⁰⁶ où l'éthylène glycol a été utilisé pour réduire un précurseur de cobalt ($CoOH_2$), le 1,2-propanediol a également été testé.¹⁰⁷ En 2001 Murray, obtient des nanoparticules de cobalt (hcp) plus stables en solution.¹⁰⁸ Notamment en utilisant des diols à plus longues chaînes carbonées comme le 1,2-dodécanediol. En effet le précurseur étant beaucoup plus soluble dans ce type solvant, les particules sont également plus stables en solution. Cette synthèse a aussi permis d'obtenir des tailles et des formes différentes comme des nanocubes,¹⁰⁹ des oursins¹¹⁰ et des étoiles¹¹¹ en jouant sur les tensio-actifs. Des alliages ont aussi été réalisés comme pour le cobalt-nickel où ils ont montré qu'en changeant la taille de la chaîne du polyol ils obtenaient différentes morphologies (oursins/bâtonnets).¹¹²

Lors d'une synthèse de nanoparticules, d'autres moyens peuvent être utilisés qu'un réducteur chimique afin de réduire un précurseur métallique, comme on a pu le voir avec la synthèse polyol. Une autre méthode est de faire usage d'un gaz réducteur comme le dihydrogène ou le monoxyde de carbone. Cette méthode a été initiée dès 1993 par C. Amiens et al. pour des NPs de platine et de palladium¹¹³ et ensuite étendu à du cobalt.^{114,115} La décomposition du complexe organométallique s'effectue sous atmosphère contrôlée mais nécessite tout de même une pression importante de 3 bars ainsi qu'une température autour de 150°C avec la présence d'agents stabilisants.¹¹⁶ Par cette méthode des nanoparticules sphériques (cfc/hc) de très petites tailles sont obtenues entre 1 et 2 nm. Le fait de ne pas utiliser d'agent réducteur fort permet de ne pas contaminer la surface des nanoparticules. Cela permet d'obtenir par conséquent des faibles distributions de taille. Ceci a été appliqué à de nombreux métaux dont on peut relever en plus du cobalt, le nickel,¹¹⁷ mais également des bimétalliques comme le $CoPt$ ¹¹⁸ ou encore le $CoRh$.¹¹⁹

4. Caractérisations structurales des nano-objets : taille, forme, cristallinité

4.1 Caractérisations ex-situ

Il est important d'obtenir une image claire de la structure électronique et physique ainsi que des propriétés de surfaces des nano-objets. Pour cela, il faut combiner les différentes techniques de caractérisation à la fois par des méthodes ex-situ mais aussi, si on veut comprendre les mécanisme de nucléation croissance, par des méthodes *in-situ* ou *pseudo in-situ*.¹²⁰ Les faibles tailles et quantités de matières synthétisées de ces nanomatériaux peuvent être un frein avec les techniques classiques de caractérisation pour les matériaux brut tel que la diffraction X. Toutefois dans ces dernières décennies, différents instruments ont été développés afin de caractériser très finement ces objets notamment leurs cristallinités, anisotropies, compositions mais aussi leurs surfaces.

4.1.1 Détermination de la structure cristalline

Connaître la cristallinité des nanoparticules est essentiel notamment pour leurs propriétés physico-chimiques (magnétisme, catalyse) mais aussi pour comprendre leur mécanisme de formation. Une des techniques les plus utilisées et courantes pour avoir accès à ces informations est la DRX (Diffraction des Rayons-X).¹²¹⁻¹²³ Cette technique est aussi capable de donner d'autres informations comme la nature de la phase, les paramètres de la maille ou encore la taille cristalline. C'est notamment ce dernier qui est calculé à partir de l'équation de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense de la mesure DRX. La DRX donne des informations macroscopiques sur la cristallinité de l'échantillon, en effet il est nécessaire d'avoir une poudre de plusieurs milligrammes pour pouvoir mesurer. Il est aussi possible de déterminer la taille par d'autres techniques comme la diffusion des rayons X aux petits angles, SAXS (Small-Angle X-ray Scattering). Mais dans le cas des nanoparticules, il est plus simple de mesurer à l'échelle locale par microscopie électronique et effectuer une diffraction électronique des particules (SAED : Selected Area Electron Diffraction).¹²⁴ Cela permet d'avoir la structure cristalline des différents objets si l'échantillon présente différentes populations mais aussi différentes compositions élémentaires si l'on y associe de la spectroscopie comme l'EDX ou la perte d'énergie.

4.1.2 Caractérisation de la forme

Dans le domaine des nanomatériaux, la méthode de choix pour caractériser, la structure cristalline, la forme et la taille, c'est la microscopie électronique en transmission ou à balayage (MET, MEB) (Fig. 16).

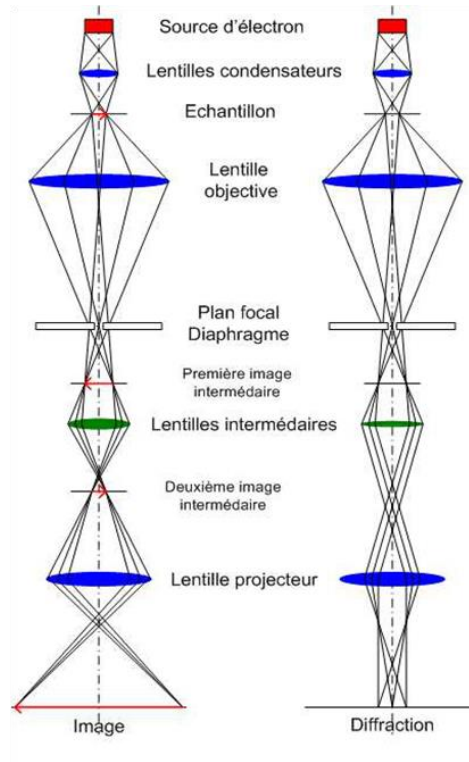


Figure 16 : Schéma d'un MET en mode image et diffraction¹²⁵.

En microscopie électronique avec le MET (Microscope Electronique en Transmission), le HR-MET (Haute Résolution-MET) et le MEB (Microscope Electronique à Balayage),¹²⁶ un faisceau d'électrons accéléré rentre en interaction avec un échantillon fin (grille de cuivre avec une membrane de carbone où ont été déposées les particules). Lorsque les électrons atteignent l'échantillon une partie des électrons est transmise et une autre partie est diffusée de façon élastique et inélastique. L'image finale est construite à partir de l'information acquise des électrons transmis. L'amélioration constante des machines de microscopie, notamment des correcteurs d'aberrations mais aussi des lentilles, permet aujourd'hui d'avoir des résolutions atomiques des nanoparticules.¹²⁷

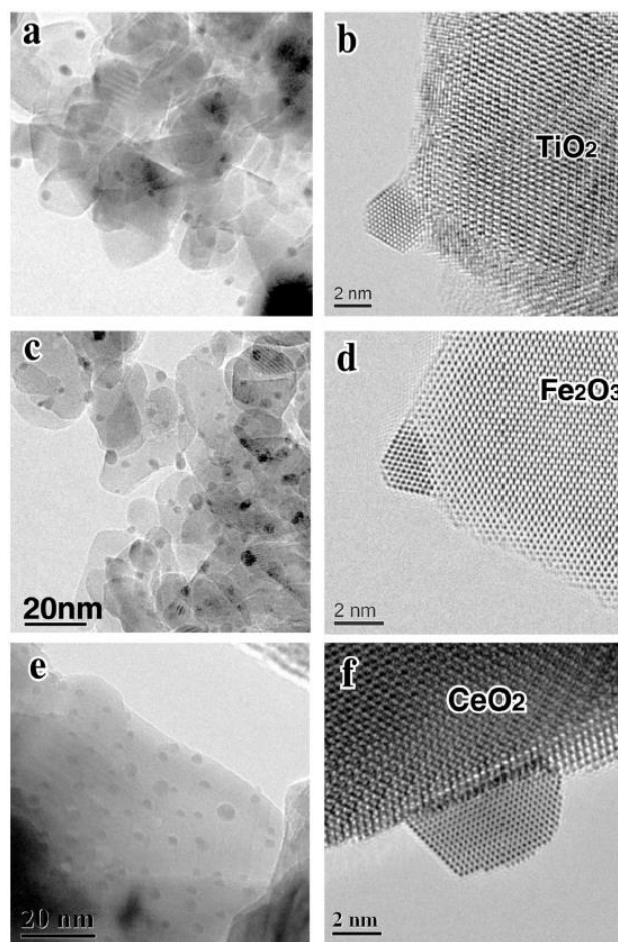


Figure 17 : Images de HRTEM de catalyseur de métaux oxydés déposés sur un substrat de CeO_2 , Au/TiO_2 (a,b), $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ (c,d) et Au/CeO_2 .¹²⁸

On peut notamment voir ces colonnes atomiques sur la Fig. 17. Cette haute résolution permet également de distinguer si les particules sont monocristallines ou polycristallines.

4.1.3 Détermination de la composition

Connaitre la composition élémentaire et en quelle quantité des nanoparticules est essentielle notamment dans le cadre de bi-métalliques ou pour les oxydes. Une des techniques couramment utilisées est l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry).¹²⁹ En effet c'est une technique qui présente plusieurs avantages, elle peut donner des informations sur les ligands mais aussi détecter les impuretés métalliques. L'ICP-MS est une technique que nous n'avons pas utilisée. Dans le cas des nanoparticules passivées par l'oleylamine elle peut être complexe à mettre en œuvre aussi nous avons privilégié d'autres méthodes pour connaître la composition de nos nanoparticules comme l'EDX (Electron Dispersive X-ray) et l'EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Ces techniques de spectroscopies en combinaison avec

le STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) permettent de faire de la cartographie élémentaire. En effet la sensibilité atomique du STEM va pouvoir donner la nature de l'atome point par point (Fig. 18). Ainsi il est possible d'établir une carte élémentaire des objets et donc d'en donner la composition, il est possible de savoir où se situe le métal/oxyde et savoir quel est le modèle du nanoalliage (cœur-coquille, alliage,...).¹³⁰

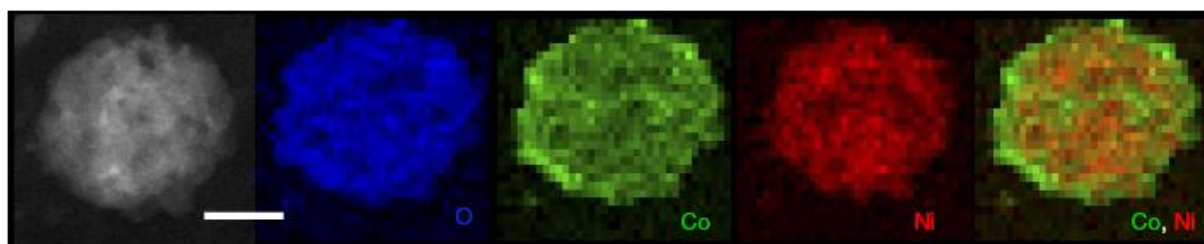


Figure 18 : Image STEM-EELS d'un alliage oxydés Cobalt/Nickel.¹³¹

4.1.4 Caractérisation chimique de la surface

Connaître la surface des nano-objets est tout aussi importante. En effet connaître les états de surfaces est primordial pour envisager de futures applications notamment en magnétisme et en catalyse. Ces états de surfaces peuvent être influencés par différents paramètres tel que les agents utilisés pour les stabiliser. L'environnement comme les ligands joue un rôle crucial. Au cours de cette thèse nous avons pu utiliser les spectroscopies de photo-électron pour réaliser ces études de surfaces, XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). L'XPS est une technique quantitative qui permet en plus de la composition élémentaire, de connaître la structure électronique, l'état d'oxydation des éléments et bien sûr l'état chimique de la surface de l'échantillon.¹³² La spectroscopie de photoélectrons par rayons X repose à l'origine sur la découverte de l'effet photoélectrique par Hertz en 1887¹³³ puis explicité par Einstein en 1905.¹³⁴ Toutefois il faut attendre Siegbahn en 1954, pour enregistrer les premiers spectres photoélectriques sur du NaCl induit par rayonnement X à haute résolution.¹³² À ce moment là, la technique est baptisée ESCA pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Durant les années 60 et 70 de grands progrès sont faits dans le domaine du vide et de l'ultra vide et les premiers appareils commerciaux sont lancés, c'est à ce moment là que le sigle XPS s'impose et devient le plus couramment utilisé.

L'XPS comme évoqué est une technique de caractérisation de surface qui possède une

profondeur d'analyse ne dépassant pas 10 nm, elle est donc aussi tout à fait adaptée à l'analyse des nanomatériaux. Elle repose sur le principe de la conservation de l'énergie du photon incident et elle est directement accessible par la simple relation suivant (équation 14) :

$$h\nu = E_{cin} + E_l(14)$$

Avec :

h : la constante de Planck

ν : la fréquence du photon incident

E_{cin} : l'énergie cinétique du photoélectron

E_l : l'énergie de liaison du niveau de cœur considéré

Tous les électrons des couches électroniques de cœur et de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$, peuvent être extraits, et cela permet d'accéder au diagramme des énergies électroniques (Fig. 19). Chaque atome possède des énergies de liaisons spécifiques à ses électrons de cœur, ce qui permet d'identifier l'élément chimique. L'hélium et l'hydrogène ne possédant que des électrons de valence, l'identification ne peut pas avoir lieu et sont donc les seuls éléments qu'il n'est pas possible d'analyser.

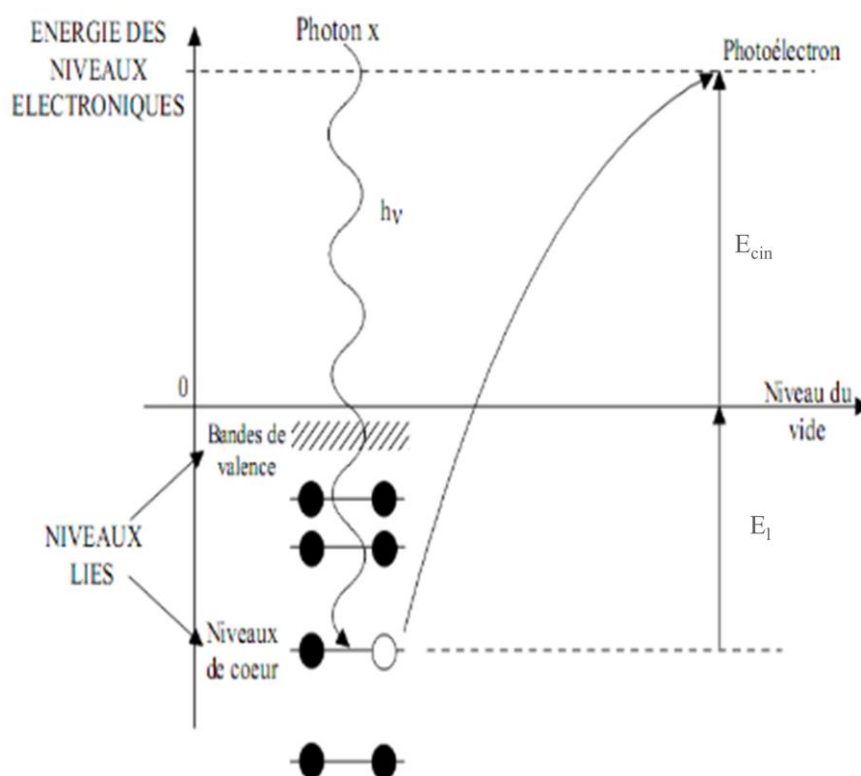


Figure 19 : Principe de la spectroscopie de photoélectrons.

En plus d'analyser la surface et sa composition chimique, l'XPS peut apporter des informations sur les états d'oxydation des différents métaux, sur l'environnement des atomes et dans certains cas de quantifier les différents éléments. Dans cette thèse l'XPS sera utilisée, comme pour le SAXS et le MET, de façon *pseudo in-situ*, par prélèvement à différents intervalles de temps et ces prélèvements sont ensuite déposés sur une plaque de silicium. Nous reviendrons sur ces analyses dans le chapitre 4.

Toutes ces techniques présentent énormément d'avantages et permettent d'obtenir de très belles caractérisations physico-chimiques de ces particules mais elles possèdent toutefois une limite : elles ont lieu *post-mortem*. C'est-à-dire lorsque la réaction est finie et qu'elles sont dites dans un milieu stable. Or pour pouvoir comprendre les mécanismes de nucléation-croissance, il est indispensable de regarder les particules au sein même de leur milieu réactionnel et non pas quand les particules en ont été extraites. Ces dernières années plusieurs techniques ont été développées afin de s'affranchir des contraintes instrumentales et garder un niveau de résolution pour analyser les mesures. Ces mesures sont dites *in-situ* et *pseudo in-situ*.

4.1.5 Caractérisation magnétique des particules

Une des techniques pour mesurer les propriétés magnétiques de NPs est la magnétométrie à échantillon vibrant (« Vibrating Sample Magnetometer » en anglais, VSM). Cela permet de mesurer les propriétés magnétiques des NPs à l'aide des cycles d'hystérèses (Fig. 20). L'aimantation M du matériau est mesurée en variant l'intensité du champ magnétique H à une température donnée. Souvent cela se fait à basse température (entre 3 et 5K) afin de connaître les propriétés magnétiques sans les interactions thermiques qui viendraient perturber le signal. Toutefois si les particules sont ferromagnétiques à température ambiante alors un cycle peut être fait à cette température.

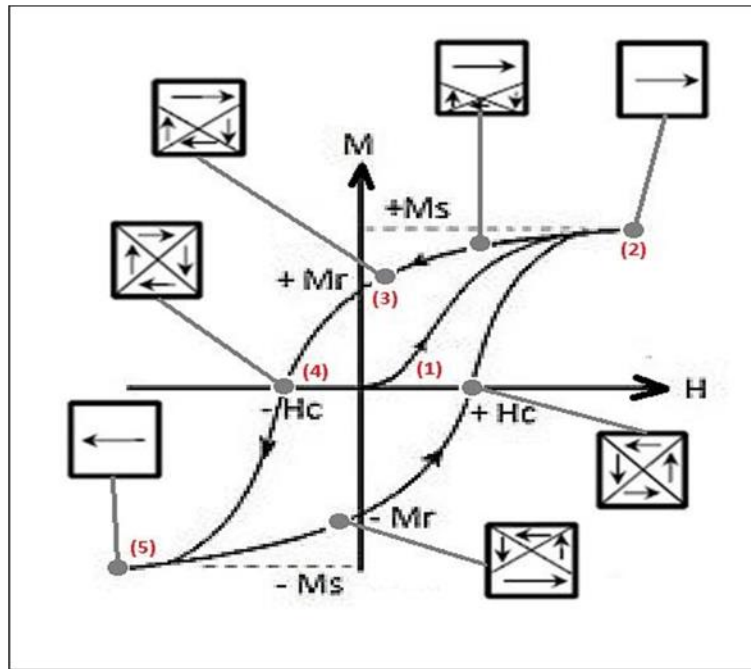


Figure 20 : Cycle d'hystérèse d'un matériau ferromagnétique.¹³⁵

Plusieurs paramètres clés peuvent être déterminés grâce à ce cycle :

- La coercivité H_c ($-H_c$ / $+H_c$) correspond au champ magnétique à appliquer afin d'avoir une aimantation nulle, après la première aimantation. Elle peut être exprimée en Tesla (T) ou en Oersted (Oe), $1T = 10\,000\text{ Oe}$.
- L'aimantation rémanente M_r ($-M_r$ / $+M_r$) correspond à l'aimantation résiduelle à champ magnétique nul. Elle s'exprime en $A.m^2.kg^{-1}$ ou $emu.g^{-1}$.
- L'aimantation à saturation M_s ($-M_s$ / $+M_s$) correspond à l'aimantation maximum que l'on peut mesurer pour un champ magnétique qui tend vers l'infini. Elle s'exprime également en $A.m^2.kg^{-1}$ ou $emu.g^{-1}$.
- Enfin il y a la courbe de première aimantation (1) qui peut donner des informations sur la taille et la dispersité des particules.

En fixant le temps de mesure, on peut définir et calculer une température de blocage (équation 15) au-dessus de laquelle notre particule sera dans un état ferromagnétique (spins bloqués) et en dessous de laquelle les spins fluctuent thermiquement, c'est l'état superparamagnétique.

$$T_B = \frac{\Delta}{\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) k_B} \quad (15)$$

Il est également possible de mesurer cette température de blocage expérimentalement. En effet le comportement ferromagnétique des matériaux peut être caractérisé par une mesure ZFC-FC (Zero Field Cooled – Field Cooled). Les mesures ZFC s'effectuent tout d'abord par le refroidissement de l'échantillon vers les basses températures sans appliquer de champ extérieur (champ nul). L'aimantation de l'échantillon est alors mesurée lors de la remontée en température. Dans le cadre de la FC il s'agit du même procédé mais cette fois-ci l'échantillon est refroidi avec un faible champ extérieur (≈ 20 à 100 Oe). Ces mesures ZFC-FC reviennent à mesurer l'aimantation du matériau en variant la température (Fig. 21).

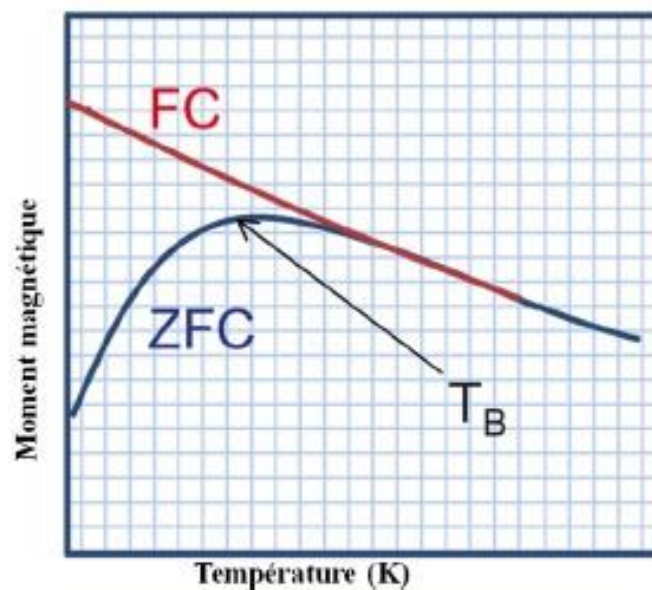


Figure 21 : Courbe d'aimantation ZFC-FC

Cette température de blocage correspond alors au maximum de la courbe ZFC. Une autre température peut être aussi caractérisée à partir de ces courbes, la température d'irréversibilité (T_{irr}). Le point où la ZFC et la FC se rejoignent correspond à cette température. Ces deux températures peuvent nous donner des informations sur la dispersion

structurale des particules. En effet si $T_{irr} = T_B$ alors elles sont monodisperses si $T_{irr} > T_B$ alors celle-ci sont polydisperses. Donc plus T_{irr} sera proche de T_B plus nos particules auront une faible polydispersité. Il est à noter que cette mesure de la dispersion en taille est indirecte car on mesure en réalité la dispersion d'anisotropie magnéto-cristalline.

Il y a deux catégories de matériaux ferromagnétiques selon la forme et les valeurs du cycle d'hystérèse. Il y a les matériaux magnétiques durs qui vont avoir un cycle d'hystérèse très large à savoir un champ coercitif très élevé et une aimantation rémanente moindre. Cela peut-être obtenu grâce à une anisotropie magnétocristalline uniaxiale comme pour le cobalt. Les autres matériaux magnétiques, sont appelés doux, et sont caractérisés par un champ coercitif plus faible et une aimantation rémanente élevée comme c'est le cas pour le nickel (Fig. 22). En combinant ces deux catégories de matériaux au sein de particules bi-métalliques il est alors possible de d'obtenir des matériaux avec des cycles d'hystérèses présentant des champs coercitifs et des aimantations rémanentes élevées. On obtiendrait alors des cycles dit « carrés » où il est nécessaire de faire varier le champ magnétique de façon importante pour pouvoir retourner les spins. C'est ce qui est notamment recherché pour le stockage magnétique d'information de haute densité.

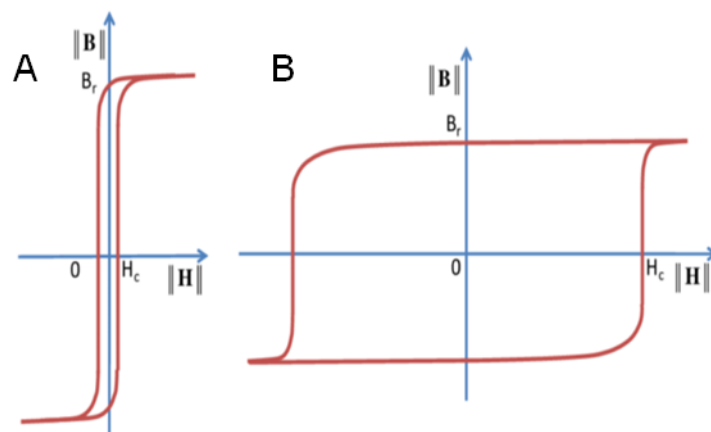


Figure 22 : Différence de forme de cycle d'hystérèse dans le cadre d'un matériau magnétique doux (A) et d'un matériau magnétique dur (B).

4.2 Caractérisations in-situ

Comprendre les mécanismes de nucléation-croissance¹³⁶ reste un véritable défi malgré les dernières avancées instrumentales. La plupart des instruments fonctionnent sous ultra vide

donc dans des conditions de température et de pressions différentes en comparaison avec les particules lorsqu'elles sont dans leur milieu réactionnel. Dans ce travail de thèse lors des analyses physico-chimique, les particules ont préalablement été extraites du milieu réactionnel, lavées et redispersées afin d'éviter toute contamination avec les instruments, ce qui de nouveau ne reflète pas le milieu de nucléation-croissance. Ces dernières années de nombreux instruments de caractérisations basés sur ceux déjà présents ont été créés/améliorés afin de palier à ces problèmes. Pour la microscopie il y a notamment le MET - environnemental qui permet l'utilisation de cellule liquide.¹³⁷ Pour les analyses de surfaces il y a le NAP-XPS (Near Ambient Pressure – XPS) qui utilise des systèmes de pompage et de lentilles électrostatiques afin de maintenir une pression ambiante pour l'échantillon sans polluer la machine et le détecteur.¹³⁸ Enfin, plus couramment utilisées, les lignes de rayonnement synchrotron où des cellules liquides sont mises en places afin d'obtenir des informations structurales et électroniques des échantillons à partir du XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) et de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)¹³⁹ mais aussi du SAXS. Dans cette thèse nous utiliserons trois techniques de caractérisations dites *in-situ* ou *pseudo in-situ* : MET / MET-environnemental, le SAXS et l'XPS.

4.2.1 MET / MET-environnemental

Nous avons pu voir précédemment que la MET était une technique de caractérisation post-mortem. Ici, afin d'avoir un suivi *pseudo in-situ*, nous avons décidé de prélever des échantillons au fur et à mesure de la nucléation et déposer le milieu brut directement sur la grille de microscopie. Afin de limiter les contaminations pour le microscope, nous avons pu laver directement le milieu en déposant des gouttes de solvant sur la grille. Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre 3 sur cette méthode. Cela nous permet un suivi dans le temps de la croissance de nos particules mais aussi nous permet d'apporter des éléments de compréhension du mécanisme de nucléation-croissance.

Toutefois cela ne permet pas de voir les particules évoluer dans leur milieu réactionnel. Pour palier à cela, le MET - environnemental avec des cellules liquides (cellules environnementales) a été envisagé. Deux types de cellules environnementales ont été créées, la première méthode a été mise en place par L. Marton en 1934.¹³⁷ Pour maintenir le milieu biologique il a placé des fenêtres transparentes aux électrons, deux feuilles d'un métal au-

dessus et en-dessous de l'échantillon liquide. Ces fenêtres sont ainsi refroidies par la conduction du métal et donc risquent moins de se détruire. L'aluminium est un candidat parfait dû à sa conduction thermique ainsi que sa légèreté. Pour pouvoir utiliser cette méthode, le matériau pour la fenêtre doit être suffisamment nanoporeux et résistant à la pression du milieu. Ce qui n'était pas le cas en 1934, il fallut attendre plusieurs décennies jusqu'en 2003 où Ross et al. ont pu mettre en place une cellule liquide en utilisant des membranes de nitrure de silicium scellé à l'époxy (Fig. 23.A).¹⁴⁰ Ces membranes sont transparentes aux électrons et permettent donc de confiner l'échantillon liquide et de préserver le vide du microscope. Depuis cela a été amélioré et optimisé avec notamment l'utilisation de film d'indium pour sceller et les fenêtres de nitrure de silicone remplacées par des polymères. Cependant ces systèmes ne permettent pas la haute résolution et récemment Yuk et al. ont développé l'observation d'échantillon liquide encapsulé entre deux feuillets de graphène (Fig. 23.B).¹⁴¹ C'est également cette technique qui a été utilisée par notre groupe en collaboration avec la Pr. Suzanne Giorgio du CINAM à Marseille.¹⁴² Une dernière méthode consiste à envoyer un gaz dans la chambre de l'échantillon (qui lui est en phase liquide ou solide) avec des ouvertures restrictives (Fig. 23.C).¹⁴³ Ainsi l'échantillon peut être chauffé et dès que la pression du gaz est importante, il est évacué à l'aide d'une pompe. L'autre avantage, c'est que l'échantillon est directement en contact avec le faisceau d'électron.

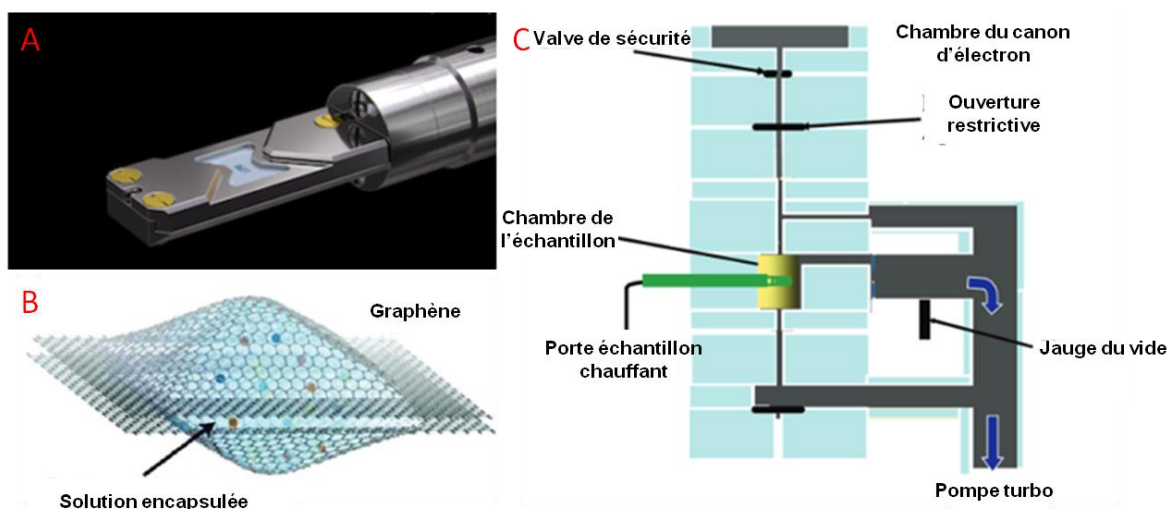


Figure 23 : Cellule liquide protoship pour E-TEM (A) Encapsulation échantillon liquide entre deux feuillets de graphène (B) Illustration du système de pompage d'une TEM/E-TEM Hitachi 300 kV high-resolution H-9500 microscope (C).

Grâce à ces techniques il a été possible de suivre en temps réel la nucléation et la croissance de nanoparticules avec une très bonne résolution et permettre l'explication de mécanisme de croissance. Par exemple, De Clercq et al. ont pu initier et observer la nucléation-croissance de nanoparticules Pt-Pd à partir d'un précurseur organométallique. La réduction est induite par le faisceau d'électron (Fig. 24).¹⁴²

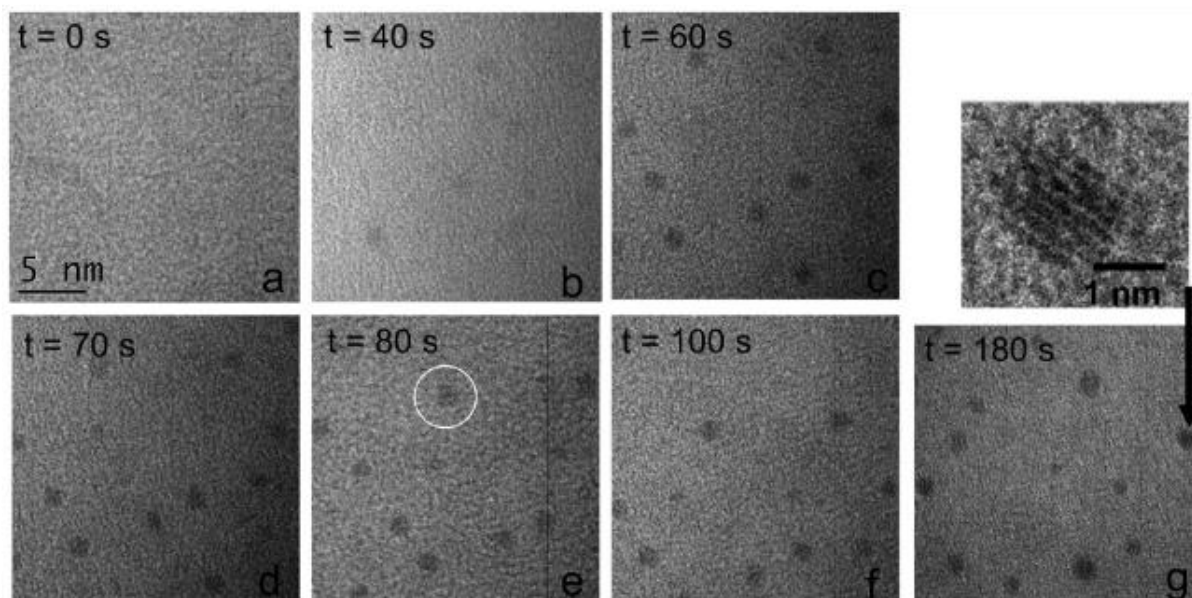


Figure 24 : Observation dans le temps d'un échantillon dans une cellule liquide :
Evolution d'un nanocrystal de platine-palladium.¹⁴²

4.2.2 SAXS

Le SAXS (Small Angle X-ray Scattering) est la diffusion des rayons X aux petits angles. C'est une technique utilisée pour les nanoparticules depuis les années 50¹⁴⁴ et la première mesure a été effectuée sur une solution de colloïde d'or.¹⁴⁵ Cette méthode va permettre de donner des informations sur la taille de nos objets, la distribution de taille, la forme et la structure de surface. Un des autres avantages, c'est qu'elle est non destructive.

Dans un montage simple : un faisceau monochromatique est choisi puis centré sur l'échantillon. Dans la ligne de faisceau on retrouve des fentes pour centrer le faisceau mais aussi deux moniteurs de faisceau et un détecteur (Fig. 25). Le premier moniteur permet de corriger toute variation de flux. Le deuxième est utilisé pour normaliser la transmittance de l'échantillon. Lorsque le faisceau arrive sur l'échantillon, il est diffusé. L'intensité de cette

diffusion peut être collectée ainsi que l'angle de diffusion « 2θ » (détecteur). L'interaction élastique (entre le faisceau et la matière) est caractérisée par un transfert d'énergie nulle. Le paramètre important à mesurer ici est le « momentum transfer » ou encore appelé le vecteur diffusant ($q = k_i - k_f$) défini par (équation 15) :

$$q = \frac{[4\pi \sin(\theta)]}{\lambda} \quad (15)$$

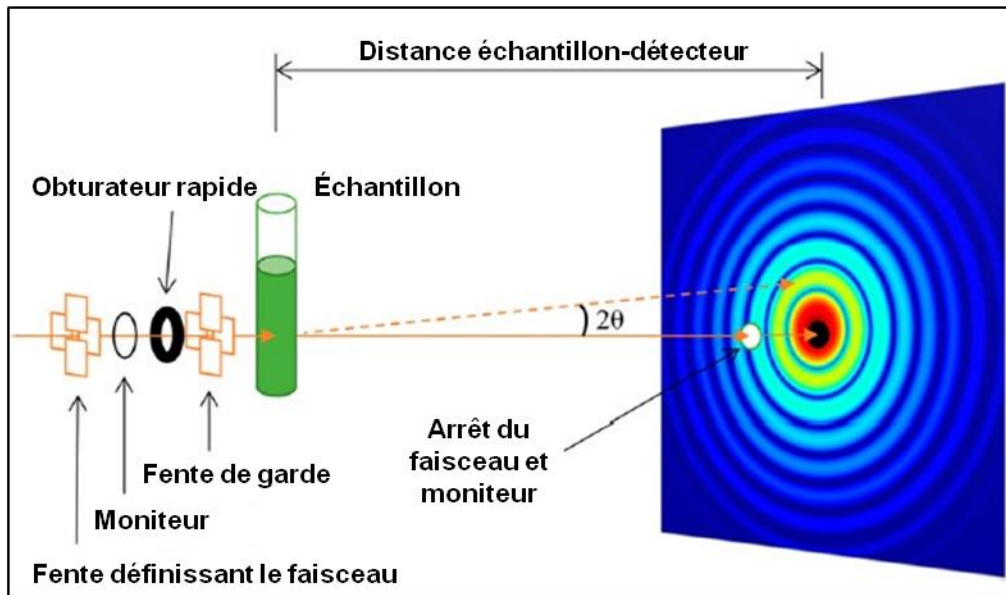


Figure 25 : Illustration schématique d'une expérience SAXS.¹⁴⁶

L'intensité diffusée $I(q)$ est donnée en unité arbitraire mais elle est proportionnelle aux nombres de photons X à un pixel particulier. L'intensité expérimentale permet de déterminer la densité, la taille, la forme et la structure interne. Il est toutefois possible de convertir l'intensité en unité absolue avec l'aide d'un élément de calibration pour l'échantillon comme le « carbone vitreux »¹⁴⁷ ou l'eau.¹⁴⁸ Cela permet de comparer différentes expériences même si elles ne sont pas faites avec la même configuration expérimentale. Cela permet également d'accéder à d'autres informations comme la concentration en nanoparticules de l'échantillon mais aussi d'autres quantités physiques comme la masse molaire, le volume de la particule ou la surface spécifique. Cela implique de contrôler plusieurs paramètres comme l'épaisseur de l'échantillon et donc la transmission, le flux incident de photons (f_0) et l'angle de l'expérience (DW). L'intensité absolue est mesurée en cm^{-1} . L'intensité de diffusion est une Transformée de Fourier de $g(r)$ qui est une fonction de corrélation de la densité électronique $\rho(r)$. Cela

correspond à la probabilité de trouver une diffusion à la position r dans l'échantillon. Dans le cas des rayons X la diffusion vient des électrons et donc de la densité électronique locale.

Nous nous servons de cette technique dans le même cadre que le MET (*pseudo in-situ*), en effectuant des prélèvements d'échantillons de milieu brut au cours du temps. Ces prélèvements seront introduits ensuite dans des capillaires borosilicaté et mesurés afin d'apporter les informations recherchées. Il est possible de faire directement de l'*in-situ* avec cette technique comme l'a montré Fan et al. mais cela nécessite une cellule bien spécifique.¹⁴⁹ Cette technique a été utilisée dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Pascal Andrezza de l'ICMN d'Orléans.¹⁵⁰

La caractérisation fine des nanoparticules nécessite donc l'utilisation de différentes techniques expérimentales qui nous permet d'obtenir toute l'information nécessaire sur la nanoparticule et ses propriétés mais aussi de comprendre les mécanismes de transition morphologique ou de nucléation-croissance, comme nous le verrons dans ce travail.

5. Conclusion

Nous avons pu voir au cours de ce chapitre introductif, l'importance des nanoparticules métalliques ainsi que les différentes synthèses physiques et chimiques qui permettent d'obtenir ces nanoparticules métalliques ainsi que leurs propriétés. Nous avons vu aussi l'importance des analyses multidisciplinaires pour mieux les caractériser. L'intérêt final de ces objets est bien sûr l'application notamment en catalyse et en magnétisme. D'un point de vue environnemental et dans une démarche de chimie durable il est nécessaire de limiter l'utilisation des métaux rares comme catalyseurs (ruthénium, platine, palladium,...). Ainsi passer de matériaux massifs à des nanoparticules pour faire des économies de matières et donc faire des gains économiques et écologiques. Les nanocristaux de cobalt et de nickel présentent un faible coût et une faible toxicité en plus de posséder des propriétés catalytiques et magnétiques. Ce qui fait d'eux des matériaux attractifs pour des applications industrielles. Cependant pour optimiser leurs propriétés électroniques et chimiques, il est important de synthétiser des nano-objets de façon contrôlée à la fois en taille, en forme et en composition. Cela nécessite une meilleure compréhension de la structure atomique des nanomatériaux et des interactions qu'il peut y avoir avec l'environnement des particules et le milieu réactionnel.

Malgré de nombreuses recherches dans la chimie des colloïdes, la compréhension des mécanismes de nucléation-croissance reste un défi pour la communauté. Cela est dû à deux problèmes majeurs, le premier est la grande difficulté d'observer la dynamique de croissance en temps réel à l'échelle nanométrique, le second est la complexité des réactions chimiques qui impliquent plusieurs produits et sous-produits et leurs interactions avec les particules en croissance. Il y a également d'autres paramètres physico-chimiques extérieurs qui rentrent aussi en compte (temps de réaction, température, agitation,...). L'essor des techniques de caractérisations *in-situ* a permis de palier certains de ces problèmes comme le fait de pouvoir suivre en temps réel l'évolution des nanomatériaux mais aussi leurs réactivités chimiques, thermiques, mécaniques ou encore électroniques. Ces techniques que nous avons décrites dans ce chapitre, vont nous aider à comprendre le mécanisme de nucléation croissance d'une synthèse de nanocristaux de cobalt qui a été développée précédemment dans notre groupe par L. Meziane^{135,151} et A. Vivien.^{152,153} Cette synthèse qui s'effectue par une voie de dismutation présente comme avantage d'être originale et simple à mettre en place. Elle nécessite seulement la présence de deux composés, un précurseur de cobalt (I) $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ et l'oleylamine (OAm) qui est une longue chaîne carbonée avec une amine en bout de chaîne ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$). Cette amine joue à la fois le rôle de solvant et de tensio-actifs. Les autres avantages sont la possibilité d'étendre cette synthèse à d'autres métaux (nickel) et alliages (cobalt-nickel) ainsi que la possibilité de former différents objets (sphère et bâton). Nous reviendrons plus en détail sur cette synthèse dans le chapitre 2. Même si la synthèse est bien comprise et optimisée, une interrogation réside sur la transition morphologique des sphères (1h de chauffage) vers les bâtons (10h de chauffage). Les techniques *in-situ*, nous aiderons à comprendre les phénomènes et mécanismes qui rentrent en jeu mais aussi à connaître les limites de cette synthèse notamment sur le vieillissement et l'oxydation de ces objets.

Références :

1. McNamara, K. & Tofail, S. A. M. Nanoparticles in biomedical applications. *Adv. Phys. X* **2**, 54–88 (2017).
2. Murthy, S. K. Nanoparticles in modern medicine: state of the art and future challenges. *Int. J. Nanomedicine* **2**, 129–41 (2007).
3. Freestroner, I., Meeks, N., Sax, M. & Catherine, H. The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology. *Gold Bull.* **40**, 270–277 (2007).
4. Lafait, J., Berthier, S., Andraud, C., Reillon, V. & Boulenguez, J. Physical colors in cultural heritage : Surface plasmons in glass. *C. R. Phys.* **10**, 649–659 (2009).
5. Faraday, M. The Bakerian Lecture : Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. 145–181 (1857)
6. Gustav Mie. *Annalen Der Physik.* **3**, (1908).
7. Feynman, R. There's Plenty of Room at the Bottom. (1959).
8. Cannon, W. R., Danforth, S. C., Flint, J. H., Haggerty, J. S. & Marra, R. A. Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 324–330 (1982).
9. Cauchetier, M. *et al.* Laser synthesis of ultrafine powders. *Ceram. Int.* **13**, 13–17 (1987).
10. Herlin-boime, N. *et al.* La pyrolyse laser Une méthode souple de production de nanopoudres. 14–15 (2008).
11. Jones, A. C. & Hitchman, M. L. *Overview of Chemical Vapour Deposition. Royal Society of Chemistry* (2009).

12. Brus, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403–4409 (1984).
13. Xavier, J., Vincent, S., Meder, F. & Vollmer, F. Optoplasmonic sensors: single-molecule detection Combining photonic and plasmonic sensing techniques into optoplasmonic sensors drastically heightens detection signals as compared to the individual sensor structures they are composed of, enabling the . *Nanophotonics* **7**, 1–38 (2018).
14. Link, S. & El-Sayed, M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **103**, 4212–4217 (1999).
15. Cobley, C. M., Skrabalak, S. E., Campbell, D. J. & Xia, Y. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles for plasmonic and sensing applications. *Plasmonics* **4**, 171–179 (2009).
16. Salzemann, C., Brioude, A. & Pileni, M. P. Tuning of copper nanocrystals optical properties with their shapes. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7208–7212 (2006).
17. Roduner, E. Understanding catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 8226–8239 (2014).
18. Ertl, G. Wilhelm ostwald: Founder of physical chemistry and nobel laureate 1909. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 6600–6606 (2009).
19. Astruc, D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis. *Chem. Rev.* **120**, 461–463 (2020).
20. Liu, L. & Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **118**, 4981–5079 (2018).
21. Rampino, L. D. & Nord, F. F. Preparation of Palladium and Platinum Synthetic High Polymer Catalysts and the Relationship between Particle Size and Rate of

- Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2745–2749 (1941).
22. Pluchery, O. & Guesmi, H. L’or sous la loupe des scientifiques: une aventure nanométrique. *J. du CNRS* (2017).
 23. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. & Yamada, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chem. Lett.* **16**, 405–408 (1987).
 24. Westerhaus, F. A. *et al.* Heterogenized cobalt oxide catalysts for nitroarene reduction by pyrolysis of molecularly defined complexes. *Nat. Chem.* **5**, 537–543 (2013).
 25. Vayssilov, G. N. *et al.* Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles. *Nat. Mater.* **10**, 310–315 (2011).
 26. Nilius, N. *et al.* Counting electrons transferred through a thin alumina film into Au chains. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 1–4 (2008).
 27. Tokmic, K., Markus, C. R., Zhu, L. & Fout, A. R. Well-Defined Cobalt(I) Dihydrogen Catalyst: Experimental Evidence for a Co(I)/Co(III) Redox Process in Olefin Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 11907–11913 (2016).
 28. Chen, C., Huang, Y., Zhang, Z., Dong, X. Q. & Zhang, X. Cobalt-catalyzed (Z)-selective semihydrogenation of alkynes with molecular hydrogen. *Chem. Commun.* **53**, 4612–4615 (2017).
 29. Fu, S. *et al.* Ligand-Controlled Cobalt-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Alkynes: Stereodivergent Synthesis of Z- and E-Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 8588–8594 (2016).
 30. Landge, V. G. *et al.* Phosphine-free cobalt pincer complex catalyzed: Z -selective semihydrogenation of unbiased alkynes. *Catal. Sci. Technol.* **8**, 428–433 (2018).

31. Du Trémolet de Lacheisserie, E. *Magnétisme*. EDP Sciences (2000).
32. Desheng, S. & Guodong, L. Histoire de l'électromagnétisme : observation et utilisation des phénomènes d'électricité et de magnétisme. *Ed. Press. Pop. Guang Xi* 1987 (1987).
33. Kneller, E. F. & Luborsky, F. E. Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single-Domain Particles. *J. Appl. Phys.* **34**, 656–658 (1963).
34. Widder, K. J., Senyei, A. E. & Scarpelli, D. G. Magnetic Microspheres: A Model System for Site Specific Drug Delivery in Vivo. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **158**, 141–146 (1978).
35. Hergt, R., Dutz, S. & Zeisberger, M. Validity limits of the Néel relaxation model of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *Nanotechnology* **21**, 015706 (2010).
36. Magnetic, N. T. W. *et al.* Silica Coated Iron / Iron Oxide Nanoparticles as a Resonance Imaging. *Molecules* **24**, 4629 (1–20) (2019).
37. Kittel, C. *Physique de l'état solide*. (1998).
38. Guardia, P. *et al.* Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size. *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 756–759 (2007).
39. Wu, L., Mendoza-Garcia, A., Li, Q. & Sun, S. Organic Phase Syntheses of Magnetic Nanoparticles and Their Applications. *Chem. Rev.* **116**, 10473–10512 (2016).
40. Néel, L. *Oeuvre Scientifique de Louis Néel*. (1978).
41. Givord, D. *Magnétisme des nanomatériaux*. (2006).
42. Shokrollahi, H. Structure, synthetic methods, magnetic properties and biomedical applications of ferrofluids. *Mater. Sci. Eng. C* **33**, 2476–2487 (2013).

43. Henley, S. J., Carey, J. D. & Silva, S. R. P. Metal nanoparticle production by pulsed laser nanostructuring of thin metal films. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 8080–8085 (2007).
44. D'Orléans, C. *et al.* Elongated Co nanoparticles induced by swift heavy ion irradiations. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **216**, 372–378 (2004).
45. Carvell, J., Ayieta, E., Johnson, M. & Cheng, R. Characterization of iron nanoparticles synthesized by high pressure sputtering. *Mater. Lett.* **63**, 715–717 (2009).
46. Nie, X., Jiang, J. C., Meletis, E. I., Tung, L. D. & Spinu, L. Synthesis, structure, and magnetic properties of ϵ -Co nanocrystalline thin films and annealing effects. *J. Appl. Phys.* **93**, 4750–4755 (2003).
47. Michel, B. *et al.* Printing meets lithography: soft approaches to high-resolution patterning. *J. Res. A Dev.* **45**, 697–719 (2001).
48. Stehr, N. Recent developments in stirred ball milling. *Int. J. Miner. Process.* **22**, 431–444 (1988).
49. Kwade, A. & Schwedes, J. Chapter 6 Wet Grinding in Stirred Media Mills. *Handb. Powder Technol.* **12**, 251–382 (2007).
50. Jeon, I. Y. *et al.* Large-scale production of edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets via ball milling and their use as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1386–1393 (2013).
51. Zhang, J. & Lan, C. Q. Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution. *Mater. Lett.* **62**, 1521–1524 (2008).
52. Aymard, L., Dumont, B. & Viau, G. Production of Co - Ni alloys by mechanical-alloying. *J. Alloys Compd.* **242**, 108–113 (1996).

53. Chen, S., Templeton, A. C. & Murray, R. W. Monolayer-protected cluster growth dynamics. *Langmuir* **16**, 3543–3548 (2000).
54. Lamer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
55. LaMer, V. K. Nucleation in Phase Transitions. *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1270–1277 (1952).
56. Thanh, N. T. K., Maclean, N. & Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **114**, 7610–7630 (2014).
57. Lai, F. S., Friedlander, S. K., Pich, J. & Hidy, G. M. The self-preserving particle size distribution for Brownian coagulation in the free-molecule regime. *J. Colloid Interface Sci.* **39**, 395–405 (1972).
58. Shah, P. S., Husain, S., Johnston, K. P. & Korgel, B. A. Nanocrystal arrested precipitation in supercritical carbon dioxide. *J. Phys. Chem. B* **105**, 9433–9440 (2001).
59. Kabalnov, A. S. & Shchukin, E. D. Ostwald ripening theory: applications to fluorocarbon emulsion stability. *Adv. Colloid Interface Sci.* **38**, 69–97 (1992).
60. Gentry, S. T., Kendra, S. F. & Bezpalko, M. W. Ostwald ripening in metallic nanoparticles: Stochastic kinetics. *J. Phys. Chem. C* **115**, 12736–12741 (2011).
61. Pileni, M. P. Reverse micelles as microreactors. *J. Phys. Chem.* **97**, 6961–6973 (1993).
62. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 801–802 (1994).
63. Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C. H., Henry, C. R. & Louis, C. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *J. Catal.* **222**, 357–367 (2004).

64. Fujita, T. *et al.* Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold. *Nat. Mater.* **11**, 775–780 (2012).
65. Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: Nanoparticle shape dependence and stability. *J. Phys. Chem. B* **109**, 12663–12676 (2005).
66. Fruchart, O. Nanomagnetism. 1–82 (2011).
67. Buschow, K. H. J. & de Boer, F. R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Physics of Magnetism and Magnetic Materials* (2003).
68. Ahmadi, T. S., Wang, Z. L., Green, T. C., Henglein, A. & El-sayed, M. A. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. **272**, 1924–1926 (1996).
69. Yu, Y. Y., Chang, S. S., Lee, C. L. & Wang, C. R. C. Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6661–6664 (1997).
70. Jin, R. *et al.* Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science (80-.).* **294**, 1901–1903 (2001).
71. Sun, S., Murray, C. B., Weller, D., Folks, L. & Moser, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science (80-.).* **287**, 1989–1992 (2000).
72. Marks, L. D. Experimental studies of small particle structures. *Reports Prog. Phys.* **57**, 603–649 (1994).
73. Xia, Y., Xia, X. & Peng, H. C. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7947–7966 (2015).

74. Tao, A. R., Habas, S. & Yang, P. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small* **4**, 310–325 (2008).
75. Petit, C. & Pileni, M. P. Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in Reverse Micelles and in Hydrocarbon Gels. *J. Phys. Chem.* **92**, 2282–2286 (1988).
76. Pileni, M. P. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nat. Mater.* **2**, 145–150 (2003).
77. Pileni, M. P. Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies. *Langmuir* **13**, 3266–3276 (1997).
78. Lisiecki, I. & Pileni, M. P. Synthesis of Copper Metallic Clusters Using Reverse Micelles as Microreactors. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3887–3896 (1993).
79. Petit, C. & Pileni, M. P. Nanosize cobalt boride particles: control of the size and properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **166**, 82–90 (1995).
80. Courty, A., Lisiecki, I. & Pileni, M. P. Vibration of self-organized silver nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **116**, 8074–8078 (2002).
81. Petit, C., Lixon, P. & Pileni, M. P. In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles. *J. Phys. Chem.* **97**, 12974–12983 (1993).
82. Wilcoxon, J. P., Williamson, R. L. & Baughman, R. Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles. *J. Chem. Phys.* **98**, 9933–9950 (1993).
83. Petit, C., Rusponi, S. & Brune, H. Magnetic properties of cobalt and cobalt–platinum nanocrystals investigated by magneto-optical Kerr effect. *J. Appl. Phys.* **95**, 4251–4260 (2004).
84. Brust, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Kiely, C. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1655–1656 (1995).

85. Heath, J. R., Knobler, C. M. & Leff, D. V. Pressure/Temperature Phase Diagrams and Superlattices of Organically Functionalized Metal Nanocrystal Monolayers: The Influence of Particle Size, Size Distribution, and Surface Passivant. *J. Phys. Chem. B* **101**, 189–197 (2002).
86. Korgel, B. A., Fullam, S., Connolly, S. & Fitzmaurice, D. Assembly and Self-Organization of Silver Nanocrystal Superlattices: Ordered “Soft Spheres”. *J. Phys. Chem. B* **102**, 8379–8388 (2002).
87. Kanninen, P., Johans, C., Merta, J. & Kontturi, K. Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **318**, 88–95 (2008).
88. Demortière, A., Launois, P., Goubet, N., Albouy, P. A. & Petit, C. Shape-controlled platinum nanocubes and their assembly into two-dimensional and three-dimensional superlattices. *J. Phys. Chem. B* **112**, 14583–14592 (2008).
89. Chen, S., Huang, K. & Stearns, J. A. Alkanethiolate-protected palladium nanoparticles. *Chem. Mater.* **12**, 540–547 (2000).
90. Veisz, B. & Király, Z. Size-selective synthesis of cubooctahedral palladium particles mediated by metallomicelles. *Langmuir* **19**, 4817–4824 (2003).
91. Demortière, A. & Petit, C. First synthesis by liquid-liquid phase transfer of magnetic Co xPt100-x nanoalloys. *Langmuir* **23**, 8575–8584 (2007).
92. Habas, S. E., Lee, H., Radmilovic, V., Somorjai, G. A. & Yang, P. Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. *Nat. Mater.* **6**, 692–697 (2007).
93. Sun, Y., Yin, Y., Mayers, B. T., Herricks, T. & Xia, Y. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). *Chem. Mater.* **14**, 4736–4745 (2002).

94. Sartori, K. *et al.* Increasing the size of Fe₃-δO₄ Nanoparticles by Performing a Multistep Seed-Mediated Growth Approach. *Cryst. Growth Des.* **20**, 1572–1582 (2020).
95. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chem. Commun.* 617–618 (2001) doi:10.1039/b100521i.
96. Murray, C. B., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
97. Sun, S. & Murray, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited). *J. Appl. Phys.* **85**, 4325–4330 (1999).
98. Murray, C. B., Sun, S., Doyle, H. & Betley, T. Monodisperse 3d Transition-Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices. *MRS Bull.* 985–991 (2001).
99. Puntès, V. F., Krishnan, K. M. & Alivisatos, A. P. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science (80-.)*. **291**, 2115–2117 (2001).
100. Puntès, V. F., Zanchet, D., Erdonmez, C. K. & Alivisatos, A. P. Synthesis of hcp-Co nanodisks. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12874–12880 (2002).
101. Cotin, G. *et al.* Evaluating the Critical Roles of Precursor Nature and Water Content When Tailoring Magnetic Nanoparticles for Specific Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 4306–4316 (2018).
102. Turkevich J., Stevenson, P. a Study of the Nucleation and Growth Processes I N the Synthesis of. *J. Homepage* **55**, (1951).

103. Frens, G. Particle size and sol stability in metal colloids. *Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift für Polym.* **250**, 736–741 (1972).
104. Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nat. Phys. Sci.* **241**, 20–22 (1973).
105. Kameche, F. *et al.* Role of the nanocrystallinity on the chemical ordering of CoxPt100-x nanocrystals synthesized by wet chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28162–28170 (2015).
106. Fievet, F., Lagier, J. P., Blin, B., Beaudoin, B. & Figlarz, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics* **32–33**, 198–205 (1989).
107. Chakroune, N., Viau, G., Ricolleau, C., Fiévet-Vincent, F. & Fiévet, F. Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process. *J. Mater. Chem.* **13**, 312–318 (2003).
108. Murray, C. B. *et al.* Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *J. Res. Dev.* **45**, 47–56 (2001).
109. Xiong, Y. *et al.* Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of Pd nanoparticles with uniform shape and size. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7332–7333 (2005).
110. Chen, J., Herricks, T., Geissler, M. & Xia, Y. Single-crystal nanowires of platinum can be synthesized by controlling the reaction rate of a polyol process. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10854–10855 (2004).
111. Herricks, T., Chen, J. & Xia, Y. Polyol synthesis of platinum nanoparticles: Control of morphology with sodium nitrate. *Nano Lett.* **4**, 2367–2371 (2004).
112. Soumare, Y. *et al.* Oriented magnetic nanowires with high coercivity. *J. Mater. Chem.*

- 18**, 5696–5702 (2008).
113. Amiens, C. *et al.* (p3-CO)₄(p2-CO)₂(PEt₃)₁₂. *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 11638–11639 (1993).
 114. Osuna, J. *et al.* Synthesis, characterization, and magnetic properties of cobalt nanoparticles from an organometallic precursor. *J. Phys. Chem.* **100**, 14571–14574 (1996).
 115. Zadoina, L. *et al.* In situ synthesis of cobalt nanoparticles in functionalized liquid crystalline polymers. *J. Mater. Chem.* **21**, 6988–6994 (2011).
 116. Haim, L. *et al.* Correlation between surface chemistry and magnetism in iron nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **3**, 4471–4481 (2021).
 117. Ely, T. O. *et al.* Synthesis of nickel nanoparticles. influence of aggregation induced by modification of poly(vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties. *Chem. Mater.* **11**, 526–529 (1999).
 118. Ely, T. O. *et al.* Nanoscale Bimetallic Co_xPt_{1-x} Particles Dispersed in Poly(vinylpyrrolidone): Synthesis from Organometallic Precursors and Characterization. *J. Phys. Chem. B* **104**, 695–702 (2000).
 119. Zitoun, D. *et al.* Magnetic enhancement in nanoscale CoRh particles. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 372031–372034 (2002).
 120. Mourdikoudis, S., Pallares, R. M. & Thanh, N. T. K. Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale* **10**, 12871–12934 (2018).
 121. Holder, C. F. & Schaak, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* **13**, 7359–7365 (2019).

122. Friedrich, W., Knipping, P. & Laue, M. Sitzungsberichte der Math. Phys. Klasse (Kgl.). *Bayer. Akad. der Wissenschaften* 303–322 (1912).
123. Thomas, J. M. The birth of X-ray crystallography. *Nature* **491**, 186–187 (2012).
124. Li, R., Li, Z., Dong, Z. & Khor, K. A. A review of transmission electron microscopy of quasicrystals—How are atoms arranged? *Crystals* **6**, 1–16 (2016).
125. Nguyen, T.-T. Synthèse et contrôle de la taille de nanocristaux de silicium par plasma froid. Application dans les domaine de l’optoélectronique et de la nanoélectronique. (2010).
126. Reimer, L. & Kohl, H. Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis. *Springer*.
127. José-Yacamán, M., Marín-Almazo, M. & Ascencio, J. A. High resolution TEM studies on palladium nanoparticles. *J. Mol. Catal. A Chem.* **173**, 61–74 (2001).
128. Akita, T., Kohyama, M. & Haruta, M. Electron microscopy study of gold nanoparticles deposited on transition metal oxides. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1773–1782 (2013).
129. Allabashi, R., Stach, W., De La Escosura-Muñiz, A., Liste-Calleja, L. & Merkoçi, A. ICP-MS: A powerful technique for quantitative determination of gold nanoparticles without previous dissolving. *J. Nanoparticle Res.* **11**, 2003–2011 (2009).
130. Rades, S. *et al.* High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles. *RSC Adv.* **4**, 49577–49587 (2014).
131. Han, L. *et al.* Interrogation of bimetallic particle oxidation in three dimensions at the nanoscale. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).
132. Siegbahn, K. Electron spectroscopy for atoms, molecules and condensed matter - an

- overview. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **36**, 113–129 (1985).
133. Hertz, H. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung. *Ann. der Phys. und Chemie* **267**, 983–1000 (1887).
 134. Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **17**, 132–148 (1905).
 135. Meziane, L. Nanomatériaux mono et bimétalliques à forte anisotropie magnétique. (2016).
 136. Perton, F. *et al.* Iron Stearate Structures: An Original Tool for Nanoparticles Design. *Inorg. Chem.* **60**, 12445–12456 (2021).
 137. Marton, L. EM of Biological Objects, 1976.pdf. *Nature* (1934).
 138. Escudero, C. & Salmeron, M. From solid-vacuum to solid-gas and solid-liquid interfaces: In situ studies of structure and dynamics under relevant conditions. *Surf. Sci.* **607**, 2–9 (2013).
 139. Bianconi, A. *et al.* X-ray absorption near edge structure (XANES) determination of calcium sites of troponin C and parvalbumin. *J. Mol. Biol.* **165**, 125–138 (1983).
 140. Williamson, M. J., Tromp, R. M., Vereecken, P. M., Hull, R. & Ross, F. M. Dynamic microscopy of nanoscale cluster growth at the solid-liquid interface. *Nat. Mater.* **2**, 532–536 (2003).
 141. Yuk, J. M. *et al.* High-resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells. *Science* (80-.). **335**, 61–64 (2012).
 142. De Clercq, A. *et al.* Growth of Pt-Pd nanoparticles studied in situ by HRTEM in a liquid cell. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2126–2130 (2014).

143. Zhang, X. F. & Kamino, T. Imaging Gas-Solid Interactions in an Atomic Resolution Environmental TEM. *Micros. Today* 16–18 (2006).
144. Guinier, A. & Fournet, G. *Small-angle scattering of X-rays*. (John Wiley & Sons, Inc., 1955).
145. Turkevich, J. & Hubbell, H. H. Low Angle X-Ray Diffraction of Colloidal Gold and Carbon Black. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1–7 (1951).
146. Li, T., Senesi, A. J. & Lee, B. Small Angle X-ray Scattering for Nanoparticle Research. *Chem. Rev.* **116**, 11128–11180 (2016).
147. Zhang, F. *et al.* Glassy carbon as an absolute intensity calibration standard for small-angle scattering. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **41**, 1151–1158 (2010).
148. Orthaber, D., Bergmann, A. & Glatter, O. SAXS experiments on absolute scale with Kratky systems using water as a secondary standard. *J. Appl. Crystallogr.* **33**, 218–225 (2000).
149. Fan, W., Ogura, M., Sankar, G. & Okubo, T. In situ small-angle and wide-angle X-ray scattering investigation on nucleation and crystal growth of nanosized zeolite A. *Chem. Mater.* **19**, 1906–1917 (2007).
150. Salzemann, C. *et al.* Platinum and platinum based nanoalloys synthesized by wet chemistry. *Faraday Discuss.* **181**, 19–36 (2015).
151. Meziane, L. *et al.* Hcp cobalt nanocrystals with high magnetic anisotropy prepared by easy one-pot synthesis. *Nanoscale* **8**, 18640–18645 (2016).
152. Vivien, A. Complexes de cobalt (I) : synthèse raisonnée de nanocristaux mono- ou bimétalliques et applications catalytiques. (2018).
153. Vivien, A. *et al.* Role of Oleylamine Revisited: An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals. *Chem. Mater.* **31**, 960–968 (2019).

Chapitre 2 : Synthèse de nanocristaux métalliques par dismutation : optimisation et stabilité

Sommaire

Chapitre 2 : Synthèse de nanocristaux métalliques par dismutation : optimisation et stabilité 77

1. Introduction	79
2. État de l'art des synthèses de nanocristaux de cobalt.....	81
2.1 Synthèse chimique des nanoparticules de cobalt.....	81
2.2 Synthèse monotope de nanocristaux de cobalt ferromagnétique.....	82
2.2.1 Protocole de synthèse	82
2.2.2 Mécanisme de synthèse : dismutation.....	86
3. Diminution de la quantité d'oleylamine	88
4. Étude du vieillissement et de l'oxydation et des nanoparticules de cobalt	91
4.1 Introduction	91
4.2 Vieillissement de nanoparticules en solution	93
4.2.1 Vieillissement des nanoparticules de cobalt dans l'oleylamine pure.	93
4.2.2 Vieillissement de nanoparticules de cobalt dans un mélange de solvant.....	97
4.3 Étude de l'oxydation de nanoparticules métalliques et de leurs propriétés magnétiques	102
5. Synthèse durable de nanoparticules de cobalt.....	108
5.1 Synthèse durable.....	108
5.2 Caractérisation structurale des nanoparticules de cobalt.....	113
5.3 Propriétés magnétiques.....	118
5.4 Propriétés Catalytique.....	121
6. Extension de la synthèse à d'autres métaux : le nickel	124

6.1 Synthèse de nanoparticules de nickel.....	124
6.2 Étude du vieillissement de nanoparticules de nickel.....	127
6.2.1 Étude du vieillissement de nanoparticules de nickel dans l'oleylamine pure.	127
6.2.2 Vieillissement des nanoparticules de nickel ratio dans un mélange tétradécane / oleylamine	130
7. Conclusion.....	132
Références	135

1. Introduction

Dans le contexte actuel de la transition énergétique aux enjeux sociaux, économiques, environnementaux et politique forts, le développement de nouveaux catalyseurs efficaces et peu chers demeure primordial. Idéalement, de tels catalyseurs doivent présenter une activité et une sélectivité élevées, être stables chimiquement et structurellement, tout en étant disponibles à faible coût.¹ À cet effet, considérer des catalyseurs à base de métaux de transition tels que le Cobalt, Nickel et Fer permettrait d'aller plus loin en s'affranchissant des métaux platinoïdes dont les ressources sont limitées et leurs coûts élevés. Récemment, il a été montré par des chercheurs du CEA que le cobalt pouvait constituer une solution prometteuse pour la réaction de production d'hydrogène.² Par ailleurs, des NPs de cobalt ont montré une activité catalytique remarquable notamment pour produire des hydrocarbures à partir de gaz de synthèse (CO et H₂) par les réactions Fischer-Tropsch.³ Ce procédé constitue une alternative permettant de réduire la part du pétrole dans le bouquet énergétique.⁴

Au-delà de ses propriétés catalytiques le cobalt est avant tout un matériau ferromagnétique: Le cobalt massif cristallise sous deux formes allotropiques dont les propriétés magnétiques diffèrent fortement.⁵ La phase cubique, obtenue à haute température est caractérisée par trois axes faciles d'aimantation (diagonales du cube) alors que la phase hexagonale, thermodynamiquement stable à la température ambiante pour le matériau massif, présente une anisotropie uniaxiale. Cette structure lui confère une forte énergie d'anisotropie magnéto-cristalline permettant de les envisager dans des applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique ou de la spintronique.⁶⁻⁸ À l'échelle nanométrique, les nanoparticules de cobalt peuvent cristalliser selon trois structures différentes : la structure cubique à faces centrées (cfc), la structure hexagonale compacte (hc) et une structure cubique ϵ , non compacte, qui consiste en une phase iso-structurale du manganèse,⁹ de faible anisotropie magnétique (Fig. 1).

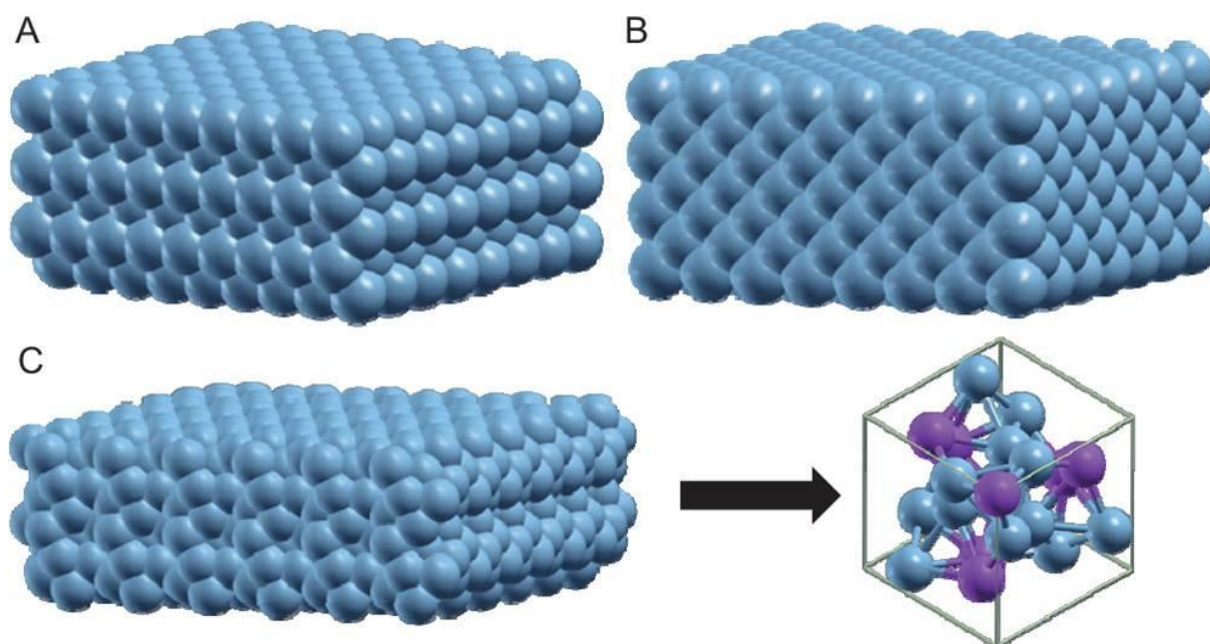


Figure 1 : Représentation schématique des différentes structures cristalline du cobalt, hexagonale compacte (A), cubique face centrée (B) et epsilon (C).⁹

Les synthèses chimiques de nanoparticules de cobalt conduisent souvent aux structures cubiques bien qu'elles soient thermodynamiquement défavorisées à température ambiante, cela résulte probablement d'un effet de taille. La transition vers la phase magnétiquement dure (hc) nécessite alors des traitements thermiques pour induire une recristallisation.

Comme je l'ai montré dans le premier chapitre et rappelé ci-dessus, le contrôle des propriétés physico-chimique des nanoparticules de cobalt nécessite, en amont de l'application, de contrôler leur taille, leur forme ainsi que leur cristallinité, cette dernière étant cruciale pour les propriétés magnétiques dans le cas du cobalt. L'élaboration raisonnée des nanoparticules de cobalt ferromagnétiques selon des procédés doux, adaptés aux enjeux énergétiques actuels constitue par ailleurs un point particulièrement crucial.

Dans ce chapitre je présenterai un état de l'art succinct des synthèses de cobalt observées dans la littérature puis les résultats obtenus précédemment au laboratoire lors des thèses de Lynda Meziane et Anthony Vivien sur la synthèse monotope de nanocristaux de cobalt ferromagnétiques à température ambiante. Je développerai ensuite le travail que j'ai effectué afin d'améliorer la synthèse de ces objets magnétiques en particulier pour aller vers des procédés de synthèses efficaces à la température ambiante.

2. État de l'art des synthèses de nanocristaux de cobalt

2.1 Synthèse chimique des nanoparticules de cobalt

Il existe de nombreuses synthèses dans la littérature permettant d'obtenir des NPs de cobalt à partir de la réduction de sels ou de précurseurs organométalliques en phase liquide (Fig. 2). Ces synthèses proposent un large choix de NPs allant de la sphère jusqu'aux nanofils en passant par des disques¹⁰ ou des bâtons.¹¹ Toutefois chacune d'entre elles peuvent présenter des inconvénients. Ainsi les synthèses en micelle inverse, à température ambiante, ne permettent pas d'obtenir des particules bien cristallisées et ferromagnétique à température ambiante.¹² Les synthèses par micelle inverse présentent également l'inconvénient de ne pas avoir de sélectivité pour la structure cristalline : la coexistence de particules magnétiques de structure différente peut altérer les propriétés magnétiques d'ensemble comme par exemple l'abaissement de la température de blocage ou la diminution du champ coercitif.¹³ Les synthèses polyol requièrent quant à elles de hautes températures ainsi que l'utilisation de métaux couteux tels que le ruthénium et l'iridium comme germe.¹⁴ Lors de la dégradation thermique, un mélange de phases cristallines est obtenu associé à des sous-produits de réaction tel qu'un dégagement important de monoxyde de carbone, toxique.¹⁵ La méthode développée par Chaudret et al. utilise des conditions dures avec la présence d'une atmosphère fortement réductrice (3 bars d'hydrogène) et des temps parfois long^{11,16} (jusqu'à 48h) qui n'en font pas une voie de chimie verte, de plus le précurseur utilisé est complexe à synthétiser. Il était donc nécessaire de développer une nouvelle synthèse qui soit à la fois simple, rapide, propre et peu coûteuse en énergie. C'est ce qui a été réalisé par L. Meziane et al en 2016.^{17,18}

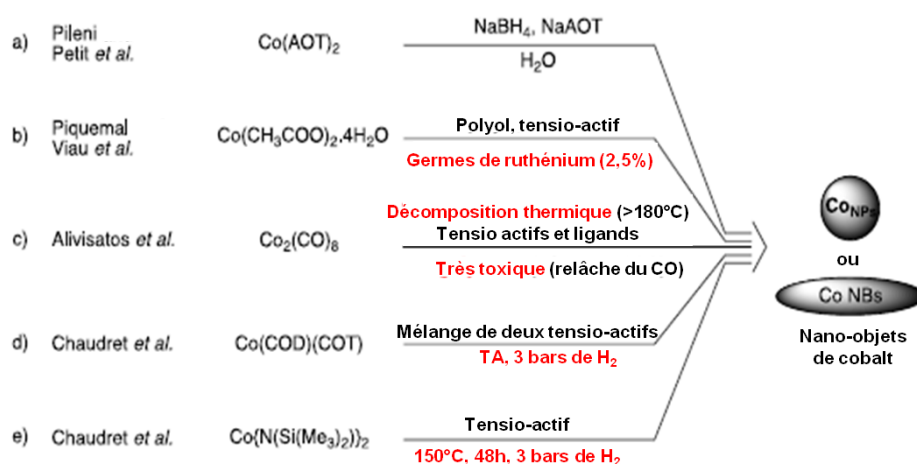
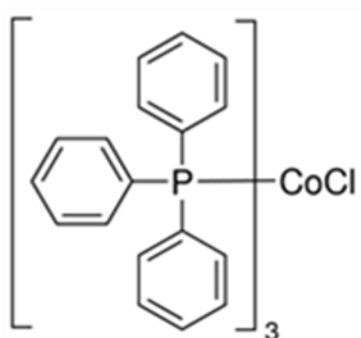


Figure 2 : Différentes synthèses de nano-objets de cobalt.¹⁹

2.2 Synthèse monotope de nanocristaux de cobalt ferromagnétique

2.2.1 Protocole de synthèse

Dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire MONARIS et L'IPCM une nouvelle stratégie a été établie. Il était suggéré qu'en partant d'un complexe de cobalt simple (facile d'accès) de degré d'oxydation 1 (et non 2 comme les sels de cobalt) l'utilisation de réducteurs plus doux, donc moins polluants et moins dangereux d'utilisation pourrait alors fonctionner. Une synthèse décrite par Sun et al. en 2014²⁰ montre que l'oleylamine (OAm, C₁₈H₃₇N) est utilisée à la fois comme un solvant, un réducteur et un tensio-actif. Ainsi Sun montre que l'OAm en présence de précurseur métallique M(acac)₂ (avec M = Fe, , Ni, Cu, Zn) et de chauffage va réduire ces précurseurs et former et aider la croissance des NPs. Dans le cas du cobalt Sun décrit la formation de quelques nanoparticules mais en quantité très faible au vu des images MET fournies en SI. Ainsi en partant d'un précurseur de cobalt de degré d'oxydation plus faible nous pouvions imaginer une réduction bien plus efficace par l'OAm. C'est ce qui a été réalisé par L. Meziane et al en 2016.^{17,18} La synthèse développée par L. Meziane et al. fait intervenir uniquement deux produits à savoir l'OAm et le [CoClPPh₃]₃, chlorotris(triphenylphosphine)cobalt(I) (Fig. 3.).



[Co^(I)Cl(PPh₃)₃]



Oleylamine

Figure 3 : Représentation du [CoClPPh₃]₃ et de l'oleylamine.

Les précurseurs organométalliques, avec des ligands comme des phosphines et des halogènes ont montré leur capacité à se décomposer facilement pour permettre la formation de

NPs, de taille contrôlée et de faible dispersité.²¹⁻²³ En particulier, le précurseur $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, synthétisé pour la première fois en 1969 par Aresta et al,²⁴ présente des propriétés catalytiques dans la réaction d'oligomérisation des alcynes et de réduction de carbonyle.²⁵ Par ailleurs, il a comme avantage d'être peu coûteux et facile à synthétiser (une journée, comprenant les lavages et le séchage) avec un bon rendement (73%) et en grande quantité (plusieurs grammes). Ce précurseur est toutefois sensible à l'air et a besoin d'être stocké sous atmosphère inerte. Notre étude s'inscrit dans une collaboration forte avec l'équipe MACO de l'IPCM (Dr. Marc Petit, Dr. Alexandre Sodreau, Dr. Anthony Vivien) qui possède une expertise dans la synthèse organométallique et la catalyse (activation de liaison C-H, cycloaddition [2+2+2]) et qui synthétise les précurseurs métalliques, en l'occurrence celui de cobalt. Cela permet notamment, comparé à des réactifs commerciaux, de réduire les coûts, contrôler la pureté et d'avoir un stock en continu. Le protocole expérimental est donné dans la partie expérimentale (c.f partie expérimentale, partie 1.2.1).

Le deuxième composant de cette synthèse monotope est l'oleylamine, un solvant couramment utilisé dans la synthèse de NPs.^{26,27} Les synthèses par réduction de sel organométallique et métallique se font généralement à haute température, ce qui nécessite un solvant avec une température d'ébullition élevée, ce qui est le cas de l'OAm (350°C). Ce solvant peut présenter de nombreux avantages par les trois rôles qu'il peut jouer dans la synthèse. En plus du rôle de solvant, la fonction amine lui confère des aptitudes à stabiliser les nanocristaux. Enfin, même en absence de réducteur fort dans le milieu, il peut jouer le rôle de réducteur doux qui permet ainsi d'éviter la sur-réduction dans certaines réactions chimiques en contrôlant la cinétique de réduction. Ceci influence par ailleurs la croissance par génération maîtrisée de monomères en solution. L'OAm présente aussi d'autres avantages comme des faibles coûts et sa disponibilité auprès des industriels comparé à d'autres chaînes alkylamines. Pour ces nombreuses raisons il a été très tôt utilisé dans les synthèses de NPs.²⁸

Le protocole de synthèse des NPs de cobalt est très simple. Le précurseur de cobalt est solubilisé dans l'oleylamine. La synthèse s'effectue sous atmosphère inerte (boîte-à-gants, azote). Le mélange est chauffé à une température de 190°C selon une rampe en température de 5°C/min (Fig. 4). Au bout d'une heure de chauffage, le mélange réactionnel est retiré du bain chauffant et laissé une nuit pour refroidir. Après lavage à l'éthanol et redispersion dans le toluène, des nanocristaux sphériques de cobalt de 9,2 nm sont obtenus avec une polydispersité

de 10% (Fig. 5). Tant la diffraction électronique sur un ensemble de nanoparticules déposées sur une grille de cuivre que les transformées de Fourier calculées sur les images MET – haute résolution montrent des réflexions caractéristiques d’une structure cristalline de type hc, peu commune pour des synthèses à ces températures (190°C). Il est important de noter, que l’ensemble des synthèses chimiques de NPs sphériques de cobalt conduisent toujours soit à des particules cfc soit à un mélange de phases cfc et ϵ , ce qui fait de cette synthèse un cas à part.

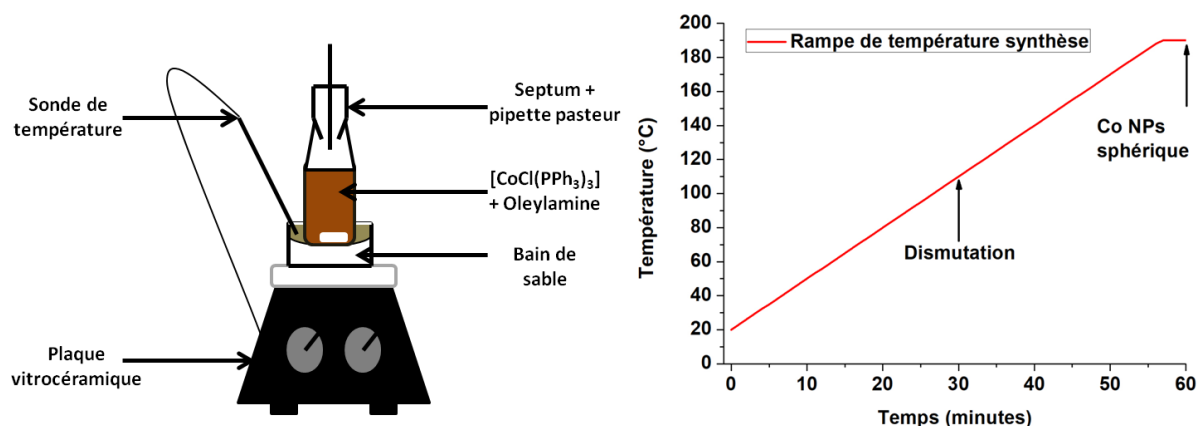


Figure 4 : Schéma de la synthèse des nanosphères de cobalt.

Cette structure cristalline uniaxiale, est par ailleurs confirmée par les propriétés magnétiques de ces nanocristaux en considérant des mesures globales de l’échantillon. En effet, tant les courbes d’aimantation en fonction de la température (ZFC/FC) que celles en fonction du champ appliqué (cycles d’hystérèses) confirment le caractère ferromagnétique, à température ambiante.

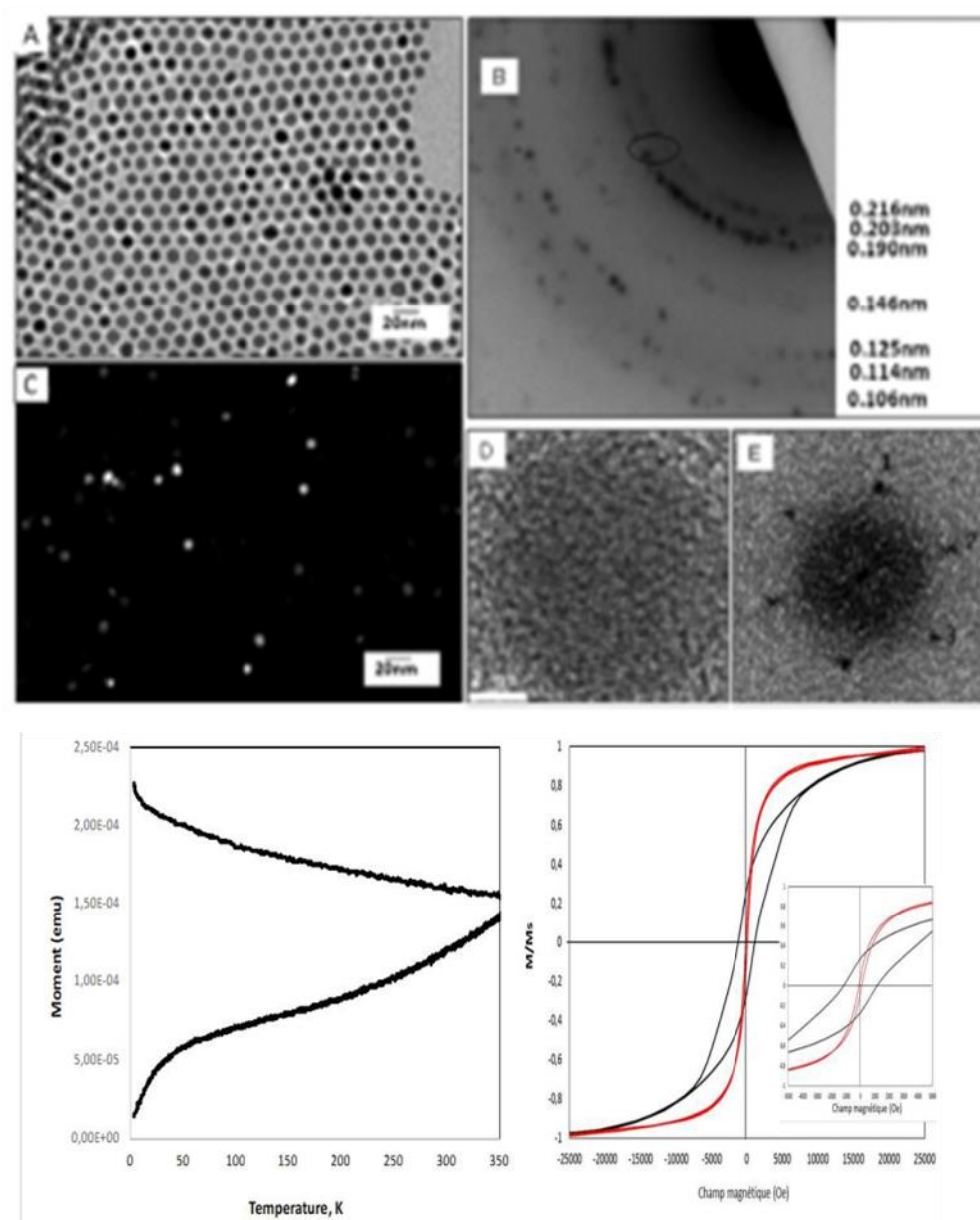


Figure 5 : Image MET des nanosphères de cobalt (A) Diffraction électronique des NPs (B) Image à champ sombre correspondant aux réflexions des plans (002) et (101) (C) Image MET-HR (D) Diffraction électronique MET-HR (E). Mesures des propriétés magnétiques des nanosphères de cobalt ZFC/FC et cycles d'hystérèses à 3K et 300K.

C'est la première fois dans la littérature qu'il était possible d'obtenir, en une seule étape, dans des conditions expérimentales simples (deux réactifs seulement) des nanocristaux sphérique de cobalt de structure hexagonale compacte et présentant un caractère ferromagnétique à température ambiante. Ce résultat remarquable nous a amenés à nous interroger sur les mécanismes réactionnels intervenant dans la réaction et permettant un tel contrôle. En particulier, le rôle de réducteur que joue l'oleylamine est encore obscur dans la

littérature, certains citent le rôle de la double liaison d'autres de la fonction amine comme source d'électrons. Autant de questions auxquelles nous nous sommes intéressés.

2.2.2 Mécanisme de synthèse : dismutation

La réflexion sur le mécanisme réactionnel amorcée en fin de thèse de Lynda Meziane a été poursuivie lors de la thèse d'Anthony Vivien^{29,30} (2015-2018 IPCM/MONARIS) avec un important support théorique en collaboration avec le LCT dans le cadre du projet Labex MiChem SMALLNANO. Un mécanisme en deux étapes a été proposé qui permet d'expliquer la formation de nanocristaux de cobalt bien calibrés. Dans une première étape, la dismutation du complexe métallo-organique conduit à la formation de monomères de Co(0) et de Co(II) dans l'oleylamine (Fig. 6). Lorsque la concentration en monomères atteint la concentration critique, l'étape de nucléation intervient par la formation de germes métalliques stables qui vont alors croître. L'oleylamine va jouer un rôle dans la stabilisation des objets et dans le contrôle de la croissance. Ainsi, la formation des nanosphères de cobalt serait dirigée par un mécanisme de dismutation et non de réduction chimique par l'oleylamine.

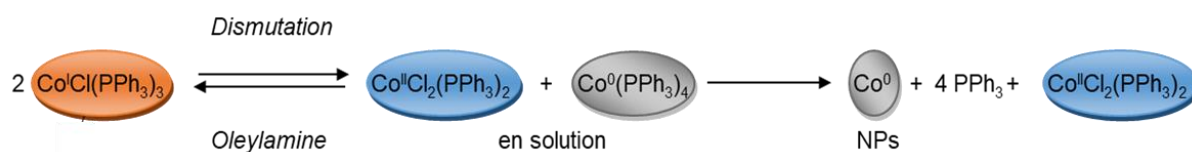


Figure 6 : Mécanisme proposé pour la dismutation du complexe de $\text{CoCl(PPh}_3)_3$.³⁰

Si le phénomène de dismutation est bien connu, il est nouveau dans le cas du cobalt pour la synthèse de NPs. Néanmoins il a déjà été observé dès 2013 dans le cadre du cuivre à partir de CuBr^{31-33} mais aussi dans le cadre de l'or.³⁴ Lors de la première étape le complexe de cobalt (I) dismute en cobalt (II) et cobalt (0) en solution dans l'OAm (Fig. 6). Ensuite le $[\text{Co(PPh}_3)_4]$ n'étant pas stable il va directement précipiter et former des nuclei de cobalt (0) qui vont ensuite croître en solution selon le modèle de LaMer. Les NPs sont stabilisées par l'OAm, qui joue le rôle d'agent passivant. En effet celui-ci empêchera toute coalescence par gêne stérique grâce à ses longues chaînes alkyles. Comme on peut le voir, la faible polydispersité en taille permet d'obtenir facilement des auto-organisations 2D et 3D. La dismutation des complexes de type $[\text{CoX(PPh}_3)_3]$ a été rapportée en même temps que la synthèse de ceux-ci par Aresta et al.²⁴ Le mécanisme inverse de médiamutation a été rapporté par Klein et al en 1975.³⁵

Concernant ce mécanisme de dismutation en présence d'OAm, des calculs de DFT ont été réalisés lors de la thèse d'A. Vivien par le Pr. Hélène Gérard et le Dr. Maya Guillemont (LCT). Il a pu être montré que cette réaction est thermodynamiquement défavorable ($\Delta E_{\text{dis}} = 22,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) mais solubilisée dans l'OAm, il y a un échange rapide entre les ligands phosphines (PPh_3) et amines (OAm) du complexe de cobalt (I). L'enthalpie de la réaction de dismutation diminuait alors fortement ($\Delta E_{\text{dis}} = 2,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$).³⁰ Ici pour simplifier le modèle de ligands PPh_3 a été associé à PH_3 et $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ à NH_3 (Fig. 7).

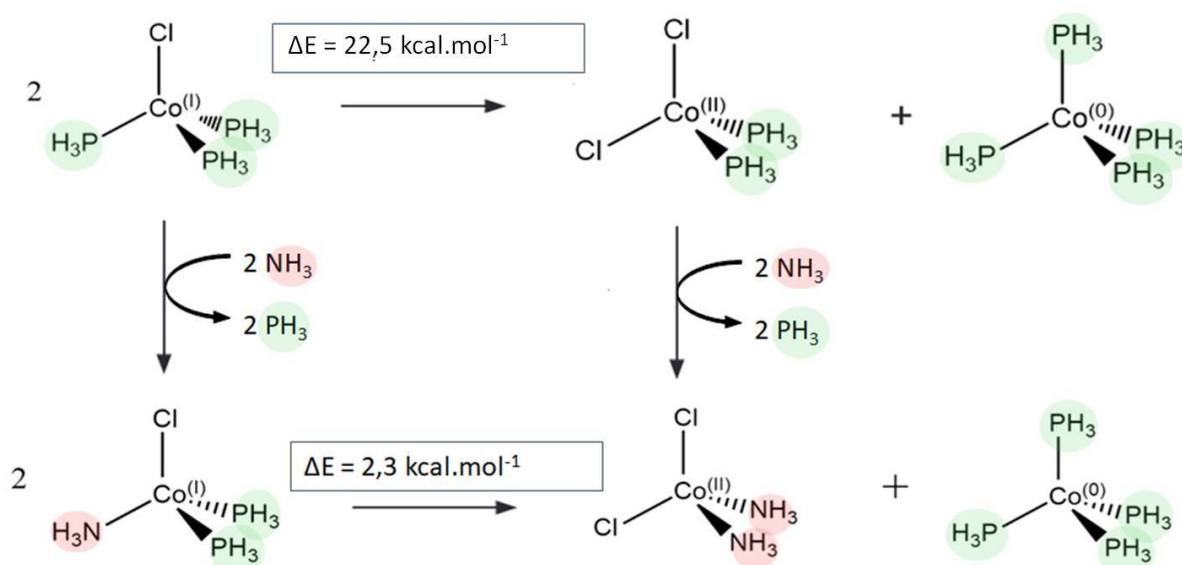
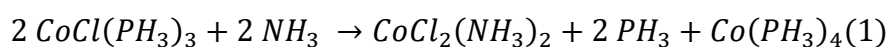


Figure 7: Calcul DFT sur la dismutation d'un cobalt lors d'un échange de ligand (PH_3 et NH_3) ou non.

Cette barrière d'énergie peut alors être facilement atteinte grâce à l'énergie thermique apportée par le chauffage. Cela concorde avec la partie expérimentale où un surnageant violet est observé après synthèse caractéristique d'un cobalt (II) complexé par l'OAM alors qu'il est normalement bleu en absence d'OAm. Ce changement de couleur prouve donc la formation de complexes par échange de ligand entre les phosphines et l'OAm sur le centre métallique de $\text{Co}(\text{I})$. Ces calculs ont montré que seulement deux équivalents (2 eq.) d'OAm étaient nécessaires pour favoriser le mécanisme de dismutation (équation 1).



L'OAm ne joue donc pas le rôle de réducteur dans cette réaction mais il favorise la dismutation en plus de stabiliser les NPs. La réaction de dismutation est de plus favorisée du

fait que le complexe $Co(PH_3)_4$ n'est pas stable ce qui déplace encore plus l'équilibre de la réaction vers la droite. C'est à partir de ce constat que nous avons essayé d'optimiser cette synthèse avec comme objectif de diminuer la quantité d'OAm.

En effet, même si cette synthèse par voie de dismutation montre beaucoup d'avantages du fait de sa simplicité et de sa capacité à produire des nanoparticules (NPs) très bien contrôlées en taille et en forme, la présence en large excès d'oleylamine peut constituer une limitation, en particulier pour caractériser correctement les particules (contamination du microscope en MET et MET – haute résolution).

Pour toutes nos synthèses nous utiliserons de l'OAm avec un degré de pureté allant de 70-98% qui dans un premier temps ne posait pas de problème. Nous avons ensuite observé que la reproductibilité dépendait fortement du lot d'OAm acheté et de sa conservation et qu'il était nécessaire de distiller l'OAm et de la placer sous tamis moléculaire. En effet l'OAm montre ses limites tant au niveau de sa pureté (présence d'amine à chaîne courtes) que du ratio cis/trans (double liaison entre le huitième et neuvième carbone) qui peut varier selon le fournisseur mais aussi selon le lot comme l'a montré Baranov et al.³⁶ Nous avons donc cherché à diminuer au maximum cette quantité d'oleylamine en la substituant par d'autres solvants. Par ailleurs, nous avons étudié les limites de cette synthèse en regardant le vieillissement des NPs au cours du temps et le comportement des nanoparticules face à l'oxydation.

3. Diminution de la quantité d'oleylamine

En fin de thèse, afin de réduire drastiquement la quantité d'OAm, A. Vivien a considéré comme co-solvant un alcane à fort point d'ébullition : le tétradécane ($C_{14}H_{30}$, point d'ébullition $253^\circ C$), peu coûteux et moins visqueux. Une synthèse avec un ratio 9:1 a alors été effectuée (9 mL de tétradécane et 1 mL d'OAm), donnant lieu à des sphères légèrement plus grosses 9-10 nm et une polydispersité similaire (10 %) (Fig. 8.A). La diminution de la quantité d'OAm au profit du tétradécane, favorise la diffusion des monomères tout en les stabilisant (c.f partie expérimentale, partie 1.2.2). La croissance est donc favorisée ce qui conduit à des particules plus grosses. Les nanoparticules présentent les mêmes propriétés structurales et cristallines (forme, polydispersité, structure hexagonale compacte) que pour la

synthèse dans l'OAm pure. Lors de cette synthèse, le millilitre d'OAm utilisé correspond à 12 équivalents par rapport au complexe $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Étant donné que deux équivalents sont nécessaires au minimum pour favoriser la dismutation, nous avons essayé de diminuer la quantité d'OAm jusqu'à un ratio 9,5:0,5 soit 6 équivalents (Fig. 8-B).

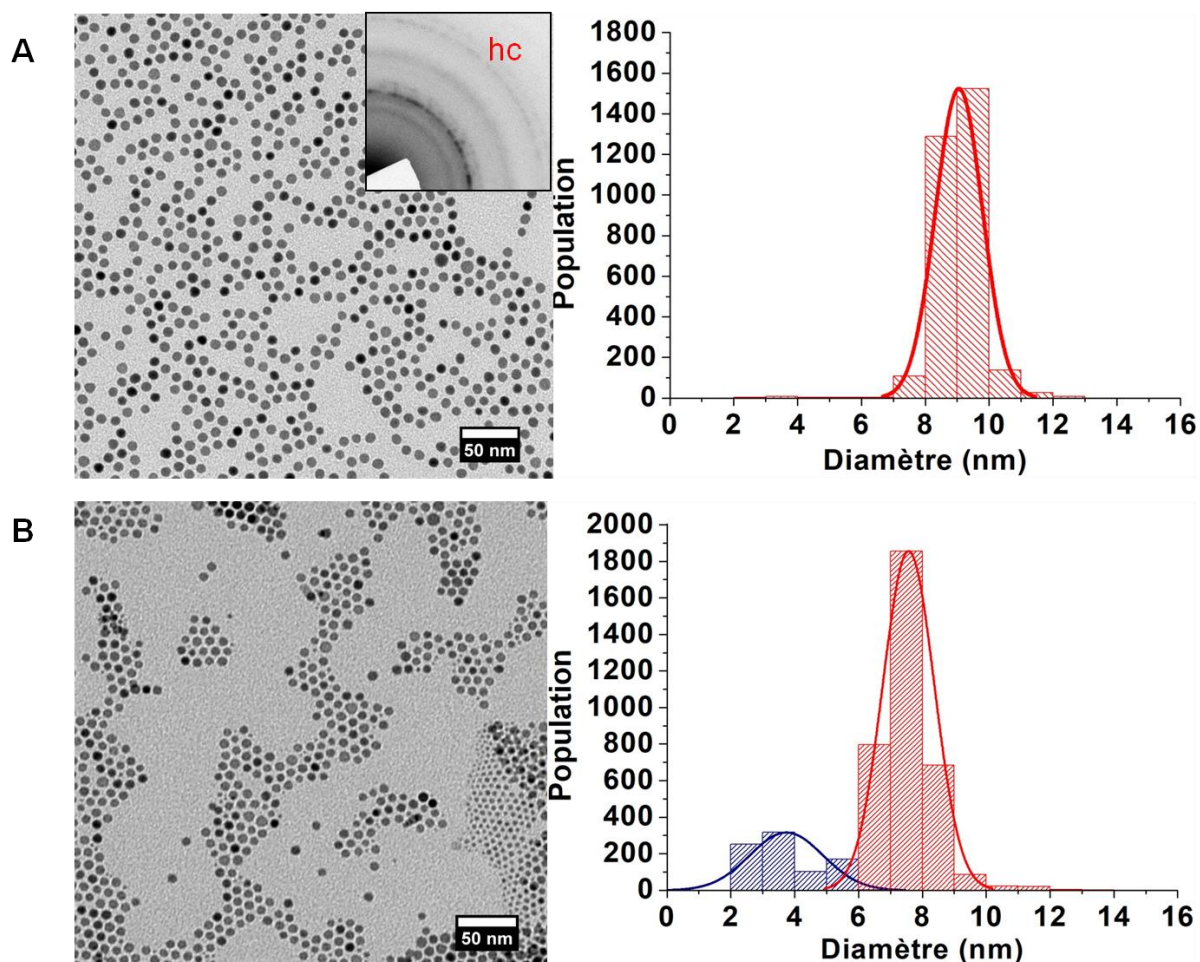


Figure 8 : Images MET et distribution des NPs de cobalt avec un ratio 9:1 (A) et 9,5:0,5 (B)

Le premier constat est l'apparition d'une seconde population, constituée de petites particules d'environ 3 nm de diamètre. Les plus grosses particules ont une taille moyenne de 7,6 nm, légèrement plus petite que celle obtenue avec un ratio 9:1 (9,1 nm). Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'OAm n'est pas présente en quantité suffisante pour stabiliser suffisamment les particules pendant leur croissance. Toutefois on ne peut pas exclure un problème lié à la pureté de l'OAm car cette synthèse a été réalisée avec de l'OAm 70% et donc en présence de nombreuses petites chaînes aminées qui ne favorisent pas la stabilisation des NPs. Sachant que 2 équivalents sont déjà utilisés dans l'échange de ligand avec le $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. En prenant en compte la pureté de l'OAm (à 70%, perte de 2 équivalents), il

ne reste que très peu d'OAm (environ 2 équivalents) pour pouvoir stabiliser les particules et nous arrivons donc à la limite de cette synthèse.

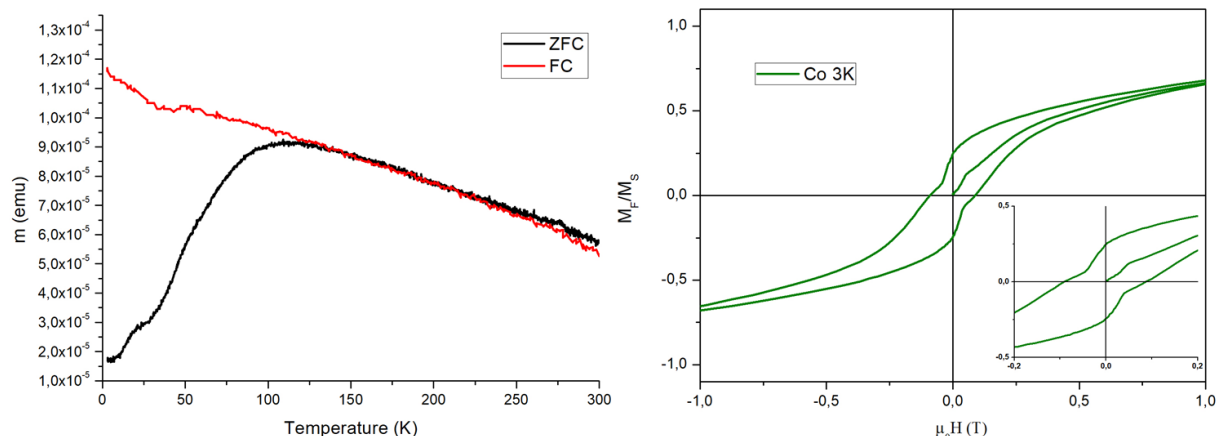


Figure 9 : Courbe ZFC-FC et cycle d'hystérèse à 3K pour des NPs de cobalt avec un ratio 9,5:0,5.

Cette diminution de la taille moyenne des particules et l'apparition de la double population sont confirmées par les mesures magnétiques. En effet, la température de blocage est de 110K sur la courbe ZFC-FC (Fig. 9) alors que le diamètre critique pour des NPs de cobalt hc est de 8 nm ($T_B > 300$ K).¹⁸ Cela confirme que le diamètre moyen dans l'échantillon, tenant compte des deux populations, est inférieur à ce diamètre. Ainsi elles se trouvent dans un état superparamagnétique au-dessus de 110K. Le léger épaulement au début de la courbe ZFC peut être dû à la deuxième population ou à une oxydation des particules (des plus petites notamment) car peu protégées par la faible quantité d'OAm. Sur le cycle d'hystérèse à 3K, on peut voir une déformation du cycle d'hystérèse avec un effet « taille de guêpe » qui est caractéristique d'une distribution d'anisotropie magnétique bimodale.

La diminution de l'OAm à 6 eq. n'est donc pas concluante même s'il suffit seulement de 2 eq. d'OAm pour favoriser la dismutation, car il faut suffisamment d'OAm pour pouvoir stabiliser les particules pendant leur phase de croissance. Nous nous contenterons donc pour la suite de ces études de travailler avec un ratio 9:1 (alcane/OAm) qui représente un bon compromis. On voit par cette étude que l'OAm a bien un triple rôle dans notre synthèse : il sert de solvant à haut point d'ébullition, il permet de favoriser la dismutation (mais il n'agit pas en tant que réducteur, contrairement à ce qui est souvent rapporté dans la littérature) mais aussi celui essentiel de stabiliser les NPs.

4. Étude du vieillissement et de l'oxydation et des nanoparticules de cobalt

4.1 Introduction

Nous avons vu dans le premier chapitre, l'intérêt des NPs dans de nombreux domaines applicatifs. Pour arriver à ces applications et la production à l'échelle industrielle, ces particules font face à de nombreux problèmes. La complexité de les produire à grandes échelles en industrie (scale-up) quand elles sont produites en petite quantité en laboratoire notamment.^{37,38} Il y a également la toxicité de celles-ci car jusqu'ici très peu d'études ont été menées et cela peut poser problème si elles sont inhalées quotidiennement ou utilisées pour des applications médicales ou biologiques.^{39,40} Un dernier point est aussi leur « cycle de vie » qui est l'étude de leur vieillissement, en particulier lors de possibles oxydations au cours du temps, ce qui est le cas pour des métaux très facilement oxydables comme le cobalt ou le nickel.^{41,42} Ce « cycle de vie » est déjà très étudié en catalyse où il est important de savoir combien de fois les particules peuvent effectuer le cycle catalytique sans perdre en efficacité. Les études par microscopie permettent en particulier d'observer les évolutions morphologiques (taille et forme) qui peuvent affecter les propriétés catalytiques au cours du temps.⁴³

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés au vieillissement des nanoparticules de cobalt quand elles sont conservées dans un solvant. Pour cela nous allons synthétiser des NPs de cobalt dans l'OAm pure et dans un mélange tétradécane : OAm dans un ratio 9:1. Nous avons étudié au cours du temps, par microscopie électronique et par mesures magnétiques, l'évolution des paramètres structuraux (taille, forme, cristallinité) mais aussi des propriétés magnétiques (température de blocage, cycle d'hystérèse). Dans une deuxième partie nous avons étudié l'oxydation des nanoparticules afin d'étudier à la fois leur stabilité à l'air mais aussi les propriétés magnétiques qui résultent de la formation d'une couche d'oxyde. En effet, le cobalt peut former trois oxydes de stœchiométries différentes : le $\text{Co}^{\text{(III)}}\text{O}$, le $\text{Co}^{\text{(III)}}_2\text{O}_3$ et un oxyde mixte le $\text{Co}^{\text{(II, III)}}_3\text{O}_4$ (CoO , Co_2O_3), tous trois de structure cubique. Parmi ces espèces, le CoO est particulièrement intéressant car il a des propriétés anti-ferromagnétiques. Or des études ont montré que dans le cas de système cœur métallique de cobalt recouvert d'une couche d'oxyde CoO , (Co@CoO) des interactions

d'échange (Exchange Bias, échange d'anisotropie) sont observées. Ce phénomène magnétique correspond à l'interaction d'échange entre la couche ferromagnétique (FM, du cœur métallique) et la couche antiferromagnétique (AF, ici l'oxyde de cobalt formé).^{44,45} Cela conduit à une anisotropie magnétocristalline plus importante qui se caractérise sur le cycle d'hystérèse par une augmentation importante du champ coercitif d'une part et le décalage du cycle vers les champs négatifs d'autre part. Ces modifications s'expliquent par l'alignement des spins AF avec les spins FM à l'interface des deux couches qui se produit lors du refroidissement de l'échantillon sous un champ magnétique appliqué. Ces systèmes peuvent se révéler très utiles pour certaines applications comme le stockage à haute densité magnétique.

Au laboratoire, des travaux préliminaires effectués par S. Costanzo et M. Avila Gutierrez ont montré que nos NPs de cobalt-hc (ratio 9:1) entourés d'une couche d'oxyde CoO présentaient des interactions d'échanges marquées (Fig. 10) contrairement aux NPs de cobalt-cfc entourés du même oxyde.^{46,47}

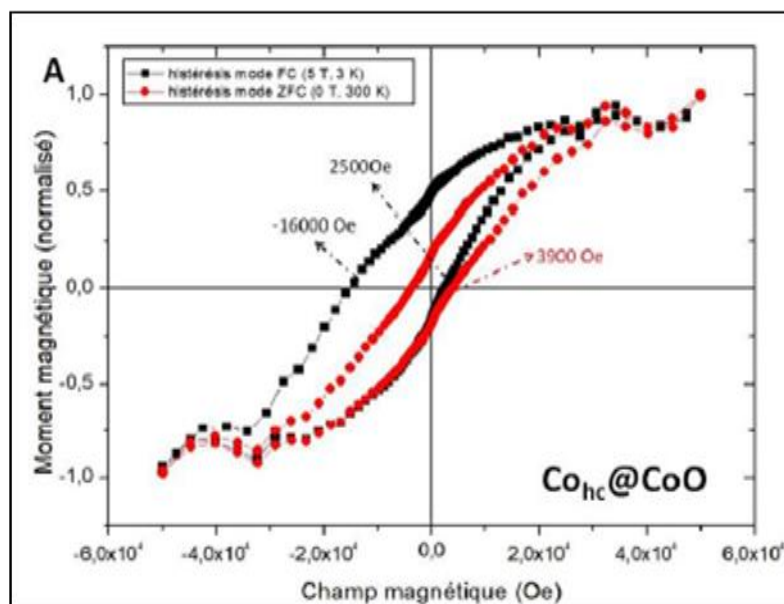


Figure 10 : Cycles d'hystérèses montrant un comportement d'échange bias dans le cadre de NPs de cobalt hc oxydés.⁴⁶

Ces mesures ont été obtenues lors de la thèse de M. Avila Gutierrez sur des NPs de 6,5 nm de diamètre qui ne correspondent pas à celles habituellement synthétisées dans un ratio

9:1 (8-9 nm). Nous allons donc refaire ces mesures afin d'apporter d'autres analyses en microscopie conventionnelle et haute résolution (MET-HR).

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du stage de Cléa Chesneau (M1 Chimie) que j'ai supervisé.

4.2 Vieillissement de nanoparticules en solution

Nous avons effectué une étude comparative du vieillissement de NPs de cobalt synthétisées dans l'OAm pur et avec un ratio 9:1. Après synthèse, les différentes NPs sont laissées dans un tube fermé, stocké en boîte-à-gants sous atmosphère d'azote. Le vieillissement est alors étudié au cours du temps en réalisant différents prélèvements de la solution : le jour même (T_0), 2 jours (T_1), 1 semaine (T_2), 2 semaines (T_3), 4 semaines (T_4) et 8 semaines (T_5). Pour cela nous avons regardé et caractérisé les évolutions structurales (taille et forme) par microscopie électronique et les propriétés magnétiques par mesure sur VSM au cours du temps.⁴⁸

4.2.1 Vieillissement des nanoparticules de cobalt dans l'oleylamine pure.

Nous allons commencer par décrire les résultats pour les NPs de cobalt solubilisées dans l'oleylamine pure. Les NPs formées sont sphériques et aucune évolution morphologique n'est observée au cours du temps. Le jour même de la synthèse (Fig. 11.A), les NPs avaient un diamètre moyen de 7,6 nm avec une polydispersité de 11%. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment dans les travaux de recherche de Meziane et al.^{17,18} et Vivien et al.^{29,30} Après deux jours (Fig. 11.B), on observe une diminution du diamètre des NPs de 7,6 à 6,7 nm. Cette différence de taille pourrait ne pas être significative compte-tenu des incertitudes (barres d'erreurs) dues à la polydispersité mais aussi celles liées aux mesures (résolutions). Toutefois cela s'accompagne d'une forte augmentation de la polydispersité de 11% à 17%. Comme nous le verrons plus tard dans le chapitre 3, ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'un sous-produit de la réaction, l'ammonium chloré de l'OAm (OAm.HCl) qui est un agent dissolvant dans cette synthèse et dégrade les NPs⁴⁹ générant ainsi la formation de petites particules. Par la suite et jusqu'à deux semaines de vieillissement le diamètre reste ainsi constant (Fig. 11.C et 11.D) entre 6,8 et 6,9 nm pour une polydispersités évoluant entre 14 et 16%. Cette stabilité des NPs peut

s'expliquer d'une part par la consommation de tout l'ammonium chloré produit lors de la réaction et/ou par la stabilisation des NPs par l'OAm qui les protègent de la dégradation. Cependant après un mois de vieillissement (Fig. 11.E), on observe une forte augmentation de la polydispersité (20%). Enfin après deux mois de vieillissement (Fig. 11.F) de manière surprenante, le diamètre moyen remonte (7,1 nm, 19%). Cela s'explique par l'observation de particules oxydées (zoom Fig. 11.F). En effet, la coquille d'oxyde dont le paramètre de maille est plus grand que celui du métal, contribue à une expansion du diamètre global des particules. Cette oxydation peut paraître surprenante, mais elle est très lente et résulte probablement de la présence de contaminant en boîte-à-gants ou dans l'azote de pailleuse que nous utilisons (eau, air). Par ailleurs on ne peut pas exclure une désorption partielle de l'OAm de la surface au cours du temps.

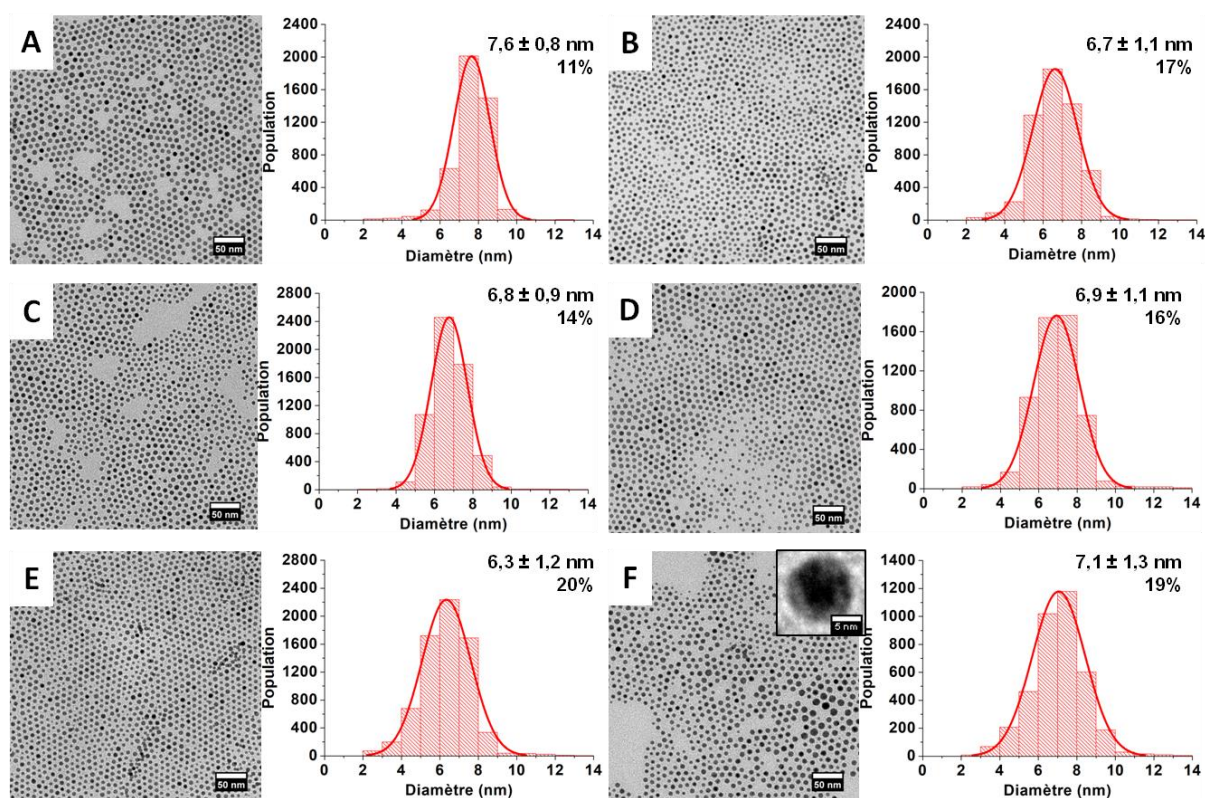


Figure 11 : Images MET et histogrammes de tailles des NPs de cobalt synthétisé dans l'OAm pure à différents temps de vieillissement : jour même (A), 2 jours (B), 1 semaine (C), 2 semaines (D), 1 mois (E) et 2 mois (F)

Lorsqu'on met les résultats en perspective on peut voir l'évolution globale dans le temps du diamètre moyen et de la polydispersité (Fig. 12). Cela permet de se rendre compte plus facilement du vieillissement des NPs. On peut remarquer que le diamètre des particules

ne varie pas globalement en prenant compte des incertitudes. Toutefois la polydispersité semble augmenter dans le temps et l'apparition d'oxyde au bout de 2 mois montre une dégradation. Il est important de préciser que la microscopie électronique dont les images sont réalisées sur un ensemble de NPs déposé sur une grille peut présenter des résultats partiels. En effet, par exemple dans le cas de populations bimodales, des effets de ségrégation liés au drainage du solvant par le papier filtre lors du dépôt ne peuvent être exclus. Cela aurait pour effet de minimiser la proportion de petites particules par rapport aux grosses. Ainsi, il s'avère nécessaire de considérer une mesure globale de la synthèse en complément des observations de microscopie. Il en est ainsi des mesures magnétiques réalisées sur les solutions de NPs constituant une mesure globale (macroscopiques) des propriétés.

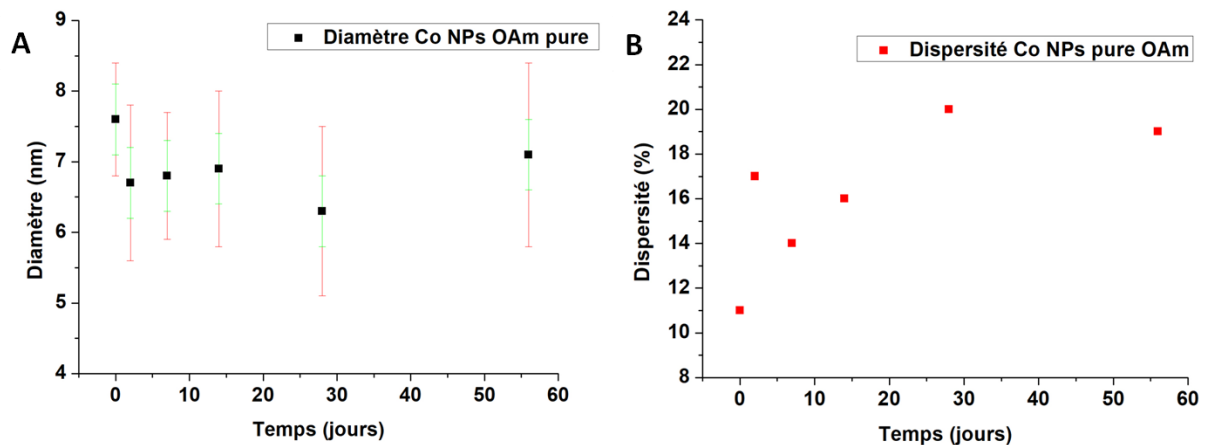
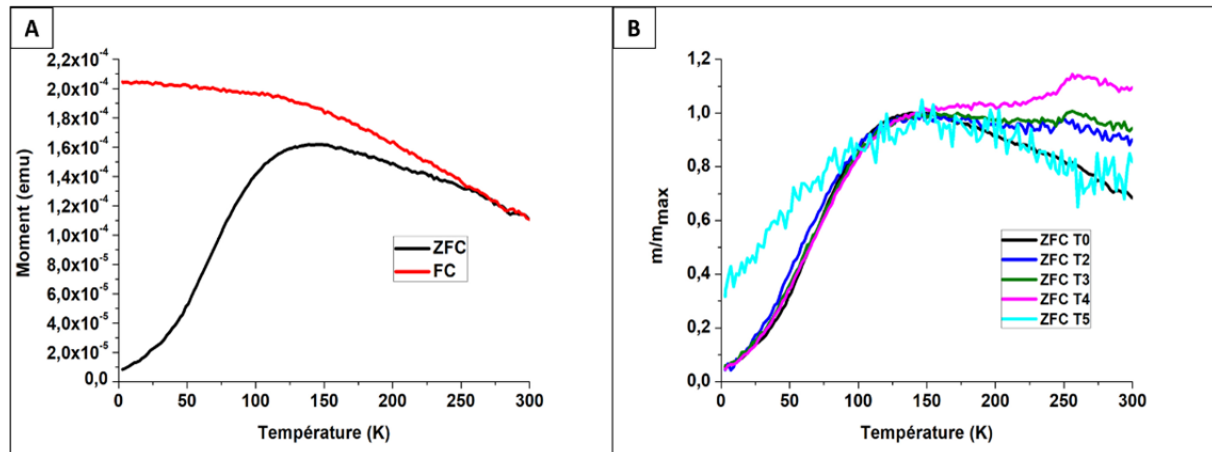


Figure 12 : Evolution du diamètre, barre d'erreur en verte (résolution), barre d'erreur en rouge (polydispersité) (A) et de la polydispersité (B) des NPs de cobalt synthétisées dans l'OAm pure au cours du temps.

Nous avons donc caractérisé les propriétés magnétiques de ces NPs au cours du temps à l'aide d'un VSM. La température de blocage mesurée, de 143K est similaire (Fig. 13) pour chaque temps de vieillissement sauf à deux jours où les courbes n'ont pas été prises en compte (probablement dû à une erreur expérimentale). La valeur de T_B est celle attendue pour des particules hc de 7 nm de diamètre. Tous les graphes en dehors de celui à deux jours montrent donc un comportement superparamagnétique des NPs de cobalt à température ambiante. La largeur du pic de la ZFC permet d'avoir une indication sur la distribution de taille de l'échantillon de NPs (plus exactement sur la distribution d'anisotropie, qui dépend de la taille principalement la forme étant inchangée). Plus le pic est large, plus les NPs sont polydisperses. Cela est également confirmé par l'évolution de la température d'irréversibilité

qui augmente avec le temps de vieillissement (Table Fig. 13) Il y a également un épaulement à 250K pour T₂, T₃ et T₄ qui pourrait correspondre au blocage des plus grosses particules. Ceci concorde avec les résultats MET qui montraient une polydispersité de plus en plus élevée avec le temps de vieillissement.

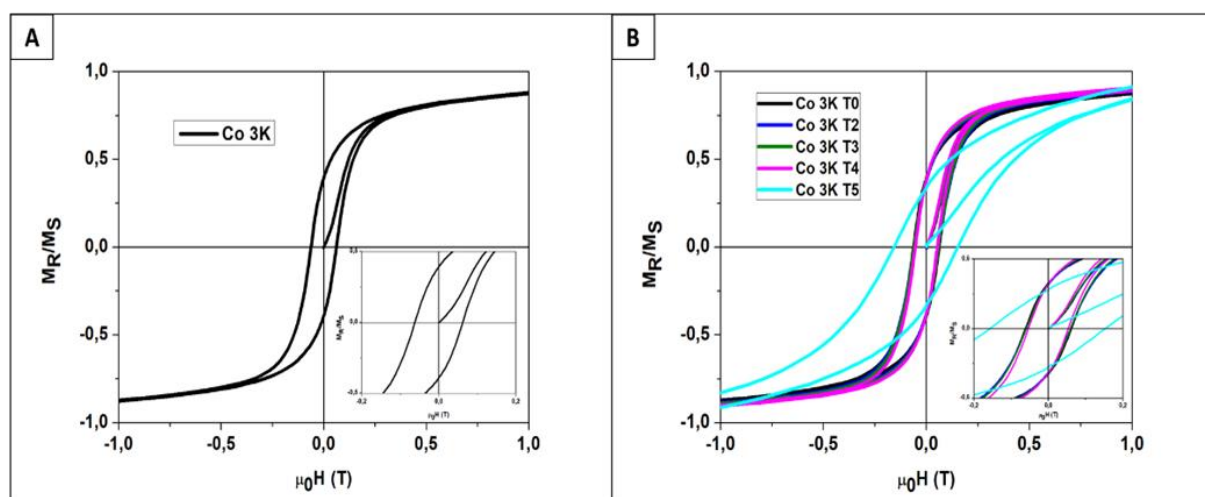


Jours	Jour même (T ₀)	1 semaine (T ₂)	2 semaines (T ₃)	1 mois (T ₄)	2 mois (T ₅)
T _B (K)	143	128	143	143	146
T _{irr} (K)	272	230	234	300	300

Figure 13 : Courbe ZFC-FC pour des NPs de cobalt synthétisées dans l'OAm pure, le jour même de la synthèse (A) et superposition des courbes ZFC au cours du temps (B). Tableau indiquant les températures de blocage et d'irréversibilité au cours du temps.

Les mesures de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour les différents échantillons présentent des cycles d'hystérèses (Fig. 14) ce qui rend compte d'un caractère ferromagnétique de ces particules à 3K. Par ailleurs, les cycles sont très similaires pour les temps de vieillissement de 0 à 1 mois pour lesquels l'aimantation à saturation est atteinte pour un champ magnétique de 1T, indiquant que les états de surface des NPs sont stables. Cela confirmerait donc les résultats obtenues par MET selon lesquels un faible changement de taille avait été observé. De même, les valeurs de champ coercitif et d'aimantation rémanente (M_R) sont très proches. Le champ coercitif mesuré se trouve aux alentours de 0,06T ce qui est plus grand que les valeurs obtenues par Meziane et al. (0,03T) mais cette différence n'est pas significative. De plus, l'aimantation rémanente réduite (M_r/M_s) est d'environ 0,4 ce qui est très proche de la valeur théorique de 0,5 pour une structure hexagonale. Cela montre là encore

que les états de surface des NPs sont peu modifiés au cours du temps. Concernant les NPs vieilles deux mois (T_5), elles présentent un comportement particulier qui se traduit par une forte augmentation du champ coercitif et une approche à saturation beaucoup plus lente. Cela conforte également la présence d'une couche d'oxyde observée en MET. Comme je l'ai évoqué dans mon introduction, cette couche d'oxyde peut avoir un effet considérable sur les propriétés magnétiques.^{46,47}



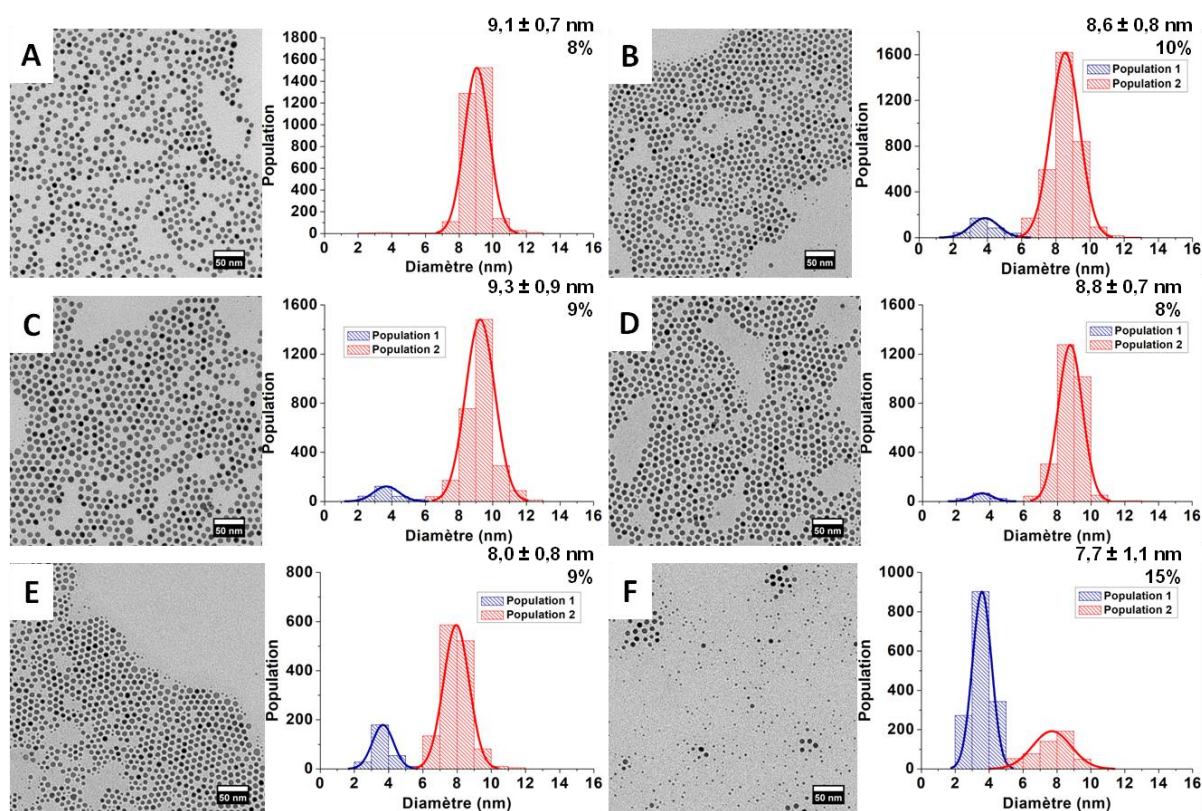
Jours	Jour même (T_0)	1 semaine (T_2)	2 semaines (T_3)	1 mois (T_4)	2 mois (T_5)
H_c (Oe)	600	600	590	538	1526
M_R/M_S	0,39	0,38	0,39	0,38	0,33

Figure 14 : Cycles d'hystérèse des NPs de cobalt synthétisées dans l'OAm pure mesuré à 3K, le jour même de la synthèse (A) et superposition des cycles pour chaque temps de vieillissement (B). Tableau récapitulatif des valeurs du champ coercitif et de l'aimantation rémanente.

4.2.2 Vieillissement de nanoparticules de cobalt dans un mélange de solvant

Nous avons ensuite étudié le vieillissement des NPs synthétisées dans un mélange tétradécane/OAm (ratio 9 :1). Les NPs synthétisées et analysées le jour même ont un diamètre de 9,1 nm et une polydispersité de 9% (Fig. 15.A) ce qui est en accord avec les résultats présentés en début de chapitre et ceux obtenus par A. Vivien.²⁸ Jusqu'à deux semaines après la synthèse (Fig. 15.B, C et D) le diamètre moyen reste constant avec respectivement des tailles moyennes à 8,6 nm à deux jours, 9,3 nm à une semaine et 8,8 nm à deux semaines et

des polydispersités similaires (10%, 9% et 8%). Ces variations restent dans l'intervalle d'erreur. En revanche, on observe sur les images MET une seconde population de petites particules. La présence de cette deuxième population indique une forte dégradation des NPs même si le diamètre moyen des plus grosses NPs est stable dans le temps. Cette deuxième population peut être due à la faible quantité d'OAm insuffisante pour protéger durablement les NPs. Aux temps longs (1 et 2 mois) le diamètre moyen des grosses particules diminue jusqu'à 7,7 nm avec une dispersité de 15 % (2 mois). Parallèlement la proportion de la population des petites particules augmente fortement, ce qui peut être observé sur le cliché MET (Fig. 15.F) et qui est confirmé par l'épaule très marqué à 150K (Fig. 16.B) sur la mesure ZFC/FC. On ne peut pas encore expliquer l'origine de la formation de cette population mais il s'agit probablement d'un phénomène de dissolution des grosses NPs soit par l'agent dissolvant OAm.HCl ou alors la désorption des amines en surface des NPs.



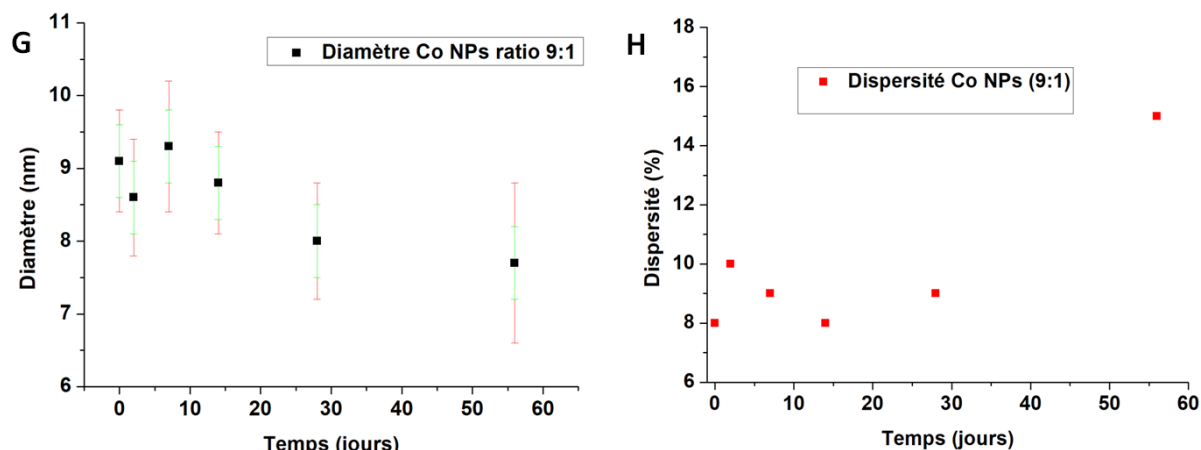
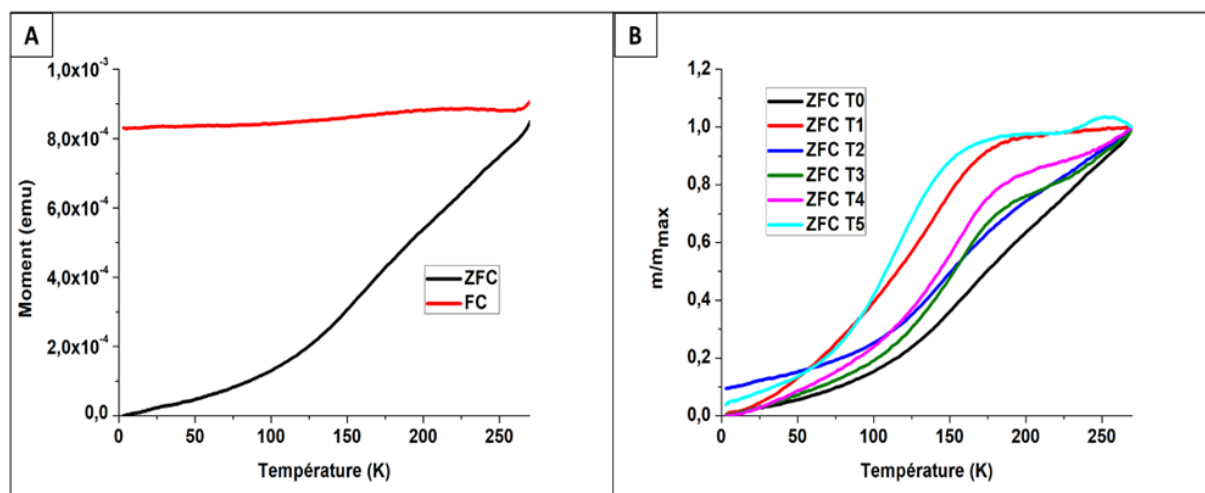


Figure 15: Images MET et histogrammes de tailles des NPs de cobalt synthétisé dans un ratio 9:1 à différents temps de vieillissement : jour même (A), 2 jours (B), 1 semaine (C), 2 semaines (D), 1 mois (E) et 2 mois (F). Evolution du diamètre, barre d'erreur en verte (résolution), barre d'erreur en rouge (polydispersité) (G) et de la polydispersité (H) des NPs de cobalt synthétisées dans un ratio 9:1 au cours du temps

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés magnétiques des nanoparticules au cours de cette évolution. Les courbes ZFC-FC ont été mesurées seulement jusqu'à 270K car à 275K nous observons un décrochage à la fois pour la ZFC et la FC qui est dû au changement d'état du tétradécane à cette température (solide vers liquide). C'est pour cette raison que sur tous les graphes, nous n'observons pas la rencontre des deux courbes ZFC et FC qui a lieu au-dessus de 275K (Fig. 16).

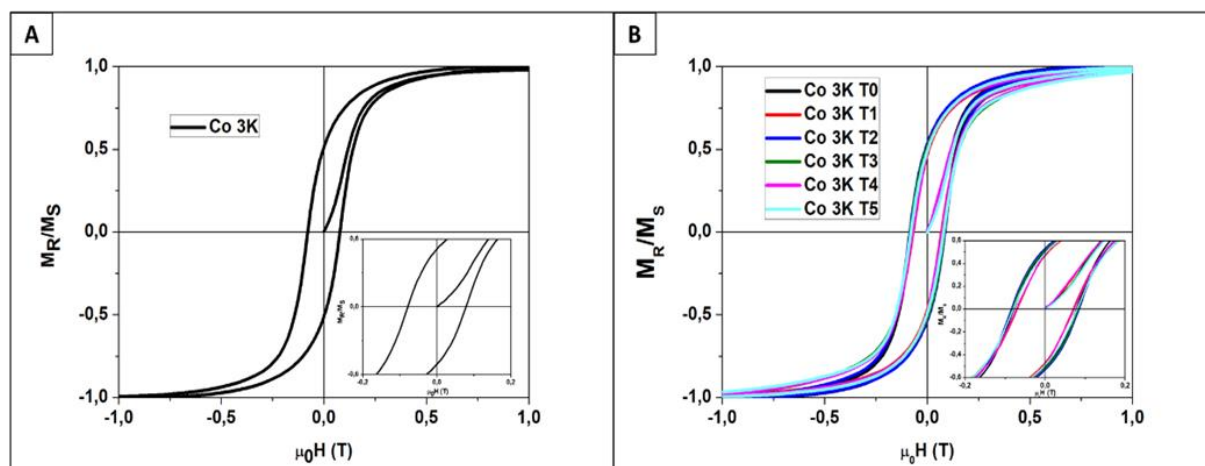
Sur tous les graphes nous n'observons pas de température de blocage pour les grosses particules (sauf pour T_5 où $T_B \approx 254K$) indiquant un comportement ferromagnétique à température ambiante des NPs de cobalt. Toutefois on observe un épaulement dès T_2 à environ 178K qui est dû à la seconde population de petites particules. Cela est cohérent à la fois avec l'augmentation de taille des NPs par rapport à la synthèse dans l'oleylamine pure mais aussi par rapport au diamètre critique des NPs de cobalt h_c qui est de l'ordre de 8 nm¹⁸.



Jours	Jour même (T_0)	2 jours (T_1)	1 semaine (T_2)	2 semaines (T_3)	1 mois (T_4)	2 mois (T_5)
T_B (K)	> 275	> 275	> 275	> 275	> 275	254
T_{irr} (K)	> 275	> 275	> 275	> 275	> 275	254

Figure 16 : Courbe ZFC-FC pour des NPs de cobalt synthétisées dans un ratio 9:1, le jour même de la synthèse (A) et superposition des courbes ZFC au cours du temps (B). Tableau indiquant les températures de blocage et d'irréversibilité au cours du temps.

Nous avons également tracé, les cycles d'hystérèses (Fig. 17). On observe un cycle ouvert pour chaque temps de vieillissement avec une aimantation à saturation atteinte pour un champ magnétique de 1T comme dans le cas du cobalt dans l'OAm. Le champ coercitif dans le cas de cette synthèse est de 0,08T plus important que pour la synthèse pure OAm (0,06T), ce qui est également le cas de l'aimantation rémanente qui a une valeur de 0,5 (0,4 dans le cas du pure OAm) et concorde parfaitement à la valeur théorique pour une structure hc (0,5). Cela montre de nouveau que les états de surface sont peu dégradés et que l'anisotropie reste uniaxiale. Toutefois il est étonnant de ne pas voir un rétrécissement des courbes au niveau du champ nul (« taille de guêpe ») comme c'était le cas pour la synthèse au ratio 9,5:0,5. Ce rétrécissement est présent mais beaucoup moins important que dans le ratio 9,5:0,5.



3 K	Jour même (T0)	2 jours (T1)	1 semaine (T2)	2 semaines (T3)	1 mois (T4)	2 mois (T5)
H_c (Oe)	800	710	830	852	720	798
M_R/M_S	0,51	0,47	0,52	0,52	0,49	0,49

Figure 17 : Cycle d'hystérèse des NPs de cobalt synthétisées dans un ratio 9:1 mesuré à 3K, le jour même de la synthèse (A) et superposition des cycles pour chaque temps de vieillissement (B). Tableau récapitulatif des valeurs du champ coercitif et de l'aimantation rémanente.

L'étude du vieillissement a permis de montrer la stabilité dans le temps des NPs de cobalt jusqu'à un mois puis une forte dégradation au bout de deux mois. Nous faisons l'hypothèse que la dégradation peut être due soit par la présence d'OAm.HCl, soit par la désorption de l'amine ou encore à la présence de traces d'eau ou d'air dans l'environnement de la boîte-à-gants. L'OAm est donc un bon solvant en plus d'être un agent passivant et de promouvoir la réaction de dismutation mais il possède de nombreux inconvénients pour conserver les particules et la reproductibilité des synthèses est très dépendante de sa pureté et du ratio cis/trans comme évoqué. Il est donc essentiel afin d'avoir une synthèse plus durable et pour des applications en catalyse et magnétisme de remplacer l'OAm par un autre solvant ou d'en limiter l'usage. Nous verrons cela dans la partie 5 de ce chapitre.

Nous avons pu voir que le cobalt s'oxydait au bout de deux mois de vieillissement dans la synthèse d'OAm pure. En effet le cobalt est un élément sensible à l'oxydation, il est

donc nécessaire d'étudier l'évolution de la couche d'oxyde formée au cours du temps et de regarder les propriétés magnétiques. Ce sera l'objet de l'étude suivante.

4.3 Étude de l'oxydation de nanoparticules métalliques et de leurs propriétés magnétiques

Des études précédentes au laboratoire MONARIS,^{46,47} ont montré que la présence d'une couche d'oxyde (CoO) pouvait modifier profondément les propriétés magnétiques des NPs de cobalt.^{46,47} L'objectif de cette partie est de synthétiser des NPs de cobalt et de les oxyder intentionnellement afin d'observer par MET l'évolution de la couche d'oxyde formée au cours du temps puis d'étudier l'évolution des propriétés magnétiques par VSM. Pour cela nous utiliserons la synthèse du cobalt en ratio 9:1. Ces résultats ont été obtenus en fin de thèse lors d'un stage de M1 que j'ai supervisé et qui s'est déroulé en période de confinement. Il s'agit de résultats préliminaires qui mettent en évidence l'intérêt des systèmes cœur@coquille mais qu'il faudra reprendre dans la suite de l'étude.

Pour oxyder les particules, nous utiliserons la méthode mise au point par le Dr. Mario Avila Gutierrez⁴⁶ (Fig. 18). Une fois les NPs de cobalt synthétisées, la solution est laissée dans un tube fermé par un septum et entouré de parafilm afin d'éviter l'introduction d'air extérieure-. L'oxydation étant réalisée en dehors de la boîte-à-gants, il est nécessaire que la solution de NPs soit protégée de façon hermétique par rapport à l'air afin d'éviter une oxydation non contrôlée. La méthode d'oxydation est la suivante :

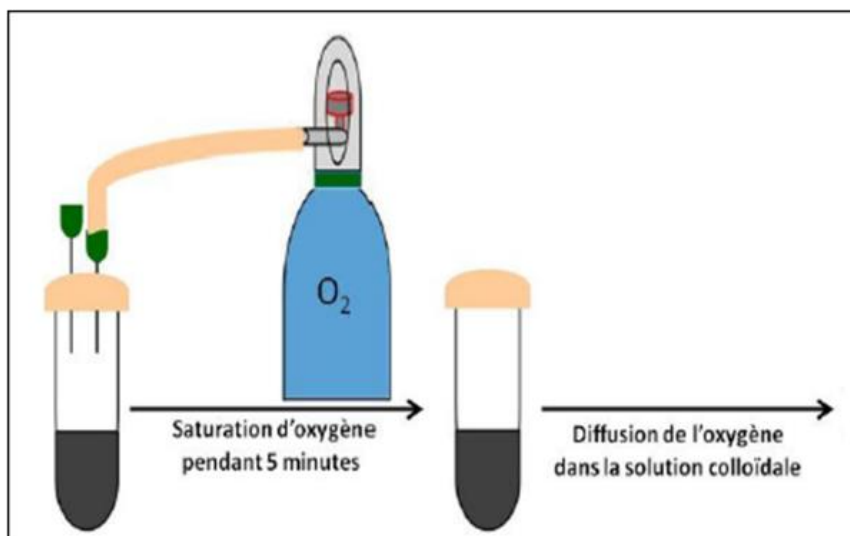


Figure 18 : *Schéma du montage expérimental de l'oxydation des NPs de cobalt.*⁴⁶

Dans un tube de 10 cm³ contenant 2 cm³ de solution de NPs de cobalt dans du toluène, on introduit deux aiguilles : une pour le flux de dioxygène et une autre pour maintenir une pression d'équilibre égale à la pression atmosphérique. Une fois que le montage est prêt, un flux de dioxygène est introduit par le septum du tube de la solution pendant 5 minutes afin de chasser l'air et de saturer le volume mort (8 cm³) en dioxygène. Ici nous ferons l'approximation qu'après 5 min de diffusion, la pression du tube est égale à la pression partielle du dioxygène c'est-à-dire environ 1 bar. Or il a été rapporté dans la littérature que la fraction molaire du dioxygène dans le toluène est de 1,07 x 10⁻³.⁵⁰ À partir de cette valeur il est alors possible d'estimer une quantité de matière de dioxygène dissout dans notre milieu liquide (équation 1 et 2).

$$x_1 = C_1 \times V_2 = C_1 \times \frac{M_2}{\rho_2}(1)$$

Avec x : fraction molaire

C : concentration molaire

V : volume

M : masse molaire

ρ : densité

1 : dioxygène et 2 : toluène

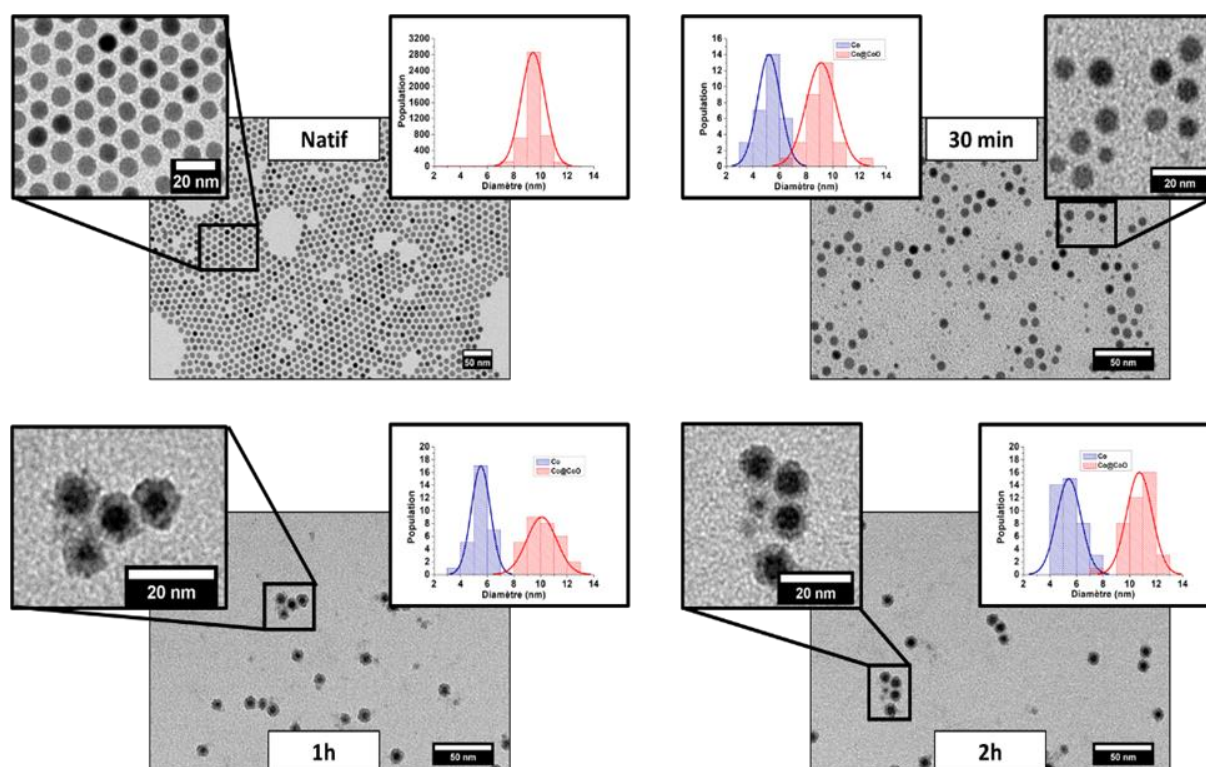
$$C_1 = \frac{n_1}{V_2}(2)$$

n : quantité de matière

1 : dioxygène et 2 : toluène

On trouve alors une valeur de 2,02 x 10⁻⁵ mol de dioxygène dans le cas de 2 cm³ de toluène. Nous ferons donc l'hypothèse que nous travaillerons à quantité constante de dioxygène. On considère que l'équilibre de dissolution du dioxygène est atteint au bout de 30 min du fait du faible volume du tube mais aussi de la faible viscosité du toluène.⁵¹ Ainsi nous réaliserons des prélèvements de 30 min, 1 heure et 2 heures. Pour chaque temps de diffusion de dioxygène, on réalise un prélèvement de 100 μ L directement dans le tube à l'aide d'une seringue et d'une aiguille. Une goutte de la solution de NPs est ensuite déposée sur une grille de microscopie. Ces trois prélèvements correspondent à un volume total de 300 μ L, nous considérerons donc un volume de liquide constant.

La synthèse des NPs de cobalt en ratio 9:1 a permis d'obtenir des NPs d'un diamètre de 9,4 nm de faible polydispersité (9%), concordant avec ce que nous avons trouvé dans la partie 3.2.2 (9,1 nm et 8%). À noter qu'après la diffusion de l'oxygène, nous avons observé très peu de particules sur les grilles de microscopie. Ainsi, la statistique n'a pu être effectuée qu'en considérant une cinquantaine de particules. Après 30 minutes de diffusion du dioxygène, nous observons déjà la présence d'une coquille d'oxyde d'épaisseur de 1,9 nm qui induit une forte diminution du diamètre de cœur métallique de cobalt, passant de 9,4 nm à 5,2 nm (Fig. 19) toutefois la taille globale reste sensiblement la même (9,1 nm). Lorsqu'on laisse le dioxygène diffuser de plus en plus longtemps (1h et 2h), nous observons une augmentation de l'épaisseur de la coquille passant de 1,9 nm à 2,3 nm (1h) puis à 2,7 nm (2h). De plus le diamètre global des nanocristaux Co@CoO (d'après la thèse de M. Avila Gutierrez⁴⁶) augmente en même temps que la coquille d'oxyde, nous avons donc des nanocristaux plus grands en taille que les NPs natives. Comme je l'ai mentionné plus haut, cela s'explique par les distances inter-atomiques dans la maille CoO (cfc) plus grandes que celle entre atomes de cobalt (0) dans une structure hc.



Temps de diffusion	0	30 min	1h	2h
Diamètre cœur (nm)	9,4 ± 0,9	5,2 ± 0,9	5,5 ± 0,7	5,4 ± 0,9
Dispersité cœur (%)	9	16	13	17
Epaisseur coquille (nm)	X	1,9 ± 0,3	2,3 ± 0,5	2,7 ± 0,6
Diamètre Co@CoO (nm)	X	9,1 ± 1,1	10,0 ± 1,1	10,7 ± 1,0
Dispersité Co@CoO (%)	X	12	11	9

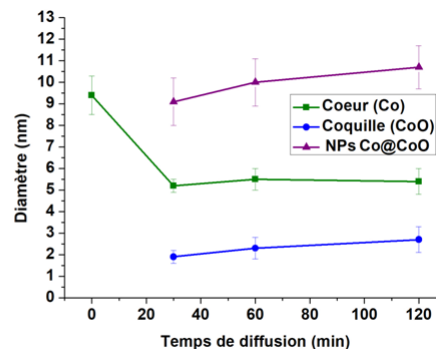


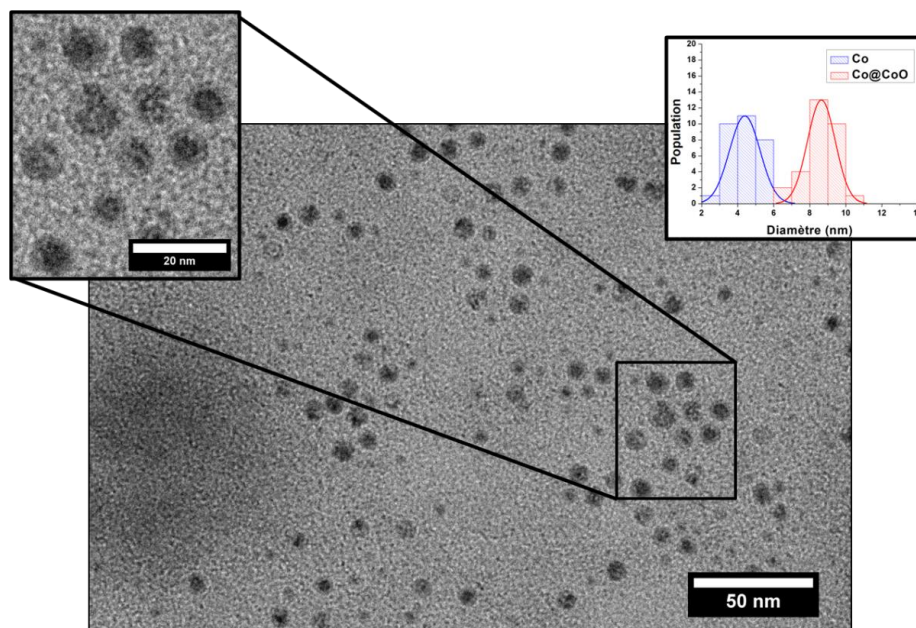
Figure 19 : Images MET et histogrammes de tailles des NPs natives et oxydées.

Tableau récapitulatif des différents diamètres et dispersités obtenus pour chaque temps de diffusion du dioxygène ainsi que leur évolution graphique.

Nous devons également réaliser les études sur les propriétés magnétiques de ces nanocristaux à tous les temps d'oxydation mais nous n'avons pu effectuer ces mesures seulement 4 jours après l'oxydation du fait de la panne du liquéfacteur d'hélium qui a impacté l'ensemble des laboratoires de Sorbonne Université.

Après 4 jours d'oxydation la taille des NPs Co@CoO a diminué, toutefois la dispersité est similaire (8,6 nm, 9%). Le diamètre moyen du cœur et celui de la coquille diminuent respectivement à 3,9 (19%) et 1,8 nm (15%) également, mais restent dans les mêmes proportions indiquant que l'oxydation n'est pas plus importante après quatre jours (Fig. 20). En effet une fois la coquille d'oxyde formée, celle-ci ne semble pas grossir. Elle passiverait en revanche toute la particule, empêchant une oxydation jusqu'au cœur métallique. Cela montre une remarquable stabilité des particules vis à vis de l'oxydation (ici dans le dioxygène pur) une fois que la couche superficielle de CoO est obtenue, il est très compliqué d'oxyder à cœur. Concernant les propriétés magnétiques, nous avons essayé de mettre en évidence un éventuel échange bias (interaction d'échange ferromagnétique / anti-ferromagnétique). À cet effet, nous mesurons tout d'abord un cycle d'hystérèse à 3K pour lequel le refroidissement a été fait en absence de champ magnétique appliqué (procédure standard). Nous observons un cycle symétrique avec un champ coercitif de -0,18T (on regarde ici le champ coercitif négatif pour voir le déplacement) et une aimantation rémanente réduite de 0,31. Des valeurs de champ coercitif bien supérieures à ce que nous avons trouvé pour le cobalt pur (-0,06T) mais très proche de celle observée lorsque ces dernières s'étaient oxydées dans le temps au bout de deux mois (0,15T, $M_R/M_S=0,33$). Nous avons effectué ensuite un deuxième cycle à 3K mais

cette fois-ci le refroidissement de 300K vers 3K a été effectué en appliquant un champ de 5T. Ce processus de refroidissement sous champ fort favorise l'alignement dans la configuration antiparallèle, des spins du matériau AFM. Dans le cas d'un couplage entre les matériaux FM (ici notre cœur métallique de cobalt) et AFM (ici notre coquille de cobalt oxydé), les spins des deux matériaux s'alignent dans la même direction. Quand le champ magnétique revient à des valeurs négatives lors du balayage en champ, les spins du matériau FM se retournent, sauf si l'anisotropie magnétocristalline du matériau AFM est suffisamment grande auquel cas les spins du matériau FM se trouvent retenus. Le champ magnétique nécessaire à l'inversion de l'aimantation aura une valeur négative beaucoup plus basse que dans le cas où il n'y a pas de couplage FM/AFM. Inversement, lorsque le champ magnétique revient vers les valeurs positives, le retournement de spin se trouvera facilité. Ces phénomènes engendrent donc une dissymétrie de la courbe d'hystérèse le long de l'axe du champ magnétique. Lors de cette procédure on observe un champ coercitif de -0,25T qui est bien plus important que celui dans la procédure standard (-0,18T), toutefois on est loin des valeurs obtenues par le Dr. Mario Avila Gutierrez (-1,16T). Cela peut s'expliquer par la dégradation des particules après quatre jours. Il sera donc nécessaire de reproduire cette expérience. L'aimantation rémanente se trouve elle aussi augmentée (0,39). Le fait le plus marquant qui montre la présence d'un échange bias réside dans la dissymétrie de notre cycle qui est décalé vers les valeurs négatives comme décrit dans la littérature.⁴⁴



Temps d'oxydation	30 min	1 heure	2 heures	4 jours
Ratio Coquille/Coeur	0,37	0,43	0,51	0,46

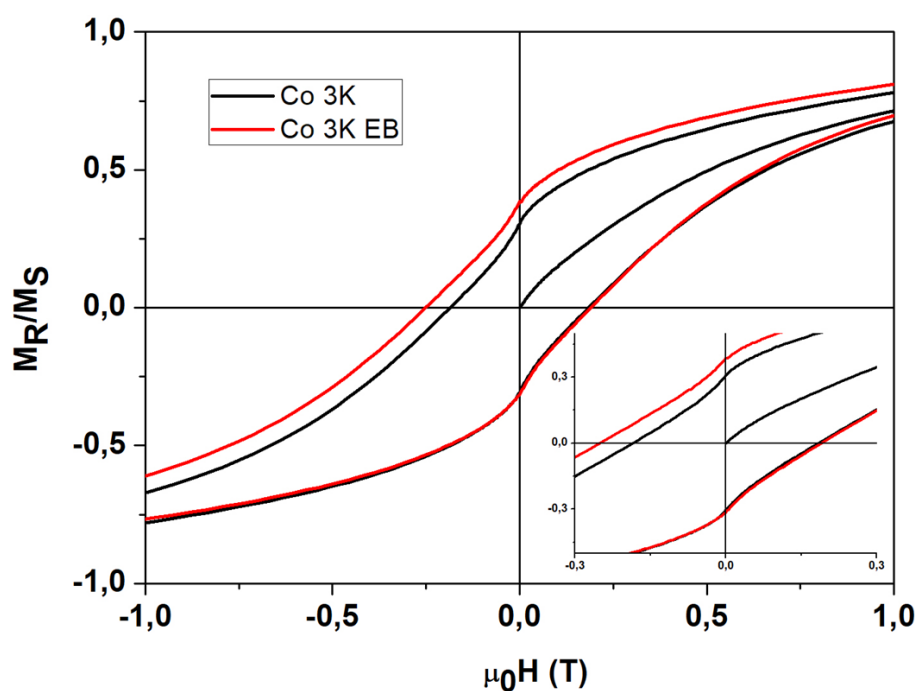


Figure 20 : Image MET et histogramme de tailles des NPs de cobalt oxydée après quatre jours. Tableau du ratio cœur/coquille au cours du temps. Cycles d'hystérèse à 3K des NPs de cobalt oxydée après quatre jours montrant l'échange bias.

Avec le déplacement du cycle d'hystérèse il est possible de déterminer le champ d'échange (H_{EB}) des NPs à partir de l'équation suivante (3) :

$$H_{EB} = \frac{|H_C^- + H_C^+|}{2} \quad (3)$$

Avec : H_C^- et H_C^+ : champs coercitifs négatif et positif

Ici on obtient une valeur de 0,21T, ce qui est bien moins élevé que ce qu'a trouvé le Dr. Mario Avila Gutierrez (0,67T) mais supérieur à ce qu'on peut trouver dans la littérature pour

des tailles similaires mais avec du cobalt cfc (0,10T pour Rady et al.⁵² et 0,08T pour Chandra et al.).⁵³

Ces résultats préliminaires nous permettent de conclure que l'échange bias est bien présent au sein des particules oxydés Co@CoO ce qui permet de modifier les propriétés magnétiques de nos particules tout en les stabilisant, toutefois il faudra pousser nos caractérisations notamment par la MET-HR pour voir la cristallinité des particules mais aussi la cristallinité à l'interface du métal et de l'oxyde (croissance par épitaxie et nature de l'oxyde). Il sera important également de regarder les propriétés magnétiques lorsqu'il y a différentes tailles de coquille d'oxyde et voir quelles sont les conditions optimales pour l'échange bias.

5. Synthèse durable de nanoparticules de cobalt

Nous avons vu au cours de ce chapitre que la synthèse par dismutation dans l'OAm, même si elle est très intéressante au vu du type de particules qu'elle permet d'obtenir et de sa simplicité, présentait plusieurs inconvénients surtout si on raisonne en termes de chimie verte. Le premier est le chauffage, en effet pour effectuer la synthèse des NPs de cobalt il est nécessaire de chauffer pendant 1h de 20 à 190°C, ce qui a un coût énergétique certain. Le second est le rendement. Dans un processus de dismutation, après la synthèse nous récupérons seulement 50% de cobalt (0) (NPs), les 50% autres correspondent au $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_{2-n}(\text{OAm})_n]$ présent en solution. Il est donc nécessaire de trouver un moyen pour augmenter le rendement. Enfin le dernier point qui est problématique dans cette synthèse est l'utilisation de l'OAm. Nous avons vu que la synthèse pouvait dépendre de la pureté de l'OAm, de son ratio cis/trans mais aussi des sous-produits engendrés par l'OAm tel que l'OAm.HCl. En effet cet agent dissolvant détériore les particules dans le temps tout comme la désorption de l'OAm.

Il était donc nécessaire d'optimiser cette synthèse en chauffant moins, en augmentant le rendement mais surtout en substituant l'OAm à un autre solvant afin d'avoir une synthèse plus durable et éco-compatible.

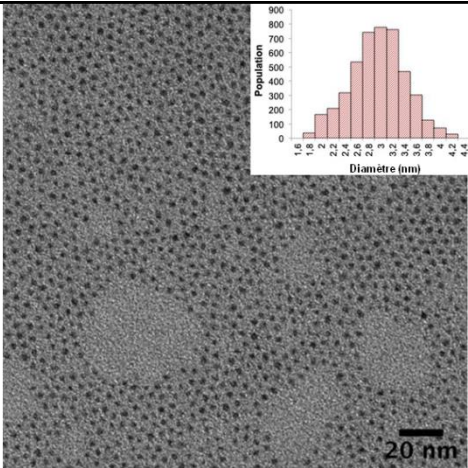
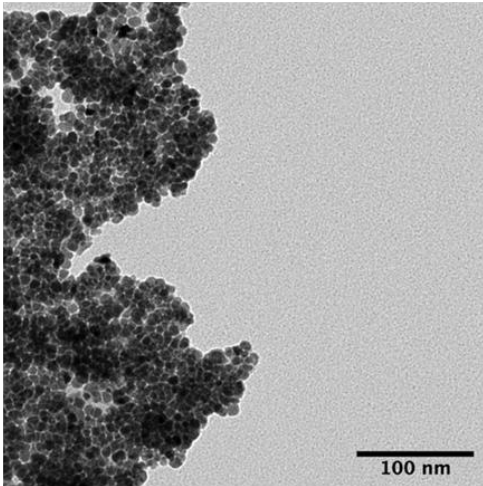
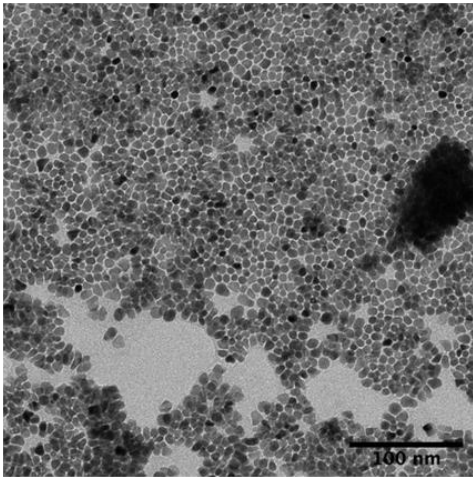
5.1 Synthèse durable

Récemment Nocera et al. ont pu générer du dihydrogène à partir d'acide chlorhydrique et du précurseur de nickel $[\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3]$ comme catalyseur.⁵⁴ Dans l'étude mécanistique, il est

suggéré en première étape catalytique une dismutation du complexe de nickel (I) dans le tétrahydrofurane (THF) à température ambiante (TA). Dans une publication plus ancienne, Gosser avait déjà montré la possibilité de dismutation à basse température (45°C) dans l'acétonitrile avec un complexe similaire au notre $(\text{CoCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3)^{55}$. Dans ces deux exemples les interactions complexes-solvants semblent impliquées. Comme dans le cas de l'OAm, il semblerait qu'un échange solvant-phosphine ait lieu et favorise la réaction de dismutation. L'acétonitrile et le THF sont en effet des solvants coordinants et sont présents dans plusieurs complexes organométalliques.

Ainsi nous avons essayé de dissoudre le $[\text{CoClPPh}_3)_3]$ dans le THF. Un surnageant bleu et un précipité noir collé au barreau magnétique ont été observés à TA (Tableau 1, ligne 1). Cette couleur bleue du surnageant est caractéristique du complexe de cobalt (II), $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ suggérant qu'une dismutation a eu lieu. Le suivi colorimétrique permet une estimation de la cinétique et de la fin de la réaction. Initialement brun, on passe par deux étapes, la solution devient rapidement noire avec des reflets vert émeraude puis ces reflets deviennent bleu nuit ce qui indique la fin de réaction. On suppose que le mécanisme de dismutation est le même que celui décrit plus haut dans le cas de la formation des nanosphères dans l'OAm, par la formation du complexe $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_4]$ instable qui forme directement du cobalt métallique. Afin de contrôler la croissance de ces nucléi de cobalt dans le THF, une large gamme de ligands a été testée pour contrôler la croissance et stabiliser les nanoobjets obtenus (Tableau 1).

Ligne	Ligands	Volume	Temps	Observations
1	Aucun	X	3 min	Poudre noire magnétique + supernageant bleu
2	Oleylamine	5	24 h	NPs, $\varnothing = 3,1 \pm 0,6$ nm

				
3	Diglyme	5	7 min	NPs polydisperse et de forme hétérogène
4	Diglyme	1	3 min	
				
5	Diethyl ether	5	8 min	NPs polydisperse et de forme hétérogène
6	Diethyl ether	1	3 min	
				
7	Tridecanol	10	15 min	Pas de forme homogène
8	Tridecanol	5	9 min	NPs sphérique, $\varnothing = 8,7 \pm 0,6$ nm (7%)

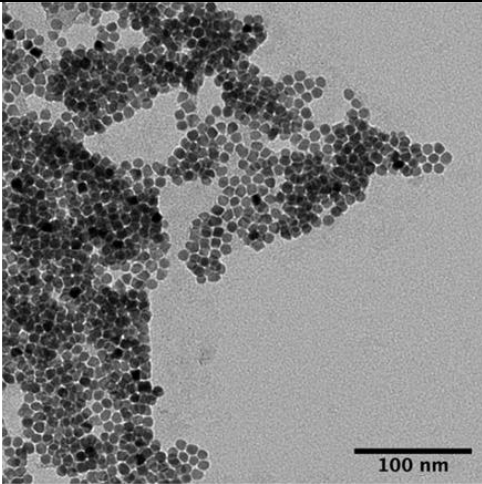
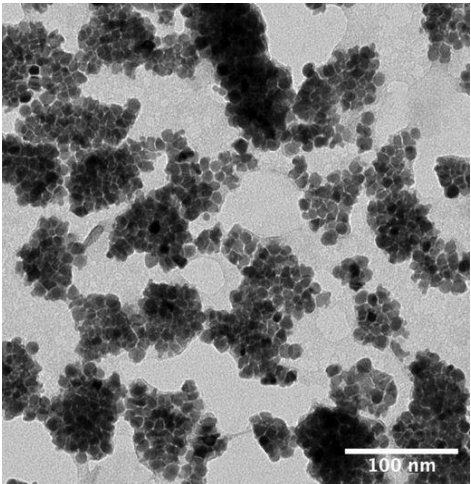
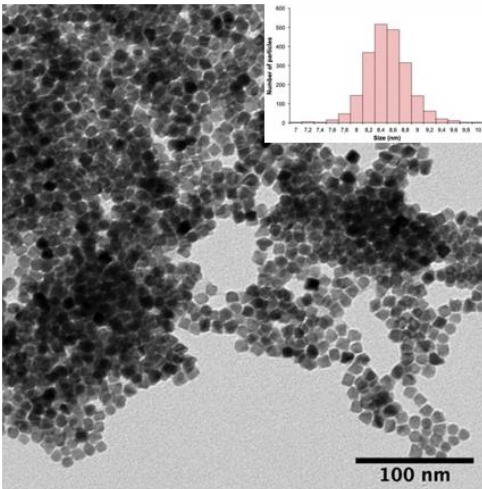
9	Tridecanol	3	6 min		
10	Tridecanol	3	30 min	Homogène en taille et forme	
11	Octanol	3	4 min	Pas homogène en forme	
12	Octadecanol	3	4 min	Homogène en forme et taille, $\phi = 8,7 \pm 0,5$ nm (7%)	

Tableau 1 : Synthèse des NPs à partir de $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ et de THF à TA. Effet du solvant

Basé sur la synthèse à 190°C nous avons d'abord testé l'OAm. Avec 5 eq. on obtient de petites particules très polydisperses et le temps de réaction a augmenté énormément jusqu'à 24h (Tableau 1, ligne 2). Cela peut s'expliquer par l'échange de ligand sur le complexe de départ entre le PPh₃ et l'OAm entraînant l'inhibition de l'effet du THF. Ensuite d'autres ligands ont été testés ayant chacun des propriétés de coordination proches du THF. Avec une fonction éther comme ligand (diglyme, dioctylether), la réaction de dismutation est achevée en 10 minutes. Cependant les NPs ont des formes et des tailles inhomogènes (Tableau 1, lignes 3 à 6). Nous voulons donc une fonction proche de l'éther mais possédant une structure plus linéaire proche des stabilisants classiques des nanoparticules. Les alcools gras sont apparus comme de bons candidats que ce soit par le structure chimique mais aussi par leur cout et disponibilité.

Ainsi, en présence de 5 eq. de tridécanol, les NPs présentent une forme et une taille homogène (très faible dispersité, 7%) et peuvent être facilement récupérées en l'espace de 9 min (Tableau 1, ligne 8). Par la suite, des quantités variables de tridécanol ont été testées dans le but d'optimiser la réaction. Avec seulement 3 eq., les résultats similaires ont été obtenus mais avec un temps de réaction qui a diminué jusqu'à 6 min. Il est particulièrement intéressant de noter qu'aucun changement morphologique n'a été observé même après des temps de réaction allant jusqu'à 30min (Tableau 1, ligne 9 et 10). Néanmoins lorsqu'on augmente la quantité de tridécanol, le temps de réaction augmente (15 min) et des particules inhomogènes sont observées (Tableau 1, ligne 7). D'autres chaines alkyles plus longues ont été testées comme l'octadécanol qui est moins cher et montre une capacité à former des NPs homogènes en taille. Même si l'octadécanol offre une belle alternative au tridécanol, les NPs restent moins homogènes en forme. Nous considérerons à partir de maintenant l'utilisation de 3eq. de tridécanol comme les conditions optimales (Fig. 21).

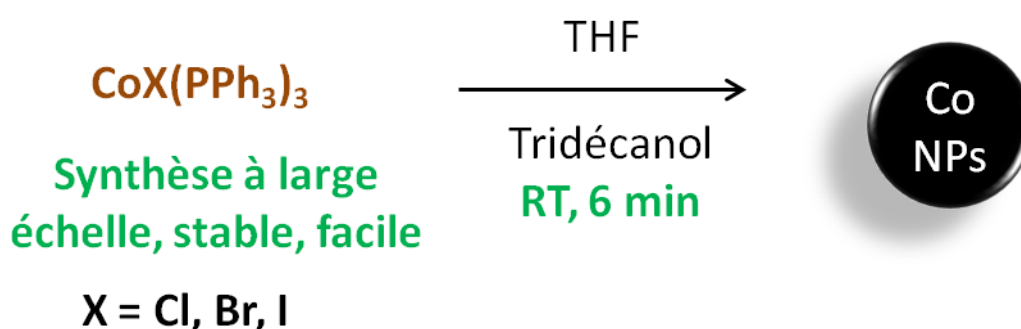


Figure 21 : Synthèse de NPs de cobalt par voie de dismutation à TA. (THF/Tridecanol)

Les NPs une fois synthétisées sont lavées à l'éthanol puis redispersées dans du toluène. La synthèse complète est décrite dans la partie expérimentale (c.f partie expérimentale, partie 1.2.3). Les particules sont ensuite caractérisées par Microscopie électronique, spectroscopie IR et VSM afin d'obtenir toutes les informations structurales et magnétiques.

5.2 Caractérisation structurale des nanoparticules de cobalt

Comme cela a été montré lors de la thèse d'A.Vivien²⁹ (Tableau 2), le fait d'utiliser d'autres halogènes (Br et I) à la place du chlore dans le précurseur de cobalt (I) peut jouer sur la cinétique de dismutation.

	CoCl(PPh ₃) ₃	CoBr(PPh ₃) ₃	CoI(PPh ₃) ₃
ΔE_{dis} (kcal.mol ⁻¹)	23,5	25,3	28,3

Tableau 2 : *Energie de dismutation du cobalt (I) CoX(PPh₃)₃ avec X = Cl, Br et I.*

Si l'on considère les énergies de dismutation en fonction de la nature de l'halogène⁵⁶ elle est plus grande pour les complexes comportant du brome et de l'iode. L'énergie nécessaire pour initier la réaction de dismutation étant plus élevée, une diminution de la vitesse de nucléation et de la réaction est attendue. Expérimentalement, nous observons en effet un temps de réaction de 12 min avec le brome et de 45 min avec l'iode quand seulement 6 min sont nécessaires dans le cas du chlore (Fig 22). En accord avec le modèle de Lamer, cette nucléation plus lente conduit à la production de plus petites particules (jusqu'à 2,7 nm de diamètre si on utilise le composé iodé [CoI(PPh₃)₃]).

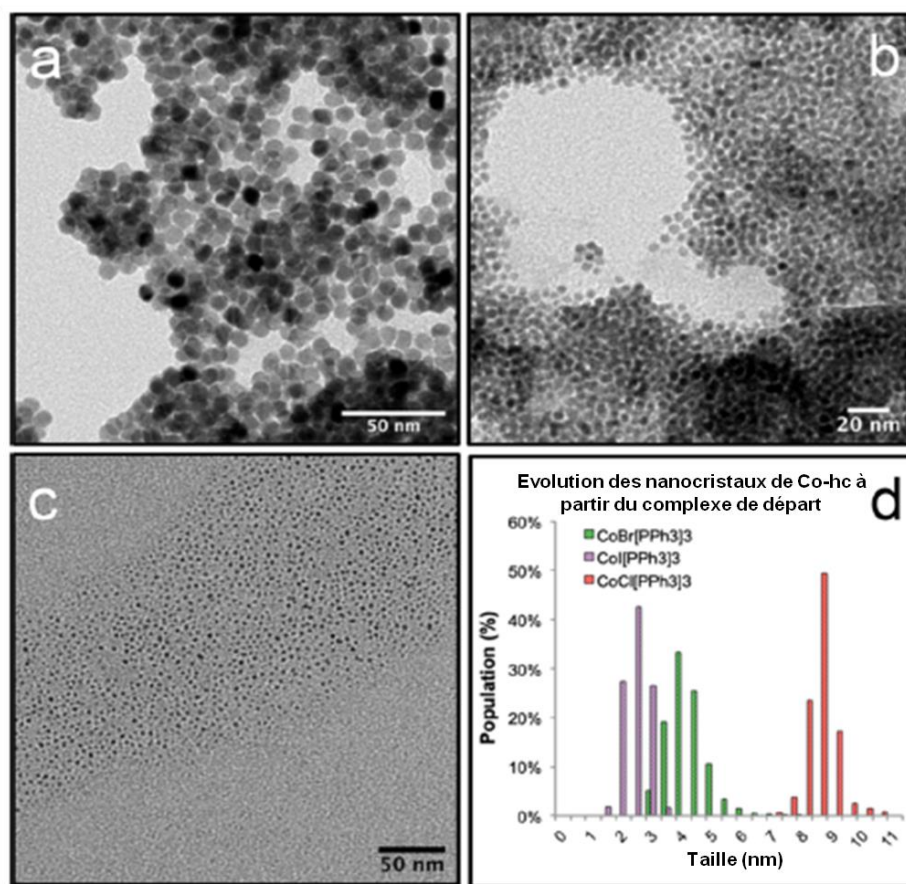


Figure 22 : Synthèse de NPs de cobalt à TA avec $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (A) $[\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3]$ (B) et $[\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3]$ (C) Distributions de tailles des NPs de cobalt avec les différents halogènes (D).

L'état de surface des nanoparticules est important à caractériser puisque nous avons à la fois du THF et des ligands dans le milieu réactionnel. Des mesures par spectrophotométrie infrarouge (IR) réalisées sur les NPs montrent que le tridécanol stabilise bien les NPs (Fig. 23.A). On retrouve en effet les pics caractéristiques du groupe hydroxy à 3410 et 1010 cm^{-1} (ν O-H et δ O-H) et des carbones de la chaîne alkyle à 2926 et 2856 cm^{-1} (ν $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$). L'analyse MEB-EDX montre quant à elle la présence de chlore dans l'échantillon qui résulte de l'utilisation du complexe mais quasiment aucune trace de phosphine (Fig 23.B). Ces analyses ayant été faites après lavage et redispersion dans le toluène, on peut penser que le chlore est en surface des nanoparticules.

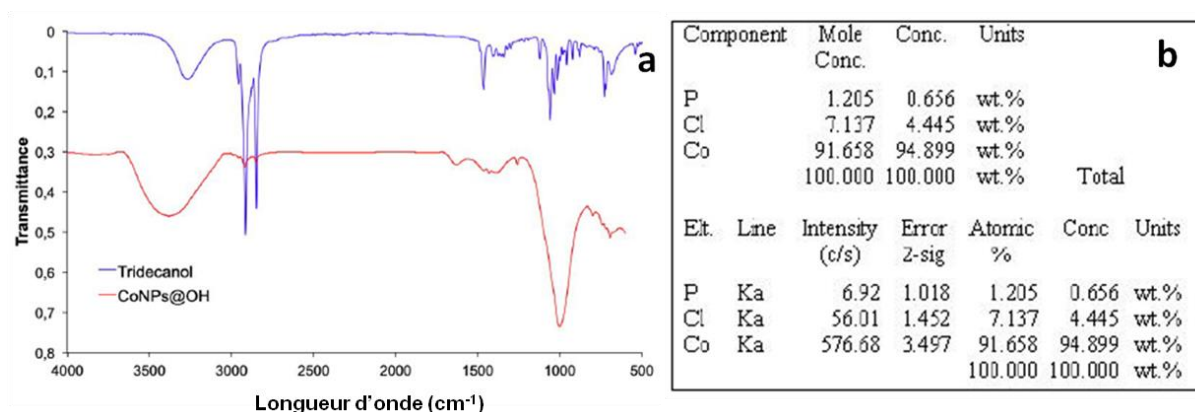


Figure 23 : NPs de cobalt à TA passivé par du tridécanol, IR (A) MEB-EDX (B).

Une fois isolées, les NPs peuvent être également redispersées dans une solution d'OAm (20 eq.) puis dans le toluène. Ainsi a lieu un échange de ligand entre l'alcool et l'amine (OAm) dont les propriétés de tensioactif pour générer des organisations 2D et 3D sont connues.²⁶ L'effet de cette échange de ligand a pu être observé par MET (Image avant échange, Fig. 22. A ; Image après échange Fig. 24). Les nanoparticules sont beaucoup mieux isolées et ont des auto-organisations 2D qui sont absentes avec le tridécanol. On obtient des résultats tout à fait similaires à ceux obtenus dans la synthèse monotope haute température.

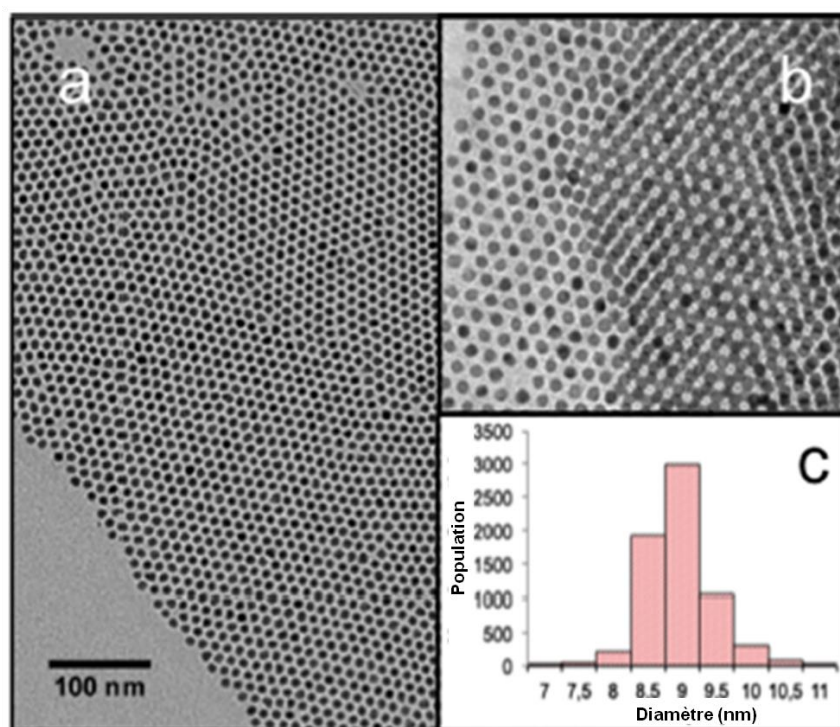


Figure 24 : NPs de cobalt à TA après échange de ligand entre l'OAm (A) et (B) Distribution de taille (C).

Il est également possible d'effectuer un échange partiel voir total avec d'autres ligands possédant des fonctions chimiques différentes tel qu'un acide carboxylique, une phosphine ou encore un oxyde de phosphine (Fig. 25). On retrouve comme pics caractéristiques pour l'acide oléique à 1561 cm^{-1} la liaison $\nu\text{ C=O}$ du groupe carbonyle (Fig. 25.A). Pour le trioctylphosphine, la non présence de pics d'alcool (3410 cm^{-1} , Fig. 25.B) et pour l'oxyde de phosphine la bande à 1144 cm^{-1} qui correspond à la liaison $\delta\text{ P=O}$ (Fig 25.C). La spectroscopie IR a également confirmé l'échange de ligands dans le cas de l'OAm avec la présence d'une bande $\nu\text{ N-H}$ à 3332 cm^{-1} (Fig 25.D).

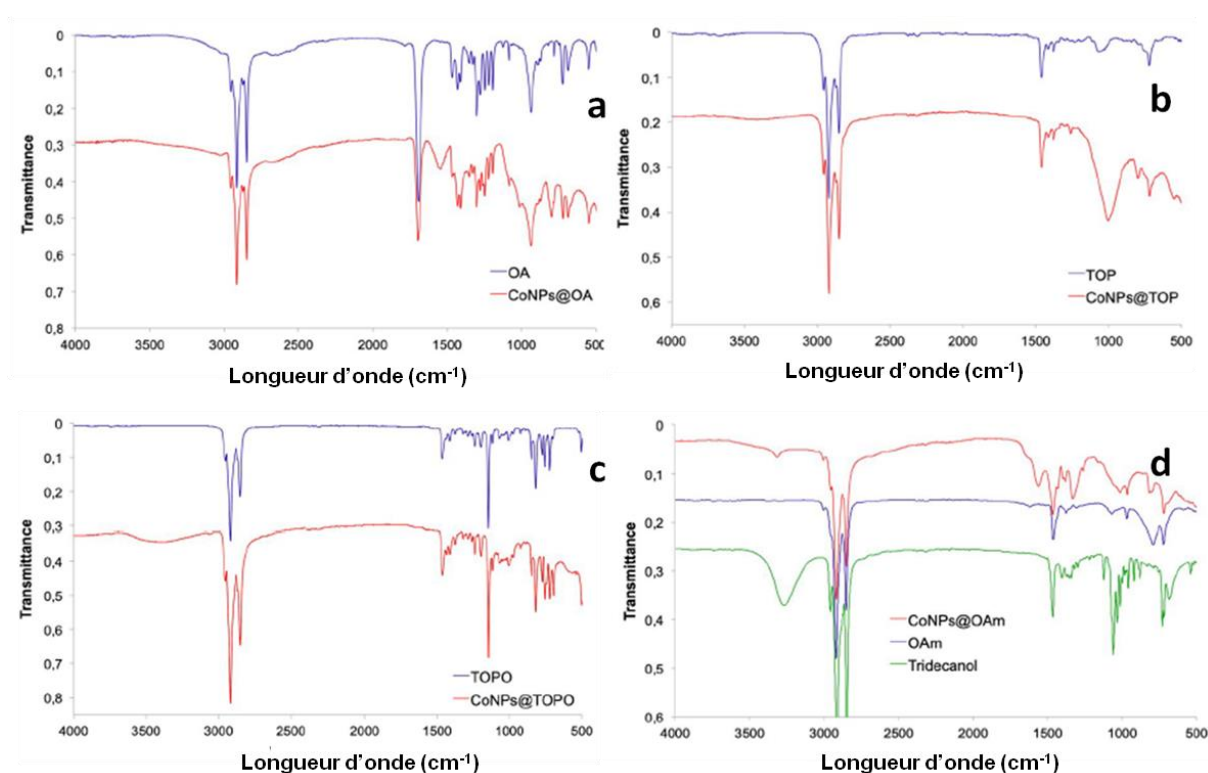


Figure 25 : Spectre IR des NPs de cobalt dans un mélange THF/Tridécanol à TA avec différents ligands, acide oléique (A) trioctylphosphine (B) oxyde de trioctylphosphine (C) oleylamine (D).

Nous avons ensuite effectué une caractérisation structurale complète des NPs à la fois par microscopie et par diffraction électroniques. La diffraction électronique par MET révèle la présence de plusieurs anneaux de diffraction mettant en évidence la nature cristalline des NCs (Fig. 26.D). On peut observer la succession d'un triplet d'anneaux (100), (002), (101) puis d'un singulet (102) et d'un quadruplet (110), (103), (200) et (112), caractéristique d'une

structure cristalline hc. Cela se confirme également avec la transformée de Fourier calculée à partir d'images MET-HR (Fig. 26.C). On retrouve des distances similaires qui correspondent aux distances réticulaires des plans (100), (002) et (101). Enfin la diffraction des rayons X sur un échantillon macroscopique, montre des pics de $18,9^\circ$; $20,1^\circ$; $21,2^\circ$; $32,8^\circ$; $34,4^\circ$; $38,2^\circ$ et $38,7^\circ$ qui confirment, là encore, la structure hc des NPs (Tableau 3). Le calcul de Scherrer a été appliqué au pic $32,8^\circ$ donnant une taille de cristallite d'environ 8 nm ce qui correspond à la taille des NPs déterminée par MET. Il faut toutefois noter que des larges pics à 15° , $16,3^\circ$ et 27° ont été observés qui correspondent à la structure cubique du Co_3O_4 . Le calcul de Scherrer appliqué à ces pics indique une taille de cristallite inférieure à 1 nm, ce qui indique probablement une fine coquille d'oxyde en surface qui ne peut être observée par MET. Cela peut s'expliquer par le fait que l'alcool est un faible ligand coordonnant qui pourrait ne pas être suffisamment efficace pour protéger de l'oxydation. Cette couche d'oxyde n'est pas visible sur les analyses de microscopie, ce qui peut s'expliquer par une éventuelle oxydation pendant la préparation de l'échantillon.

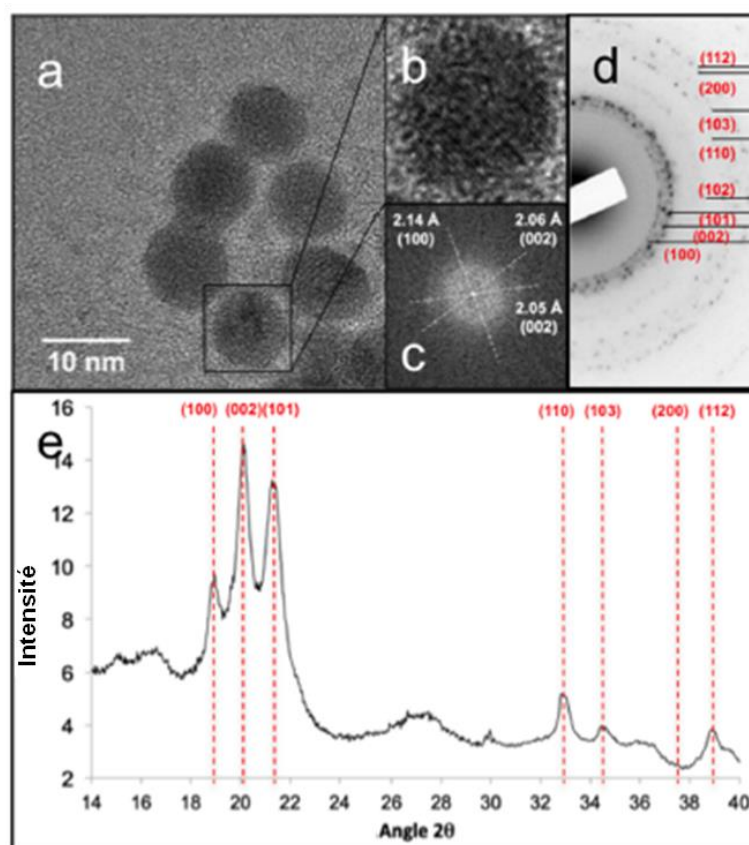


Figure 26 : Images MET-HR des NPs de cobalt à TA (A) Zoom sur une particule isolé (B) Transformer de Fourier de la NPs (C) Diffraction électronique MET des NPs (D) DRX d'une poudre de NPs de cobalt à TA (E).

			$d_{h:1kl}$			
h	k	l	(hc) théorique	DRX	Diff-elec MET	MET-HR
1	0	0	2,171	2,16	2,21	2,14
0	0	2	2,025	2,03	2,07	2,05
1	0	1	1,916	1,92	1,93	1,91
1	0	2	1,485	X	1,54	X
1	1	0	1,254	1,25	1,27	X
1	0	3	1,150	1,19	1,17	X
2	0	0	1,086	1,08	1,09	X
1	1	3	1,067	1,07	1,06	X

Tableau 3 : Valeurs théoriques et expérimentales des distances réticulaires obtenues par DRX, MET et MET-HR. Toutes les valeurs sont en angströms.

5.3 Propriétés magnétiques.

Comme mentionné dans l'introduction, les particules de cobalt de structure cristalline hc possèdent une anisotropie magnétocristalline plus élevée que celle des structures cubiques cfc et ϵ . Nous avons donc mesuré les propriétés magnétiques, en mesurant d'abord la ZFC-FC (Fig 27.A) afin de déterminer les températures de blocage. Sur la courbe ZFC on peut observer un pic à 10K qui peut correspondre aux traces d'oxydes qu'on a vu précédemment en DRX. On n'observe également aucun chevauchement entre la ZFC et la FC en dessous de 350 K. Par conséquent la T_B n'a pas été atteint à 350K. Cela est cohérent avec les calculs théoriques dans lesquels des NPs de cobalt-hc de 8,7 nm présentent une T_B estimée à 410K confirmant le comportement ferromagnétique à température ambiante. À taille comparable (8 nm) pour une structure cristalline cfc, Legrand et al. ont obtenu une T_B inférieure à 85K pour des NPs non isolées.⁵⁷ Les NPs étant ferromagnétiques à TA, nous avons donc réalisé un cycle d'hystérèse à la fois à 3K mais aussi à 300K (Fig. 27.B). Pour les deux températures, on peut observer un cycle ouvert indiquant le comportement ferromagnétique au deux températures. Concernant le champ coercitif il est de 0,17 T à 3K puis diminue à 0,03 T à 300K. Cette baisse s'explique par l'agitation thermique importante à 300K, et donc l'approche de la transition vers l'état superparamagnétique qui perturbent le signal ferromagnétique. Cela avait également été observé par Zhang et al. pour des particules de

cobalt-hc (0,16 T à 3K puis 0,05 T à 300K).⁵⁸ On peut noter également que la valeur du champ coercitif (0,17 T) est nettement supérieure à celle observée dans le cas de synthèses hautes températures dans l'OAm pure (0,06T) et 9:1 (0,08T), ce qui peut s'expliquer par une meilleure cristallinité ou homogénéité des particules. Nous avons également mesuré les propriétés magnétiques lors d'un changement de ligands avec l'OAm (Fig. 27.C et D). Concernant la ZFC-FC, cela n'a aucun effet sur la température de blocage qui est supérieure à 350K. En revanche sur le cycle d'hystérèse on peut observer une augmentation du champ à 3K qui est à 0,23T. Cette augmentation peut être expliquée par l'organisation des NPs dans l'OAm, en effet il a déjà été montré dans le cas de NPs de cobalt de 8 nm que les propriétés magnétiques collectives dépendaient de la structure de l'organisation 2D des NPs.⁵⁹ Cela est confirmé par l'augmentation de l'aimantation rémanente à 0,69 (0,47 dans le cas des particules en présence de tridécaneol). Cette valeur qui est supérieure à la valeur théorique de 0,5 peut là encore résulter des effets d'ordre dans la structure du film 3D de nanocristaux magnétique (c.f Figure 24). Enfin lorsque l'on trace le cycle d'hystérèse à 300K, le champ coercitif diminue également jusqu'à 0,03T. Globalement, le changement de ligand ne semble pas dégrader les propriétés magnétiques des NPs de cobalt mais plutôt les augmenter (augmentation du champ coercitif), ce qui est intéressant dans le cadre d'application.

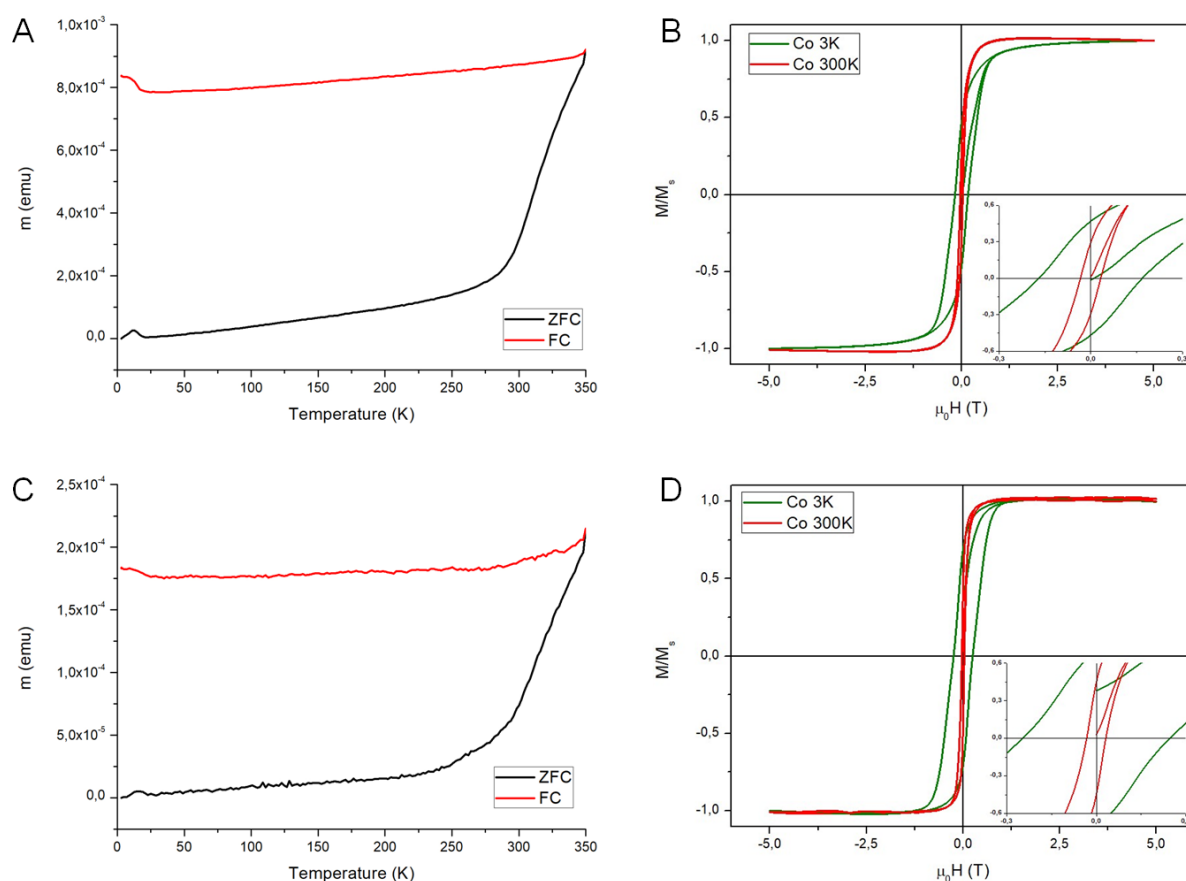


Figure 27 : Courbe ZFC-FC obtenue pour des NPs de Co à TA (A) Cycle d'hystérèse à 3K et 300K correspondant (B) Courbe ZFC-FC obtenue pour des NPs de Co à TA redispersé dans de l'OAm (C) Cycle d'hystérèse à 3K et 300K correspondant (D)

Comme mentionné précédemment, cette synthèse par voie de dismutation génère au maximum 50% de $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_4]$ induisant un rendement maximum de 50%. Ceci peut être considéré comme un inconvénient majeur dans le développement de cette synthèse. Néanmoins, après calcination, seuls 42% en quantité molaire de cobalt introduit sont contenus dans les NPs. On peut cependant remédier à ce problème lors de cette synthèse rapide à température ambiante : il est facilement possible de séparer les NPs du complexe de cobalt (II), $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ après lavage à l'EtOH. Une fois le complexe de cobalt (II) séparé, il est possible de le recycler en complexe de cobalt (I) $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ en rajoutant seulement 1 eq. de réducteur (NaBH_4) avec un rendement de 76%. Ainsi en se basant sur la quantité de matière récupérée, le rendement de la réaction passerait à 86% (Fig. 28). Après deux cycles de recyclage, le rendement des NPs isolées augmente à 68% (c.f partie expérimentale, partie 2.2).

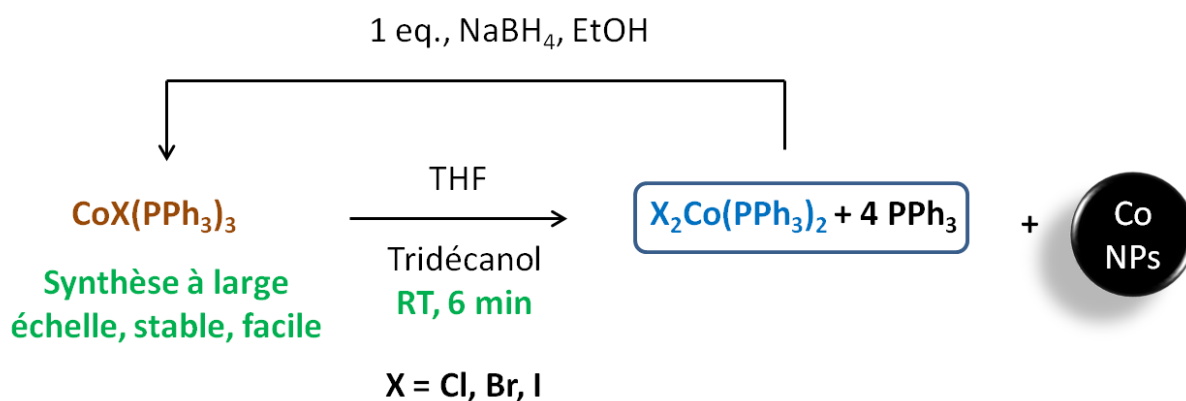
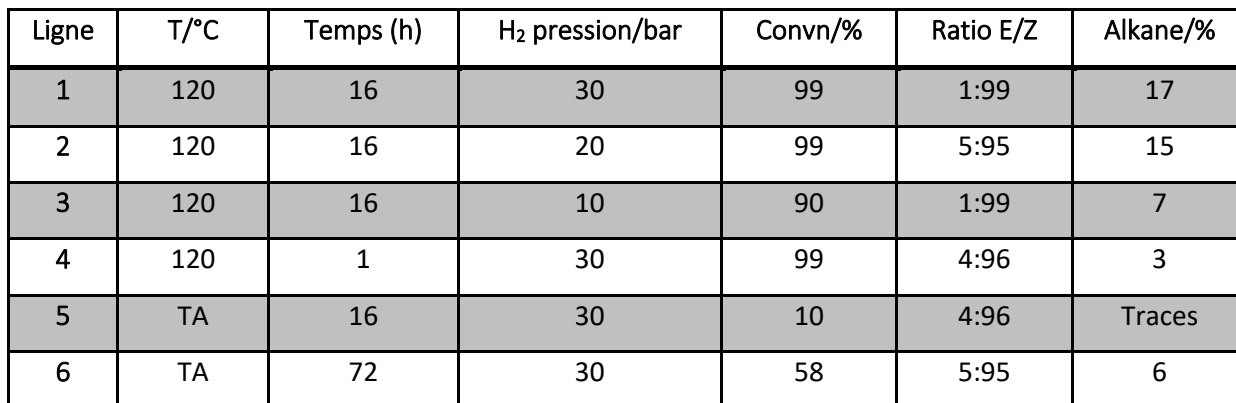


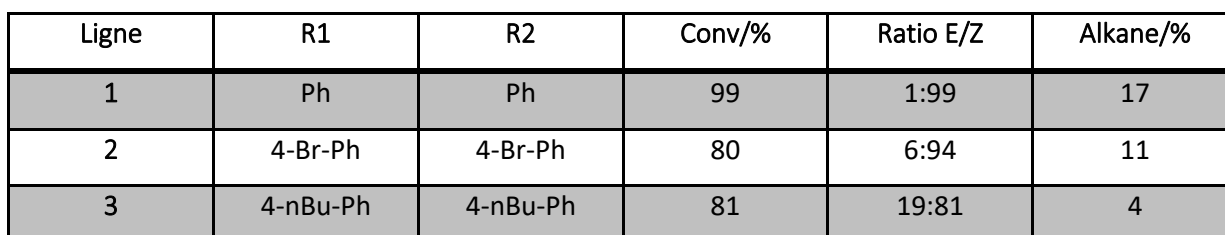
Figure 28 : Synthèse de NPs de cobalt à TA et principe de recyclabilité du cobalt (II).

5.4 Propriétés Catalytique.

Une publication récente a estimé qu'un quart des transformations chimiques impliquent au moins une étape d'hydrogénation.⁶⁰ Dans ce contexte, les NPs sont de plus en plus utilisées pour l'hydrogénation catalytique. Par conséquent le développement de NPs, facilement synthétisées, apparaît comme une voie prometteuse pour l'élaboration de nanocatalyseurs pour l'hydrogénation. Dans le cas spécifique de la semi-hydrogénation des alcynes, une large gamme de métaux de transition a été étudiée notamment le palladium, l'or et le platine.⁶¹ De nombreuses études ont été menées afin de comprendre la sélectivité et les mécanismes de réaction. Cependant leur coût et leur durabilité ont nécessité l'utilisation de métaux de transition moins chers.⁶² Le cobalt représente notamment une des solutions où le groupe de Beller et al. ont montré l'utilisation de NPs de cobalt supportés comme catalyseurs pour l'hydrogénation.⁸ A. Vivien pendant sa thèse avait notamment montré l'intérêt des NPs de cobalt hc utilisés comme catalyseurs dans la réaction la déshydrogénation de NH₃BH₃ et dans le transfert d'hydrogène afin de réaliser des semi-hydrogénations en catalyse non-supportée.²⁹ Nous nous concentrerons ici sur la semi-hydrogénation du diphenylacétylène (DPA) en utilisant des NPs de cobalt-hc non supportées comme catalyseur. Les expériences catalytiques ont été réalisées sous pression de H₂ et chauffées dans un autoclave. Plusieurs conditions ont été testées, présentées dans le tableau 4 (c.f partie expérimentale, partie 2.3).



Pour toutes les conditions testées, le rapport E/Z montre que l'isomère Z est le produit principal ce qui montre une sélectivité élevée. La température de la réaction semble être importante. En effet à 120°C après 16h, 90% de conversion peut être atteint alors que seulement 10% sont observés à TA (Tableau 4, ligne 1 et 5). Pourtant, augmenter le temps de réactions à TA jusqu'à 72h permet d'atteindre 58% de conversion (Tableau 4, ligne 6). On peut également noter que la sur-réduction en alcane est observée à 120°C quand on compare 1h et 16h sans changement de sélectivité (Tableau 4, ligne 1 et 4). Réduire la pression d'H₂ a entraîné une plus faible formation d'alcanes et une plus faible conversion (Tableau 4, ligne 1 et 3). Nous avons ainsi considéré la condition d'entrée 1 pour l'extension à d'autres alcynes car la conversion et le rapport E/Z y sont les plus élevés. De plus dans ces conditions la sélectivité est supérieure à celle observée par Beller et al.⁸



4	Ph	SiMe ₃	24	17:83	X
5	Ph	CH ₂ OH	99	100:0	90
6	Ph	CH ₂ OH	20	10:90	X
7	Ph	CH(OH)CH ₃	88	100:0	68
8	Ph	CO ₂ Et	68	100:0	37
9	Ph	C(CH ₃) ₂ OH	76	11:89	X

Tableau 5 : *Catalyse de semihydrogénation de différents alcynes par des NPs de cobalt non supporté.*

Une sélectivité similaire est obtenue avec le 4,4'-dibromodiphénylacétylène avec une bonne conversion (Tableau 5, ligne 2). Pourtant avec des groupes électrodonneurs tels que le n-butyle en position para, la formation de l'isomère E est plus élevée, avec 80% de conversion (Tableau 5, ligne 3). Les alcynes asymétriques peuvent également être réduits. La présence d'un groupe volumineux tel que le triméthylsilane est toléré avec une sélectivité similaire mais une conversion plus faible est observée (Tableau 5, ligne 4). Etonnamment lorsque les alcynes portent un substituant alcool ou ester (Tableau 5, lignes 5, 7 et 8), seul l'isomère E est observé associé à la formation d'alcane en quantité importante. Une explication possible de cette sur-réduction peut être que la présence d'un groupe chélateur en position propargylique permet à la molécule de rester à la surface des NPs. Shevchenko et al. ont déjà observé ce genre de résultats pour la réduction d'alcynes simples avec des NPs de Co/Pt⁶³. Ils ont montré que lorsque l'alcyne est en compétition avec un ligand stabilisateur, la sur-réduction est favorisée. La sélectivité E dans notre résultat est uniquement due à la sur-réduction de l'isomère Z. En effet la même réaction sous une plus basse pression n'entraîne pas de sur-réduction et l'isomère Z devient le produit principal avec un rapport de 1:9 (Tableau 5, ligne 6). Pour éviter la chélation de l'alcool en surface, nous avons mené une expérience avec un alcool plus volumineux le bis(alcool isopropylique)-acétylène substitué. Nous avons observé une sélectivité en faveur de l'isomère Z comme pour le DPA et surtout pas de sur-réduction (Tableau 5, ligne 8).

Nous avons donc montré dans cette partie qu'il était possible d'optimiser cette synthèse par voie de dismutation, en effectuant une synthèse à température ambiante, très rapide et avec la possibilité d'avoir différentes tailles selon l'halogène mais aussi d'avoir

différents ligands en surface. Les particules sont homogènes en taille et en forme et présentent une cristallinité hc. Ces particules possèdent également des propriétés magnétiques (ferromagnétique à température ambiante) mais aussi catalytiques notamment dans le transfert d'hydrogène et la semi-hydrogénation d'alcyne.

6. Extension de la synthèse à d'autres métaux : le nickel

6.1 Synthèse de nanoparticules de nickel

Lors de sa thèse, A. Vivien^{29,30} a montré que la synthèse par dismutation haute température pouvait être étendue à un métal possédant des propriétés physico-chimiques proches de celles du cobalt : le nickel (Fig. 29). En effet en utilisant un précurseur similaire de nickel $\text{NiCl(PPh}_3)_3$, les calculs ont montré que l'énergie de dismutation est thermodynamiquement favorable, et il était donc possible de former des NPs de nickel par le même procédé que celui utilisé pour le cobalt (tableau 6).

	$\text{CoCl(PPh}_3)_3$	$\text{NiCl(PPh}_3)_3$
ΔE_{dis} (kcal.mol ⁻¹)	22,5	-1,1

Tableau 6 : Energie de dismutation pour un complexe de cobalt (I) et de nickel (I).^{29,30}

La cinétique est relativement similaire (1h) (c.f partie expérimentale, partie 1.2.5). Il a pu ainsi former des NPs en forme de sphère et de « grain de riz » avec une taille proche de celle du cobalt (10,9 nm). La polydispersité est plus élevée (18%) ce qui s'explique par la présence de populations de deux morphologies différentes. Les courbes d'aimantation en fonction de la température (ZFC/FC) mettent en évidence une température de blocage de 300K à partir de laquelle on peut estimer une valeur limite basse de l'anisotropie magnétocristalline effective selon l'équation 3.

$$T_B = \frac{K_{\text{eff}} \times V}{25k_b} \quad (3)$$

À partir de cette équation pour des particules de 10,9 nm, on trouve $K_{\text{eff}} \approx 1,7 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ ce qui est proche de la valeur du nickel massif ($5,1 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$). Pour le cycle d'hystérèse, on trouve un champ coercitif de 0,02 T caractéristique d'un matériau magnétique doux.

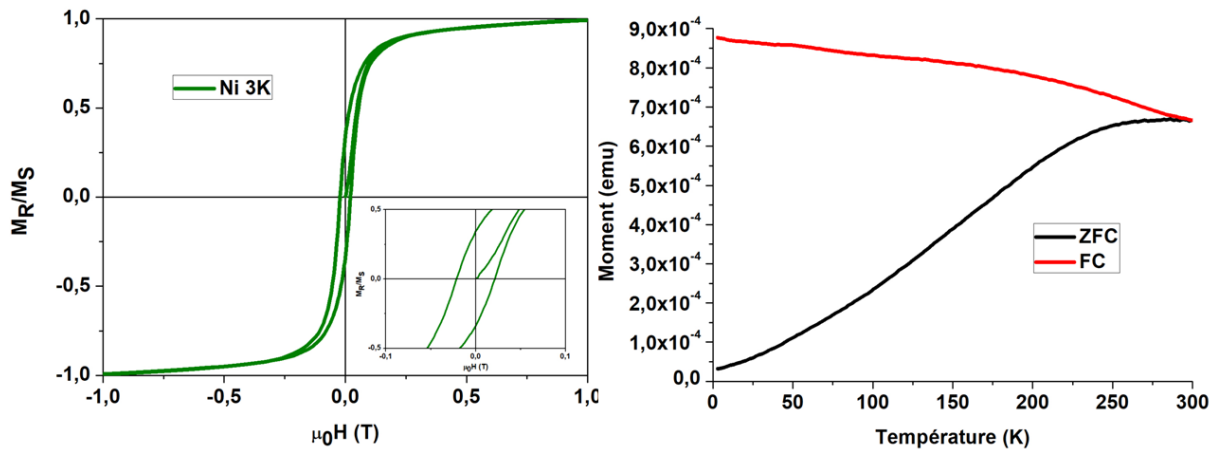
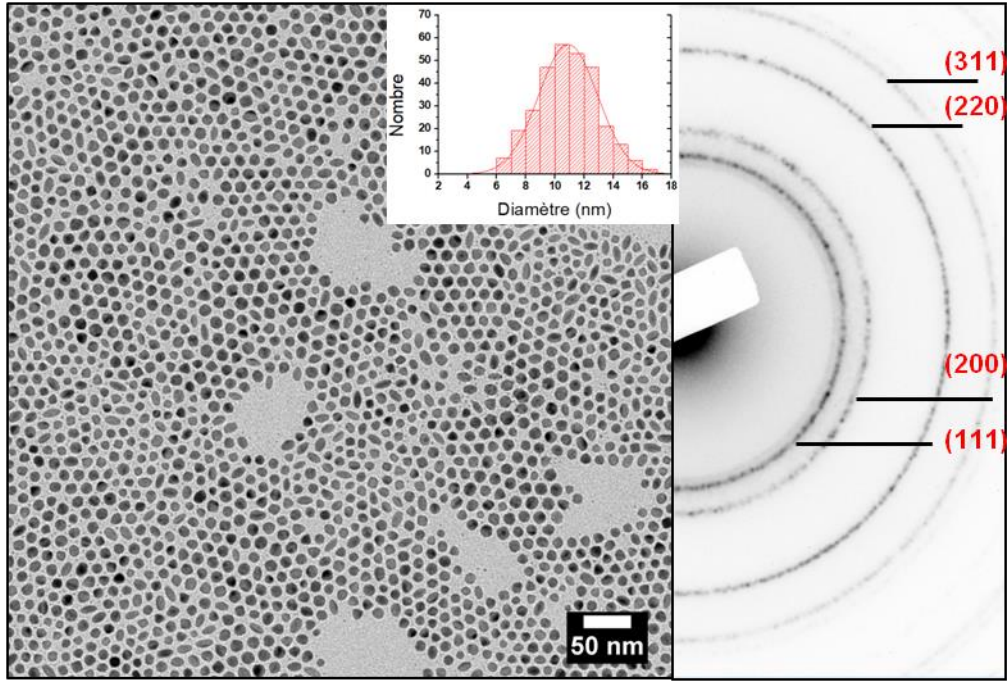


Figure 29 : Image MET des NPs de nickel par voie de dismutation dans l'OAM avec la distribution de tailles, la diffraction électronique (cfc) et les mesures magnétiques (cycle d'hystérèse, courbes ZFC-FC)

Comme pour le cobalt, nous montrons qu'il est possible d'étendre cette synthèse en considérant un ratio 9:1, tétradécane / OAm) (c.f partie expérimentale, partie 1.2.6).

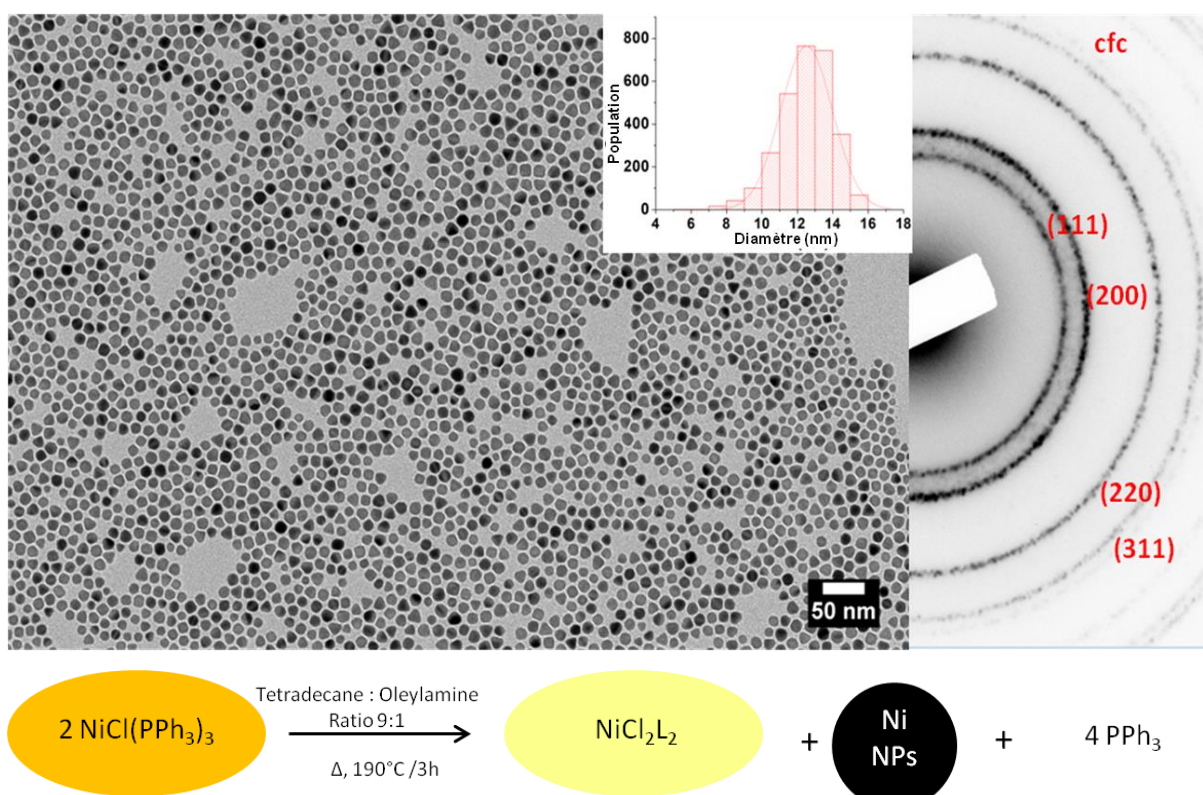


Figure 30 : Images MET des NPs de nickel ratio 9:1 (tétradécane : OAm) avec la distribution de taille et la diffraction électronique.

Cependant la forme des NPs est sensiblement différente, on peut en effet observer la formation de NPs facettées présentant une dispersion morphologique très large (sphères, tétraèdre, cube, ...) (Fig. 30). Cela diffère des particules obtenues dans l'OAm pure où l'on obtient des NPs ovoïdes (sphères et légèrement allongées). Par ailleurs, nous observons une augmentation de la taille d'environ 2 nm par rapport à la synthèse dans l'OAm pure puisque le diamètre moyen est de 12,5 nm (13%). La diffraction électronique réalisée sur un ensemble de NPs déposées présente des réflexions correspondant aux distances réticulaires des plans (111), (200), (220) et (311). Cela confirme la structure cubique face centrée (cfc) des NPs.

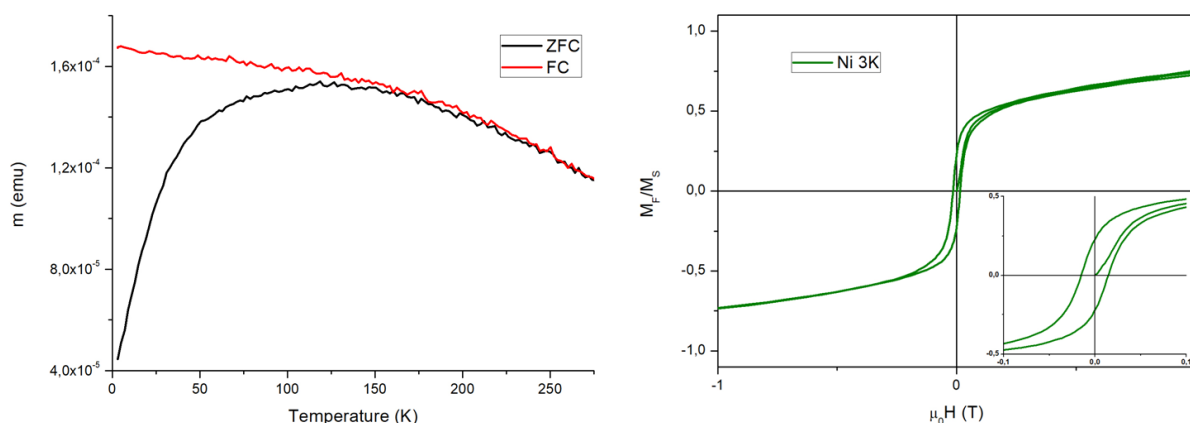


Figure 31: Courbe ZFC-FC et cycle d'hystérèse à 3K pour des NPs de nickel avec un ratio 9:1.

Pour les propriétés magnétiques, les courbes ZFC-FC ne peuvent nous donner que peu d'informations du fait d'un pic ZFC très large qui s'explique par la dispersion morphologique induisant une distribution d'anisotropie magnétocristalline très importante. La température de blocage se situe autour de 120 K. Le K_{eff} est estimé à $3,7 \times 10^{-4} \text{ J.m}^{-3}$ massif pour des particules de 12,5 nm (Fig. 31) ce qui est plus grand que la valeur du nickel massif. Concernant le cycle d'hystérèse, le champ coercitif se situe à 0,015T ce qui est moindre que le cobalt (0,08 T) mais attendu pour un matériau magnétique doux alors que le cobalt est un matériau magnétique dur. On retrouve un champ coercitif du même ordre dans le cas des NPs de nickel pur OAm (0,02 T). On peut voir également que les effets de surfaces sont importants car l'aimantation à saturation (M_S) n'est atteinte qu'à 3T.

Nous avons donc pu montrer que la synthèse des NPs de nickel était possible avec un ratio 9:1 et qu'il y avait des changements morphologiques lors de cette synthèse. Cela modifie légèrement les propriétés magnétiques. Par ailleurs le fait d'avoir moins d'OAm autour des NPs permet, comme pour le cas des nanocristaux de cobalt, d'envisager plus facilement des applications en catalyse et en magnétisme.

6.2 Étude du vieillissement de nanoparticules de nickel

6.2.1 Étude du vieillissement de nanoparticules de nickel dans l'oleylamine pure.

Comme dans le cas du cobalt, nous avons étudié le vieillissement des NPs de nickel dans l'OAm pure (Fig. 32). À noter ici que nous n'avons pu réaliser les études de vieillissement que jusqu'à un mois par manque de temps. Le jour même de la synthèse nous

obtenons un diamètre de 10,7 nm avec une polydispersité de 13%, des valeurs qui rejoignent ce qui a été observé par Vivien et al.^{29,30} Deux jours après la synthèse, le diamètre reste constant ainsi que la dispersité (10,9 nm, 15%). Au bout d'une semaine il y a une baisse du diamètre moyen des particules qui reste constant ensuite jusqu'à deux semaines et un mois avec des diamètres moyens respectifs de 9,4 nm, 9,3 nm et 9 nm et la polydispersité respectivement à 15%, 18% et 17%. Cela reste tout du moins non significatif en prenant en compte les barres d'erreur. Comme dans le cas du cobalt les particules de nickel présentent donc une grande stabilité dans le temps lorsqu'elles sont conservées en solution.

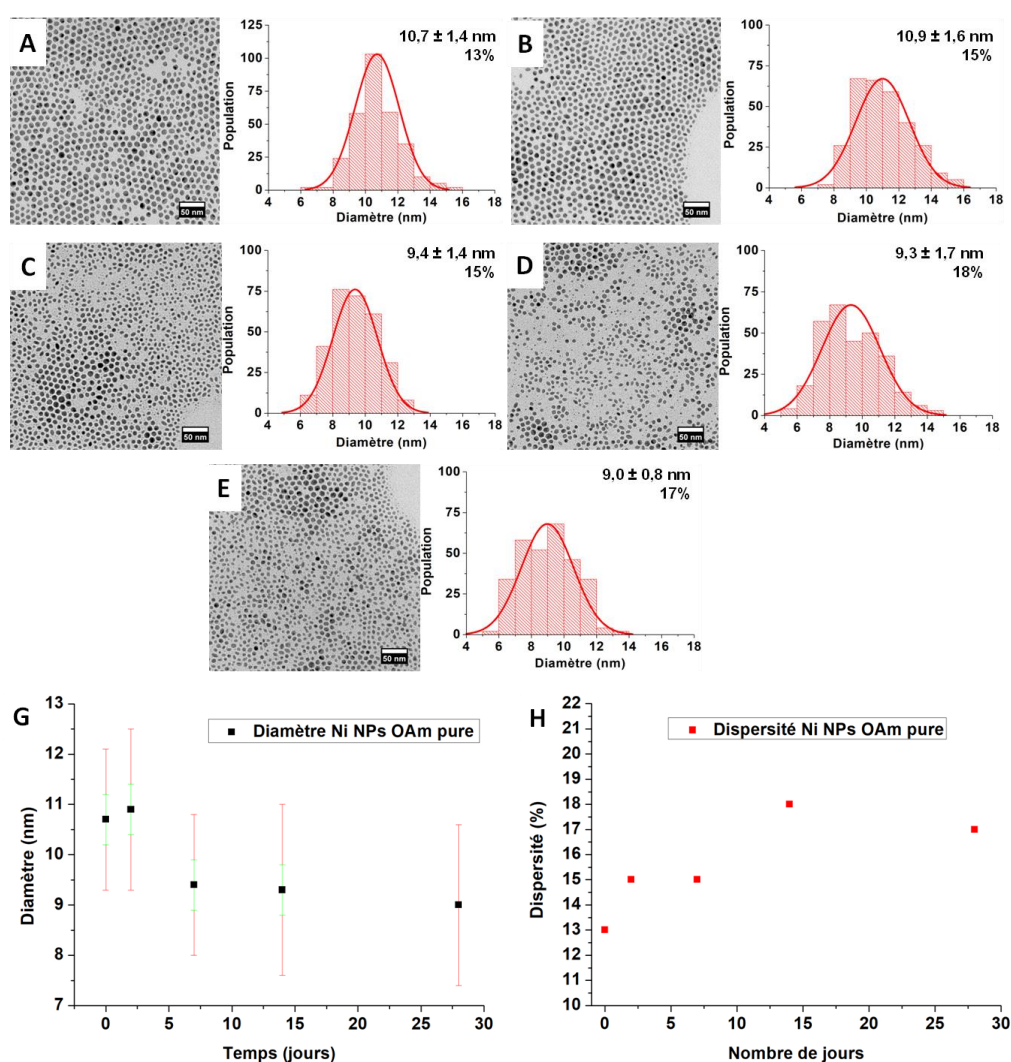
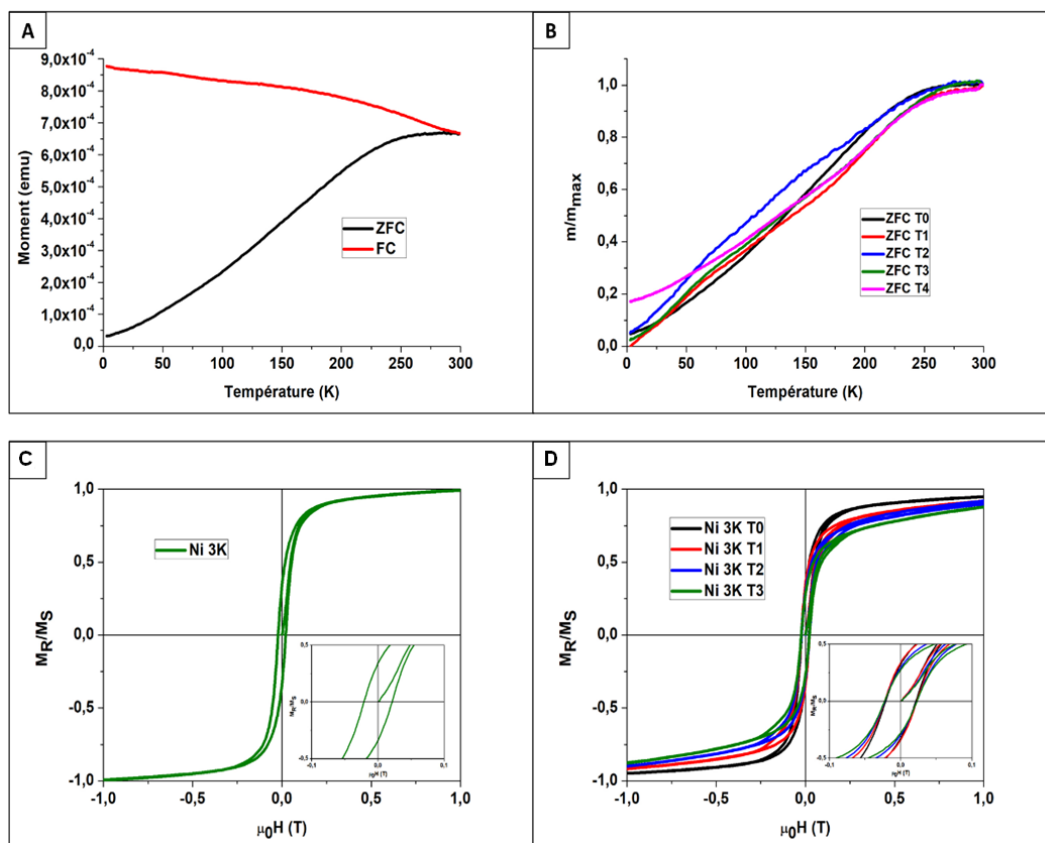


Figure 32 : Images MET et histogrammes de tailles des NPs de nickel synthétisé dans de l'OAm pure à différents temps de vieillissement : jour même (A), 2 jours (B), 1 semaine (C), 2 semaines (D), 1 mois (E) et 2 mois (F). Evolution du diamètre, barre d'erreur en verte (résolution), barre d'erreur en rouge (polydispersité) (G) et de la polydispersité (H) des NPs de nickel synthétisé dans de l'OAm pure au cours du temps

Concernant les propriétés magnétiques, les mesures à un mois et deux mois n'ont pas pu être effectuées dû au problème d'hélium mentionné précédemment. Les courbes ZFC-FC sont très similaires avec une température de blocage et d'irréversibilité égale ($\approx 300\text{K}$), ce qui est caractéristique d'une faible polydispersité. La température de blocage indique également que les NPs de nickel sont ferromagnétiques à température ambiante. Toutefois un léger épaulement vers 250K sur chacune des courbes ZFC (Fig. 33 A et B) est observé indiquant la présence de petites particules. À noter qu'aucun changement sur la courbe ZFC n'a lieu au cours du temps. Les cycles d'hystérèses sont ouverts et très étroits ce qui est caractéristique des matériaux magnétiques doux avec un champ coercitif et une aimantation rémanente faible (Fig 33.C et D). Un champ coercitif de $0,02\text{T}$ est mesuré. Il est plus faible que celui du cobalt ($0,06\text{T}$) qui est dû au fait que le nickel possède trois directions de facile aimantation sur les diagonales du cube (111) et donc possède une plus faible énergie d'anisotropie. Pour l'aimantation on trouve en moyenne une valeur autour de $0,3$ ce qui est bien plus faible que la valeur théorique pour une structure cfc ($0,8$). Cela peut s'expliquer par une forte perturbation des états de surfaces des NPs. Cela se confirme avec l'approche à saturation qui est beaucoup plus lente avec le vieillissement, traduisant les modifications des états de surface qui peuvent alors piéger les moments magnétiques. Ces résultats de magnétismes sont donc tout à fait cohérents avec les résultats MET, seule une légère variation des propriétés sont obtenues au cours du temps avec notamment une perturbation des états de surface, comme le montre l'évolution de l'approche à la saturation des cycles d'hystérèses.



3 K	Jour même (T0)	2 jours (T1)	1 semaine (T2)	2 semaines (T3)	1 mois (T4)	2 mois (T5)
T_B (K)	≈300	≈300	≈300	≈300	x	x
T_{irr} (K)	≈300	≈300	≈300	≈300	x	x
H_c (Oe)	214	221	228	229	x	x
M_R/M_S	0,34	0,37	0,32	0,28	x	x

Figure 33 : Courbe ZFC-FC pour des NPs de nickel synthétisée dans l'OAm pure, le jour même de la synthèse (A) et superposition des courbes ZFC pour chaque temps de vieillissement (B) Cycle d'hystérèse à 3K, le jour même de la synthèse (C) et superposition des cycles pour chaque temps de vieillissement (D). Tableau récapitulatif des valeurs du champ coercitif et de l'aimantation rémanente.

6.2.2 Vieillissement des nanoparticules de nickel ratio dans un mélange tétradécane / oleylamine

Nous allons maintenant regarder le vieillissement des NPs de nickel en utilisant une solution tétradécane / OAm dans un rapport 9:1 (Fig. 34). À noter ici que nous avons pu faire les mesures jusqu'à deux semaines de vieillissement par manque de temps et qu'il n'a pas été

possible de réaliser des mesures magnétiques du fait du problème d'hélium évoqué à la partie précédente. Le jour même de la synthèse, nous obtenons des particules avec un diamètre moyen de 13,3 et une dispersité de 10%, ce qui est en adéquation avec ce qu'on avait trouvé dans la partie 6.1 (12,5 nm, 13%). Les particules diminuent légèrement en taille après deux jours et une semaine de vieillissement avec un diamètre moyen respectif de 11,6 nm et 11,7 nm. Toutefois la polydispersité n'augmente pas (10% et 11%) et ces diminutions peuvent être dues aux incertitudes de résolution et dispersité mais aussi à la présence de différentes géométries de particules (cubes, tétraèdre, sphère) selon les zones de la grilles MET analysées, ce qui peut jouer sur la détermination du diamètre moyen.

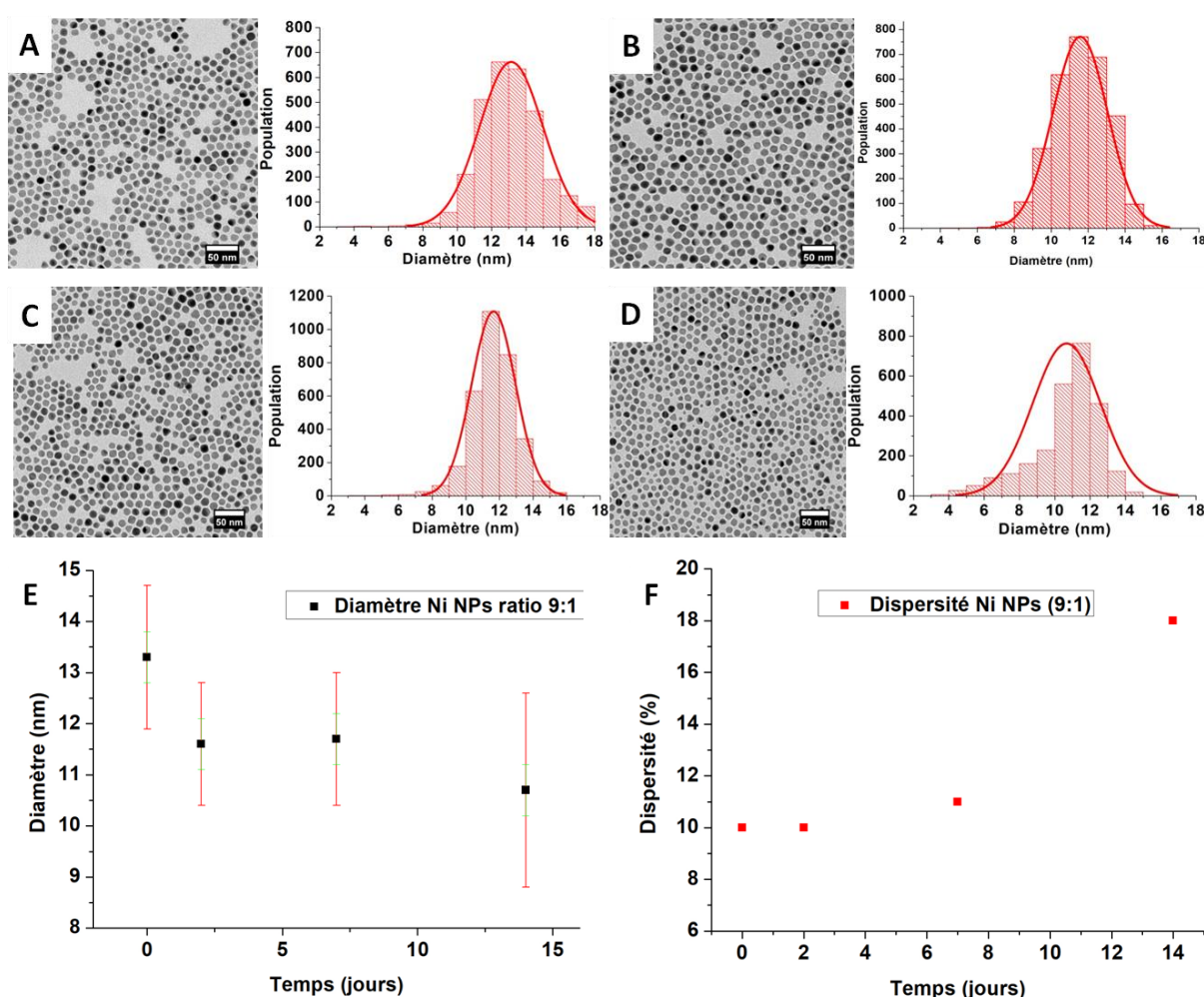


Figure 34 : Images MET et histogrammes de tailles des NPs de nickel synthétisés dans un ratio 9:1 à différents temps de vieillissement : jour même (A), 2 jours (B), 1 semaine (C) et 2 semaines (D). Evolution du diamètre (E) et de la polydispersité (F) des NPs de nickel synthétisées dans un ratio 9:1 au cours du temps.

Ainsi les études de vieillissement sur les nanoparticules de nickel ont montré en MET qu'elles n'évoluaient pas ou peu dans le temps quelque soit le mode de conservation (OAm pure ou mélange). Les mesures de magnétisme ont montré une grande stabilité dans l'OAm pure même s'il est probable que la surface évolue cours du temps probablement par des effets de désorption ou de dégradation de l'OAm en surface (qui n'est pas inerte comme nous le verrons dans le chapitre suivant). Ces études de vieillissement sur le nickel sont des résultats certes préliminaires car il faudra les reproduire sur le long terme (au moins deux mois), avec une caractérisation systématique des propriétés magnétiques plus poussée que nous n'avons pu réaliser sur cette période, mais cela montre néanmoins les grandes potentialités de cette synthèse et la grande qualité des matériaux produits.

7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord montré que l'optimisation de la synthèse monotope de nanoparticule magnétiques obtenues par un procédé simple de dismutation d'un précurseur organo-métallique $\text{CoClPPh}_3)_3$, dans l'oleylamine qui joue le rôle de solvant, d'agent passivant et de facilitateur de la dismutation. Néanmoins pour les études et les applications il a paru intéressant de diminuer la quantité d'OAm dans la synthèse et dans ce cadre nous avons montré que cette diminution de la quantité d'OAm n'était pas possible au-delà du ratio 9:1 car on perdait par la suite le contrôle sur la dispersité et la taille des particules. Même si théoriquement 2 eq. d'OAm sont suffisants pour favoriser la dismutation descendre en-dessous de 6 eq. empêche le contrôle de forme, cela est dû aux différents rôles de l'OAm dans la synthèse et aussi à la grande difficulté d'obtenir de l'OAm réellement pur.

Dans le but de développer les applications de nos nanoparticules que ce soit en magnétisme ou en catalyse, nous avons ensuite étudié le vieillissement des particules de cobalt. Nous avons pu mettre en évidence que les NPs de cobalt étaient stables au moins pendant un mois qu'elles soient conservées dans l'OAm pure ou dans un mélange tétradécane / OAm (ratio 9:1) mais qu'elles se dégradaient davantage au bout de deux mois avec l'apparition d'oxyde et de petites particules ce qui modifie profondément les propriétés magnétiques.

Enfin proposant une synthèse sans OAm mais aussi sans chauffage et avec un meilleur rendement, nous avons pu optimiser cette synthèse pour obtenir des particules de cobalt-hc à température ambiante. En mélangeant le complexe de cobalt (I) avec le tridécanol utilisé comme agent stabilisant dans le THF, cela a conduit à la formation de NPs de cobalt de faible dispersion structurale (8,7 nm, 7%) après six minutes de réaction. Lorsque le substituant halogène sur le complexe varie, il est possible de moduler la taille allant de 2,7 à 8,7 nm. De plus il a été montré que même si le rendement n'était pas excellent dans un premier temps dû à la dismutation (42%) il pouvait être optimisé grâce à un mécanisme de recyclage des sous-produits et atteindre 68% après deux cycles. Comparer à la littérature cette synthèse propose une approche plus propre et une voie moins énergétique donc plus soutenable en vue d'une éventuelle production à grande échelle. L'autre gros avantage de cette synthèse à température ambiante est qu'elle peut effectuer un échange de ligand très facilement et ce avec différents types de ligands (phosphine, oxyde de phosphine, amine, acide carboxylique) permettant d'ouvrir différentes voies d'application comme la catalyse. Dans ce dernier domaine les tests catalytiques primaires ont montré une conversion élevée et une sélectivité intéressante avec une inversion du rapport E/Z dans le cas de semi-hydrogénation d'alcyne selon les propriétés chélatantes du substrat (cette étude a fait l'objet d'un article dans ACS Inorganic Chemistry paru en 2020¹⁹).

Sachant maintenant que le mélange tétradécane / OAm 9:1 est l'optimum de la synthèse haute température, nous l'avons étendue à un autre métal avec des propriétés proches, le nickel. La synthèse a montré qu'elle était proche en taille de celles obtenues dans l'OAm pure mais de manière inattendue la morphologie est nettement différente avec la présence de différentes géométries au sein des particules (carré, cercle, triangle...). Cela pourrait indiquer un effet de l'OAm sur le processus de nucléation qui selon sa quantité pourrait faciliter un type de nucléi ou un autre. Toutefois cela ne semble pas jouer sur les propriétés magnétiques qui sont très similaires à celles des particules obtenues dans la synthèse avec l'OAm pure. Enfin, il semblerait que le nickel soit comme le cobalt très stable dans le temps même si la surface est peut-être modifiée notamment aux niveaux des propriétés magnétiques.

On voit donc dans ce chapitre que cette synthèse monotope est à la fois robuste, simple et reproductible, qu'elle peut être étendue à d'autres métaux susceptibles de dismuter, mais nous montrons aussi que l'oleylamine est certes très simple d'utilisation mais aussi complexe dans sa mise en œuvre du fait de sa pureté incertaine et que son rôle dans la synthèse n'est pas celui couramment admis dans la littérature. On peut aussi s'interroger sur son action au temps long car en présence de métaux il n'est pas inerte comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

Références

1. Greeley, J. *et al.* Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nat. Chem.* **1**, 552–556 (2009).
2. Cobo, S. *et al.* A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water. *Nat. Mater.* **11**, 802–807 (2012).
3. de la Pena O'Shea, V. A., Campos-Martín, J. M. & Fierro, J. L. G. Strong enhancement of the Fischer-Tropsch synthesis on a Co/SiO₂ catalyst activate in syngas mixture. *Catal. Commun.* **5**, 635–638 (2004).
4. Beaumont, S. K. Recent developments in the application of nanomaterials to understanding molecular level processes in cobalt catalysed Fischer-Tropsch synthesis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5034–5043 (2014).
5. Bibring, H. & Sebilléau, F. Structure et transformation allotropique du cobalt. *Rev. Métallurgie* **52**, 569–578 (1955).
6. Hergt, R., Dutz, S., Müller, R. & Zeisberger, M. Magnetic particle hyperthermia: Nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, (2006).
7. Krishnan, K. M. *et al.* Nanomagnetism and spin electronics: Materials, microstructure and novel properties. *J. Mater. Sci.* **41**, 793–815 (2006).
8. Chen, F. *et al.* Selective Semihydrogenation of Alkynes with N-Graphitic-Modified Cobalt Nanoparticles Supported on Silica. *ACS Catal.* **7**, 1526–1532 (2017).
9. de la Peña O'Shea, V. A., de P. R. Moreira, I., Roldán, A. & Illas, F. Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: The α , β , and ϵ -phases from density functional theory calculations. *J. Chem. Phys.* **133**, (2010).

10. Puentes, V. F., Zanchet, D., Erdonmez, C. K. & Alivisatos, A. P. Synthesis of hcp-Co nanodisks. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12874–12880 (2002).
11. Dumestre, F. *et al.* Shape control of thermodynamically stable cobalt nanorods through organometallic chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41**, 4286–4289 (2002).
12. Petit, C., Wang, Z. L. & Pileni, M. P. Ferromagnetic cobalt nanocrystals achieved by soft annealing approach-From individual behavior to mesoscopic organized properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, 390–399 (2007).
13. Petit, C. & Pileni, M. P. Nanosize cobalt boride particles: control of the size and properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **166**, 82–90 (1995).
14. Soumare, Y. *et al.* Oriented magnetic nanowires with high coercivity. *J. Mater. Chem.* **18**, 5696–5702 (2008).
15. Puentes, V. F., Krishnan, K. M. & Alivisatos, A. P. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science (80-.)*. **291**, 2115–2117 (2001).
16. Liakakos, N. *et al.* The big impact of a small detail: Cobalt nanocrystal polymorphism as a result of precursor addition rate during stock solution preparation. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17922–17931 (2012).
17. Meziane, L. Nanomatériaux mono et bimétalliques à forte anisotropie magnétique. (2016).
18. Meziane, L. *et al.* Hcp cobalt nanocrystals with high magnetic anisotropy prepared by easy one-pot synthesis. *Nanoscale* **8**, 18640–18645 (2016).
19. Sodreau, A. *et al.* Simpler and Cleaner Synthesis of Various Capped Cobalt Nanocrystals Applied in the Semihydrogenation of Alkynes. *Inorg. Chem.* **59**, 13972–13978 (2020).

20. Yu, Y. *et al.* Monodisperse MPt (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) nanoparticles prepared from a facile oleylamine reduction of metal salts. *Nano Lett.* **14**, 2778–2782 (2014).
21. Zheng, N., Fan, J. & Stucky, G. D. One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6550–6551 (2006).
22. Andrieux-Ledier, A., Tremblay, B. & Courty, A. Synthesis of silver nanoparticles using different silver phosphine precursors: Formation mechanism and size control. *J. Phys. Chem. C* **117**, 14850–14857 (2013).
23. Goubet, N., Richardi, J., Albouy, P. A. & Pileni, M. P. How to predict the growth mechanism of supracrystals from gold nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 417–422 (2011).
24. Aresta, M., Rossi, M. & Sacco, A. Tetraco-ordinated complexes of cobalt(I). *Inorganica Chim. Acta* **5**, 698–700 (1971).
25. Rhyoo, H. Y., Lee, B. Y., Bae Yu, H. K. & Chung, Y. K. Study of the reactivity of ClCo(PPh₃)₃. *J. Mol. Catal.* **92**, 41–49 (1994).
26. Mourdikoudis, S. & Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chem. Mater.* **25**, 1465–1476 (2013).
27. Nam, K. M. *et al.* Single-crystalline hollow face-centered-cubic cobalt nanoparticles from solid face-centered-cubic cobalt oxide nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 9504–9508 (2008).
28. Sun, S., Fullerton, E. E., Weller, D. & Murray, C. B. Compositionally controlled FePt nanoparticle materials. *IEEE Trans. Magn.* **37**, 1239–1243 (2001).
29. Vivien, A. Complexes de cobalt (I) : synthèse raisonnée de nanocristaux mono- ou bimétalliques et applications catalytiques. (2018).

30. Vivien, A. *et al.* Role of Oleylamine Revisited: An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals. *Chem. Mater.* **31**, 960–968 (2019).
31. Guo, H. *et al.* Disproportionation route to monodispersed copper nanoparticles for the catalytic synthesis of propargylamines. *RSC Adv.* **3**, 19812–19815 (2013).
32. Strach, M. *et al.* Insights into Reaction Intermediates to Predict Synthetic Pathways for Shape-Controlled Metal Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 16312–16322 (2019).
33. Jiang, J., Kim, S. H. & Piao, L. The facile synthesis of Cu@SiO₂ yolk-shell nanoparticles via a disproportionation reaction of silica-encapsulated Cu₂O nanoparticle aggregates. *Nanoscale* **7**, 8299–8303 (2015).
34. Bergamini, G. *et al.* Synthesis of small gold nanoparticles: Au(I) disproportionation catalyzed by a persulfurated coronene dendrimer. *Chem. Commun.* **1**, 4167–4169 (2007).
35. Klein, H. F. & Karsch, H. Tris(trimethylphosphine)cobalt(I) Halides. Preparation and Properties. *Inorg. Chem.* **14**, 473–477 (1975).
36. Baranov, D. *et al.* Purification of Oleylamine for Materials Synthesis and Spectroscopic Diagnostics for trans Isomers. *Chem. Mater.* **31**, 1223–1230 (2019).
37. Zamanpour, M., Bennett, S., Taheri, P., Chen, Y. & Harris, V. G. Magnetic properties and scale-up of nanostructured cobalt carbide permanent magnetic powders. *J. Appl. Phys.* **115**, 2012–2015 (2014).
38. Ener, S. *et al.* Consolidation of cobalt nanorods: A new route for rare-earth free nanostructured permanent magnets. *Acta Mater.* **145**, 290–297 (2018).
39. Chattopadhyay, S. *et al.* Toxicity of cobalt oxide nanoparticles to normal cells; An in vitro and in vivo study. *Chem. Biol. Interact.* **226**, 58–71 (2015).

40. Abudayyak, M., Gurkaynak, T. A. & Özhan, G. In vitro evaluation of cobalt oxide nanoparticle-induced toxicity. *Toxicol. Ind. Health* **33**, 646–654 (2017).
41. Wang, Q., Lee, S. & Choi, H. Aging study on the structure of FeO-nanoparticles: Stabilization, characterization, and reactivity. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2027–2033 (2010).
42. Khan, U. S. *et al.* Aging study of the powdered magnetite nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **189**, 86–89 (2017).
43. Cao, S., Tao, F. F., Tang, Y., Li, Y. & Yu, J. Size- and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 4747–4765 (2016).
44. Nogués, J. *et al.* Exchange bias in nanostructures. *Phys. Rep.* **422**, 65–117 (2005).
45. Verelst, M. *et al.* Synthesis and characterization of CoO, Co₃O₄, and mixed Co/CoO nanoparticles. *Chem. Mater.* **11**, 2702–2708 (1999).
46. Avila Gutierrez, M. A. Effet de la nanocristallinité sur les croissances homogènes et hétérogènes des supercristaux magnétique de cobalt. (2019).
47. Costanzo, S. Synthèse, caractérisation et spectroscopie de nanoparticules de Co et (coeur)Co/(coquille)CoO auto-organisées. (2017).
48. Mourdikoudis, S., Pallares, R. M. & Thanh, N. T. K. Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale* **10**, 12871–12934 (2018).
49. Moisset, A. *et al.* The five shades of oleylamine in a morphological transition of cobalt nanospheres to nanorods. *Nanoscale* **13**, 11289–11297 (2021).

50. Naumenko, N. K., Mukhin, N. N. & Aleskovskii, V. B. Oxygen solubility in Benzene and Methylbenzene. *J. Appl. Chem USSR* **42**, 2376–81 (1969).
51. Schumpe, A. & Lühring, P. Oxygen Diffusivities in Organic Liquids at 293.2 K. *J. Chem. Eng. Data* **35**, 24–25 (1990).
52. Radu, F. *et al.* Interfacial domain formation during magnetization reversal in exchange-biased CoO/Co bilayers. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **67**, 1–11 (2003).
53. Chandra, S., Khurshid, H., Phan, M. H. & Srikanth, H. Asymmetric hysteresis loops and its dependence on magnetic anisotropy in exchange biased Co/CoO core-shell nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **101**, (2012).
54. Hwang, S. J., Powers, D. C., Maher, A. G. & Nocera, D. G. Tandem redox mediator/Ni(II) trihalide complex photocycle for hydrogen evolution from HCl. *Chem. Sci.* **6**, 917–922 (2015).
55. Gosser, L. W. Synthesis and Properties of Cobalt(I) Compounds. II. An Ortho-Metalated (Triphenyl phosphite)cobalt(I) Complex. *Inorg. Chem.* **14**, 1453–1456 (1975).
56. Guillaumont, M. Modélisation quantique de la réduction de précurseurs de Cobalt et de Cuivre en vue de la formation de nanoparticules métalliques. (Sorbonne Université, 2020).
57. Legrand, J., Petit, C., Bazin, D. & Pileni, M. P. Collective effect on magnetic properties of 2D superlattices of nanosized cobalt particles. *Appl. Surf. Sci.* **164**, 186–192 (2000).
58. Zhang, Z., Chen, X., Zhang, X. & Shi, C. Synthesis and magnetic properties of nickel and cobalt nanoparticles obtained in DMF solution. *Solid State Commun.* **139**, 403–405 (2006).

59. Petit, C., Russier, V. & Pileni, M. P. Effect of the Structure of Cobalt Nanocrystal Organization on the Collective Magnetic Properties. *J. Phys. Chem. B* **107**, 10333–10336 (2003).
60. Zhang, L., Zhou, M., Wang, A. & Zhang, T. Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms. *Chem. Rev.* **120**, 683–733 (2020).
61. Delgado, J. A., Benkirane, O., Claver, C., Curulla-Ferré, D. & Godard, C. Advances in the preparation of highly selective nanocatalysts for the semi-hydrogenation of alkynes using colloidal approaches. *Dalt. Trans.* **46**, 12381–12403 (2017).
62. Asensio, J. M., Bouzouita, D., Van Leeuwen, P. W. N. M. & Chaudret, B. σ -H-H, σ -C-H, and σ -Si-H Bond Activation Catalyzed by Metal Nanoparticles. *Chem. Rev.* **120**, 1042–1084 (2020).
63. Kwon, S. G. *et al.* Capping ligands as selectivity switchers in hydrogenation reactions. *Nano Lett.* **12**, 5382–5388 (2012).

Chapitre 3 : Étude mécanistique de la transition morphologique sphères-bâtons des nanoparticules de cobalt

Sommaire

Chapitre 3 : Étude mécanistique de la transition morphologique sphères-bâtons des nanoparticules de cobalt	143
1. Introduction	145
2. Étude <i>in situ</i> et <i>pseudo in situ</i> de la transition morphologique	149
2.1 Suivi <i>pseudo in-situ</i> par TEM	149
2.2 Suivi <i>pseudo in-situ</i> par SAXS.....	154
2.3 Suivi <i>in-situ</i> par MET-environnemental	159
3. Étude mécanistique de la transition.....	162
3.1 Tests de réduction du cobalt (II) et formation de NBs	162
3.2 Déshydrogénation de l'amine primaire	165
3.3 Réduction du cobalt (II) par l'hydrogène	167
3.4 Processus de gravure oxydante	169
3.5 Proposition d'un mécanisme et d'un cycle d'autocatalyse de la transition morphologique	171
4. Extension de la synthèse à d'autres amines.	172
5. Extension du mécanisme de transition sphère-bâton au nickel.....	176
6. Conclusion.....	178
Références :	180

1. Introduction

La synthèse de NPs de cobalt est un sujet relativement ancien au laboratoire, les premières synthèses utilisant la voie micellaire ont été développées par Petit et al.¹ et ont continué jusqu'à celles récemment développées avec la synthèse organométallique par voie de dismutation.² Si les mécanismes intervenant dans le contrôle de la taille et de sa dispersion sont plutôt bien compris et maîtrisés, la compréhension des étapes mécanistiques menant au contrôle de la forme des NPs est toujours un défi. En effet, de nombreux, paramètres physico-chimiques tels que la nature des réactifs, la température, les concentrations, les ligands utilisés pour stabiliser les particules... peuvent fortement influencer la morphologie.³ Ceci est particulièrement vrai pour les synthèses de nanobâtonnets (NBs), qui ont été intensément étudiées. Indéniablement, les NBs de cobalt sont un parfait exemple de l'influence de l'anisotropie de forme sur les propriétés magnétiques.^{4,5} En effet, considérer des nanocristaux de structure hexagonale et de rapport d'aspect supérieur permet d'augmenter leur énergie magnétique⁶ ce qui en fait de bons candidats pour leurs utilisations en électronique⁷ ou pour le stockage magnétique à haute densité.⁸ Par ailleurs les NBs de cobalt ont montré une grande capacité à catalyser des réactions chimiques telles que les réactions Fischer-Tropsch⁹ ou de déshydrogénation (« acceptor-less dehydrogenation ») comparativement à des nanodisques ou des cubes de structure cfc et ϵ .¹⁰ La structure cristalline et la nature des facettes exposées en surface est à l'origine de ces effets sur la réactivité. Mais là encore les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la synthèse des NBs ne sont pas toujours clairement identifiés selon le métal,¹¹⁻¹³ si l'on veut aller au-delà des considérations sur les empoisonnements de face de croissance.

Il y a de nombreuses études en nanochimie pour contrôler la forme des nano-objets mais dans la littérature, seules quelques études sur la formation de morphologies anisotropes ont été observées et reportées.^{14,15} Les mécanismes proposés qui peuvent expliquer ces évolutions anisotropiques sont principalement de deux natures : le premier mécanisme est celui d'une croissance dirigée lors de la synthèse. Par exemple, dans le cas de synthèses par germination des NPs anisotropes mono-métalliques, ils peuvent être obtenus à partir de germes isotropes. La première étape consiste à synthétiser des germes métalliques contrôlés en taille, morphologie et cristallinité et de les faire ensuite croître dans une seconde étape à partir d'une solution de croissance contenant un sel métallique qui peut être de même nature

que celui des germes (monométalliques) ou différents (bimétalliques). Le contrôle de la morphologie lors de la croissance s'explique par des adsorptions spécifiques d'espèces (molécules, ions, ...) sur certaines faces cristallographiques qui vont s'exprimer alors que les facettes de plus haute énergie vont continuer à croître et donc disparaître. Il s'agit d'un processus de croissance par condensation des atomes sur les faces de germes cristallisés pré-existant. Cette méthode pour la croissance de nanobâtons a été développée dès le début des années 2000 par Jana et al. pour l'or,¹⁶ en utilisant notamment le CTAB (Cetyl-Tri-methyl Ammonium Bromide, $C_{19}H_{42}BrN$) qui est une longue chaîne carbonée qui s'adsorberait préférentiellement sur les faces {110} favorisant ainsi la croissance préférentielle selon le plan {001}. Cette méthode sera ensuite optimisée et la mécanistique comprise par Nikoobakht et al.¹⁷ Ce type de synthèse s'est également étendu à d'autres métaux tels que l'argent¹⁸ et le cuivre^{19,20} pour la plasmonique, le palladium²¹ ou encore à des quantum-dots²² (CdSe) afin de contrôler l'émission lumineuse. Le deuxième mécanisme permettant de transiter entre des sphères et des bâtons est l'agrégation. Dans ce cas, les différents germes/nanoparticules sphériques déjà présents dans le milieu vont s'associer pour former des particules anisotropes. Cela est beaucoup moins observé dans la littérature mais on trouve notamment des exemples pour le fer^{23,24} mais aussi les quantum-dots.²⁵

Dans le cas spécifique du cobalt, quelques travaux présentent la synthèse de nanobâtons et des mécanismes sont proposés pour ce contrôle de forme. Ils sont de deux natures : soit par réduction de précurseurs organométalliques soit par un procédé polyol (Figure 1). Ainsi, la réduction de complexes de cobalt coordonnés en présence d'un mélange d'acides carboxyliques et de ligands aminés sous pression d'hydrogène à 150°C forment des NBs par agrégation (Fig. 1, carré orange). Cela s'explique par un mécanisme en trois étapes principales : une nucléation rapide puis une croissance rapide, la réduction du complexe de cobalt dans un premier temps est suivie d'une croissance par coalescence des nuclei formés une fois la réduction complète terminée.^{14,26,27} Concernant les synthèses par procédé polyol (Fig. 1, carré vert), les NBs sont obtenues par la réduction des sels de carboxylate de cobalt en présence d'une faible quantité de $[RuCl_3]$ ou $[IrCl_3]$ (2,5%) et de NaOH à 180°C selon une croissance par condensation. Au cours de la réaction, il a été établi qu'une formation initiale de germes de ruthénium ou d'iridium avait lieu et représentait l'étape de nucléation puis dans un second temps il y avait la réduction du précurseur de cobalt et cette réduction séquentielle induisait directement la croissance directionnelle selon les facettes des germes de Ru/Ir.^{15,28,29}

Pour la voie organométallique et le processus polyol, l'adsorption favorable du ligand carboxylate au niveau des facettes $\{112\bar{0}\}$ induit une fixation plus facile des nuclei le long de l'axe c .^{27,30} De plus, une maturation d'Oswald peut être nécessaire pour diminuer la dispersion structurale (taille, rapport d'aspect,...) des NBs.

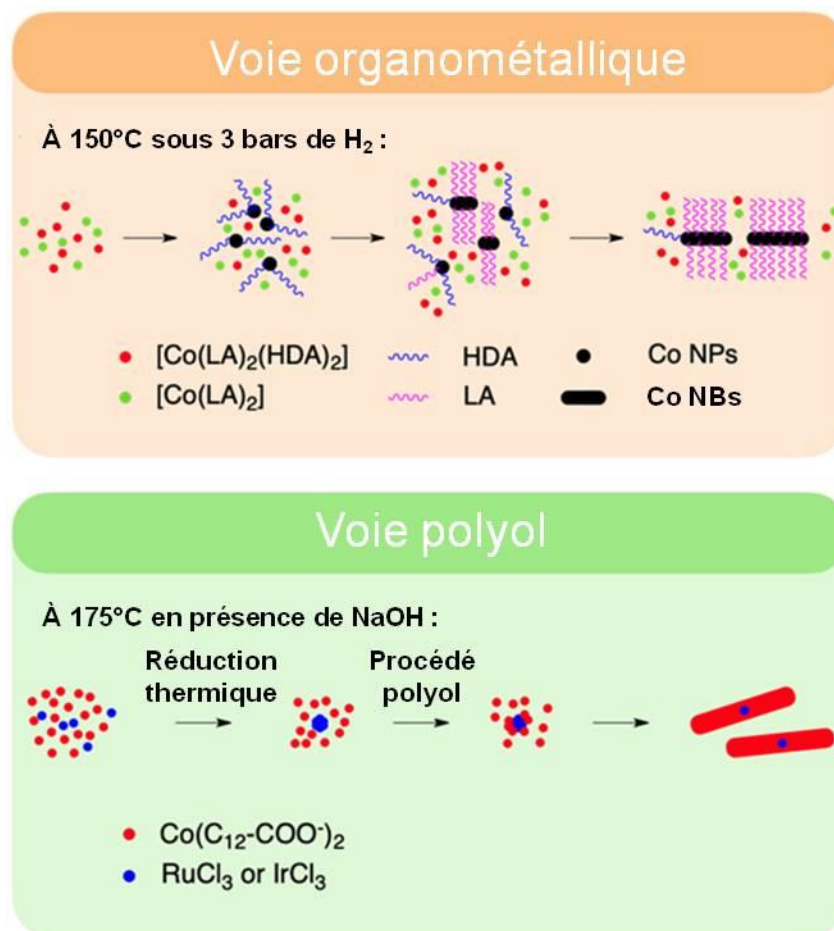


Figure 1 : Différentes méthodes de synthèses et explications mécanistiques pour la formation de NBs de cobalt.

Comme rappelé dans le chapitre 2, il a été établi dans la thèse d'A. Vivien³¹ que l'OAm était capable d'effectuer un échange de ligand sur le complexe de départ [CoCl(PPh₃)₃] résultant de la formation de [CoCl(PPh₃)_{3-n}(OAm)_n] et ainsi promouvoir le processus de dismutation.³² De plus L. Meziane a montré que lorsque le temps de réaction est prolongé de 1h à 10h à température constante (190°C), les NPs initiales, sphériques, sont remplacées par des NBs. D'autre part, la proportion des sphères par rapport aux NBs diminue avec le temps de réaction. Ces observations suggèrent que la première réaction de dismutation conduit dans un premier temps à la formation de NPs sphériques qui, au cours du temps, selon un ou plusieurs mécanismes conduit à une population unique de NBs (Fig. 2).² Il est notable

de constater que ce type de transition entre des nano-objets sphériques de grande taille vers des nanobâtons n'a jamais été observés dans la littérature. De façon intéressante, il est important de noter que cette transition morphologique n'a nécessité aucun ajout de réactifs (germes métalliques, mélanges de tensioactifs, ...) ou de paramètres physico-chimiques (concentration, température ou pression). Seul le temps de réaction a changé.

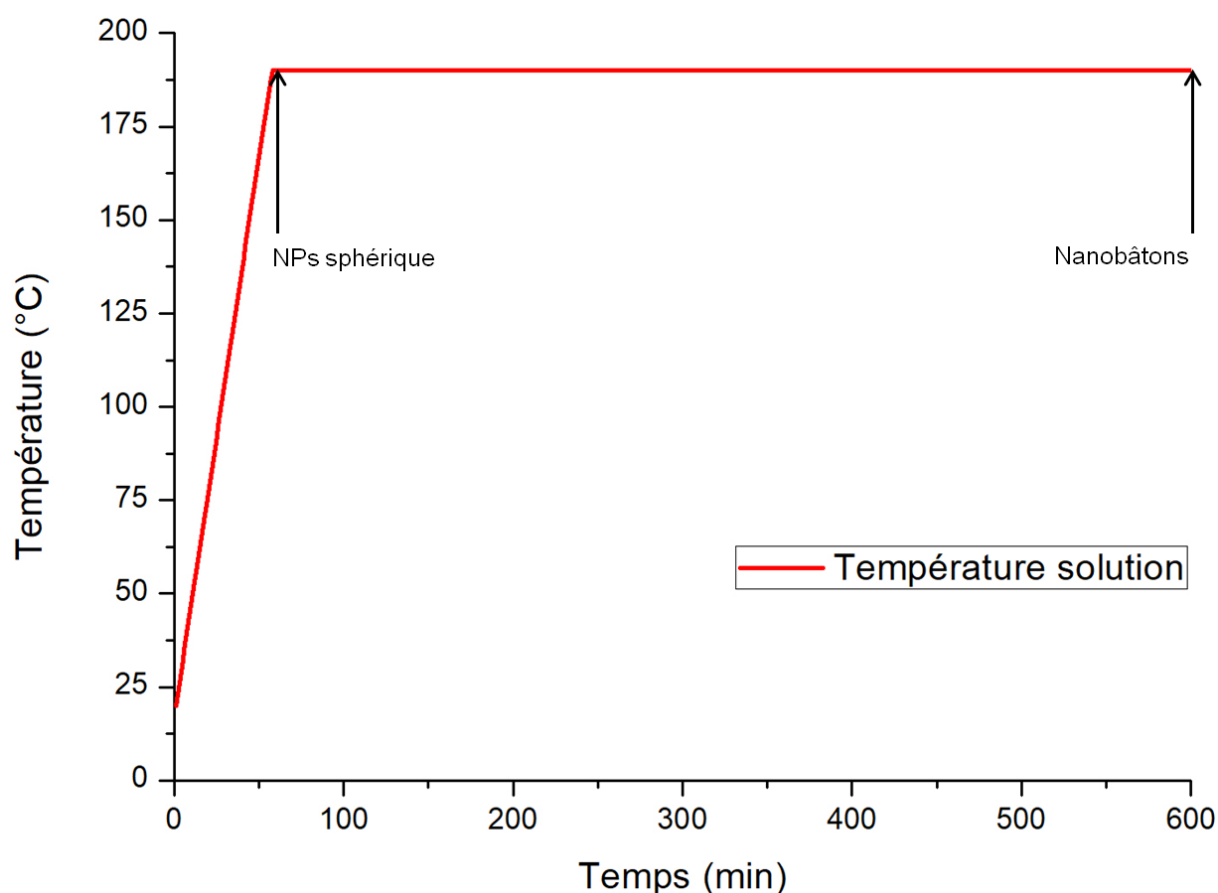


Figure 2 : Température de la solution en fonction du temps de réaction lors de la synthèse de NPs de cobalt dans l'OAm

Pour comprendre ce mécanisme de transition morphologique, nous nous appuyerons dans un premier temps sur des techniques *in-situ* (MET-environnemental, SAXS) puis sur des observations *ex-situ*. Considérer de telles techniques nous permettra d'obtenir des informations en temps réels et comprendre le mécanisme global de formation. Enfin nous varierons différents paramètres (amines, métaux) afin de voir si le mécanisme proposé peut être étendu.

2. Étude *in situ* et *pseudo in situ* de la transition morphologique

Dans cette étude nous utiliserons la synthèse des NBs de cobalt qui a été précédemment décrite par L. Meziane.³³ La synthèse consiste à solubiliser le précurseur de cobalt (I), $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, dans l'OAm puis de chauffer la solution jusqu'à 190°C (1h) et de maintenir la solution sous agitation à cette température pendant 9h, le temps total de la réaction est alors de 10h. Une fois la solution refroidie à température ambiante, les particules sont lavées à l'éthanol puis redispersées dans le toluène. Le protocole est décrit en détail dans la partie expérimentale (c.f partie expérimentale, partie 1.2.3).

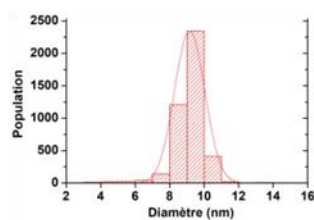
2.1 Suivi *pseudo in-situ* par TEM

Pour comprendre cette transition morphologique des NPs sphériques vers les NBs, une étude cinétique a d'abord été réalisée en observant par microscopie électronique les NCs obtenus selon le temps de réaction. À cet effet, des échantillons ont été prélevés (500 μL) dans la solution à 1h, 3h, 5h, 7h et 10h puis lavés et redispersés en solution ; des études statistiques des objets (taille et forme) ont été effectuées à partir des images MET (Fig. 3). Après une heure de réaction, des NPs sphériques homogènes en taille et en forme ont été collectées et un surnageant bleu-violet de cobalt (II) résultant de la dismutation a été observé³² (Fig. 3.A). Au bout de trois heures, les premiers NBs commencent à apparaître essentiellement sur les bords des assemblées 2D constituées de nanosphères (Fig. 3.B) ; à 5h puis 7h, il y a de plus en plus de NBs (Fig. 3.C et D) jusqu'à obtenir une population unique de NBs après dix heures de réaction (Fig. 3.E). Il est important de souligner qu'après 10h le surnageant est incolore. Cette observation suggère fortement la consommation du cobalt (II) initialement formé lors de la dismutation.

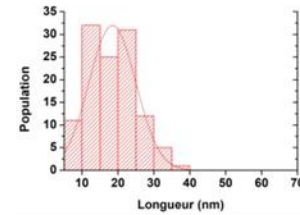
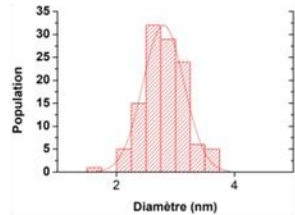
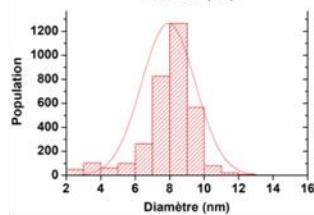
Sphère

Bâton

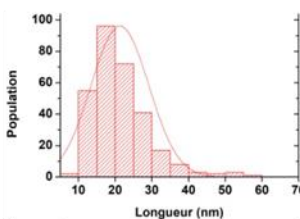
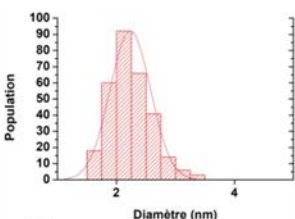
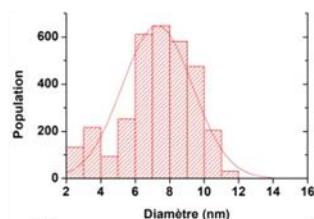
A
1h



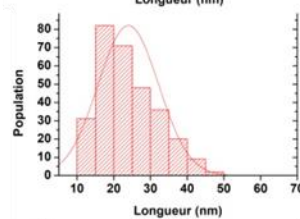
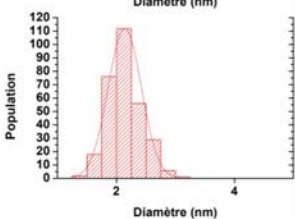
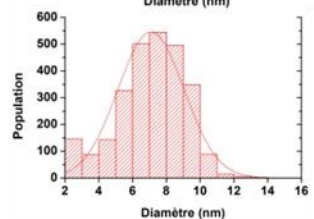
B
3h



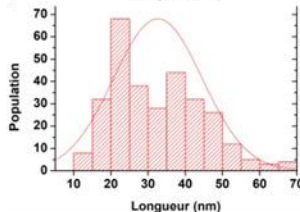
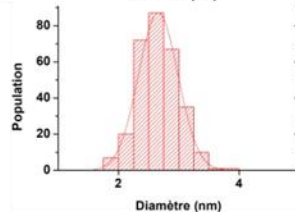
C
5h



D
7h



E
10h



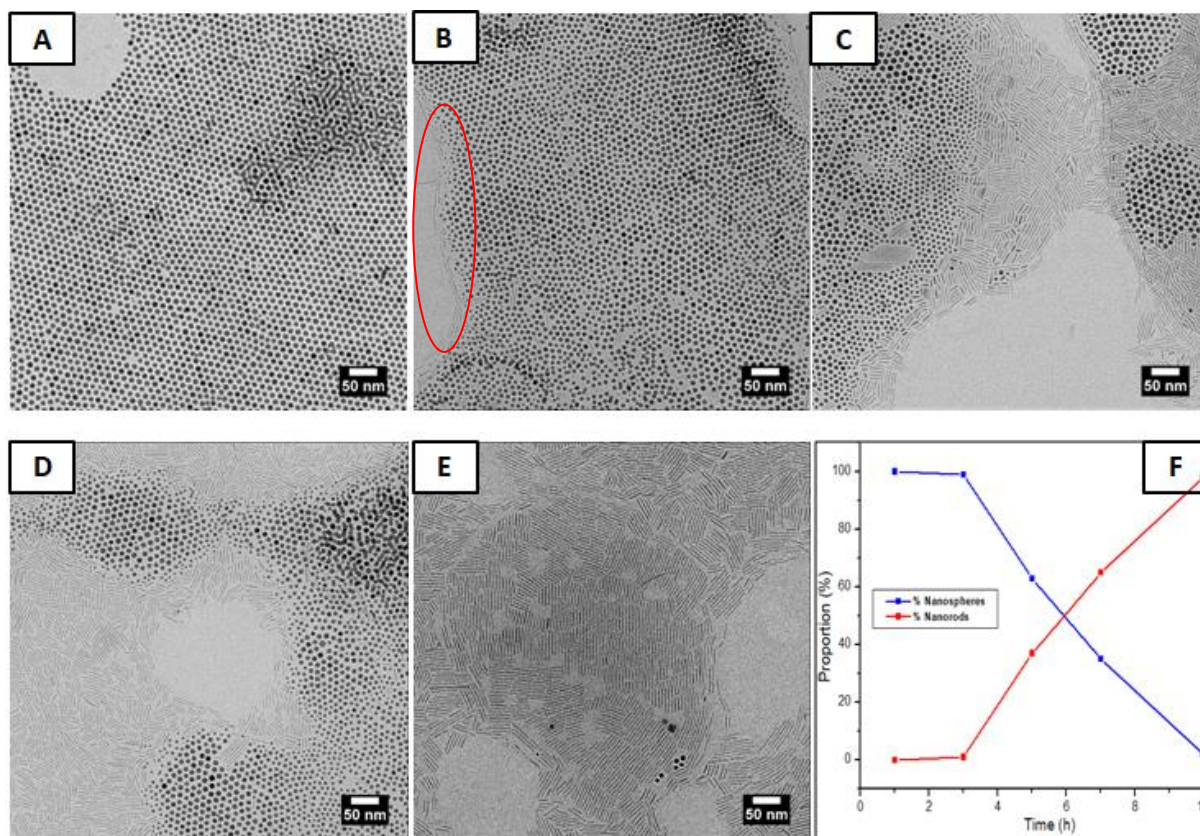


Figure 3 : Synthèse de NPs de cobalt avec 10 mL d'OAm. Échantillons collectés (1 mL) puis lavés à l'EtOH (3 mL) à 1h (A), 3h (B), 5h (C), 7h (D) et 10 (E). Proportion des sphères et des bâtonnets de cobalt au cours du temps (F). Histogrammes de tailles des nano-objets.

Plusieurs observations nous ont permis d'avancer des pistes de réflexion quant au mécanisme de transition.

Tout d'abord, l'absence de coloration du surnageant met en évidence la disparition du produit de réaction de dismutation $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_{2-n}(\text{OAm})_n]$ (bleu-violet en solution) qui suggérerait une réduction de cet intermédiaire de cobalt (II) en $\text{Co}(0)$. D'autre part, la section des NBs est de 2-3 nm, bien plus petite que le diamètre des sphères (9,2 nm), ce qui exclut une formation des NBs par agrégation des nanosphères entre elles. (Fig. 4). La population de nanosphères diminue au fur et à mesure pendant que celle des nanobâtons augmente (Fig. 3.F). Par ailleurs, le diamètre des NPs sphériques diminue au cours du temps alors que l'on observe une augmentation du rapport d'aspect des NBs de cobalt. Il est important de noter que la polydispersité des sphères augmente. Cela suggère à ce stade un possible processus de dissolution des sphères au profit de la formation concomitante des NBs.

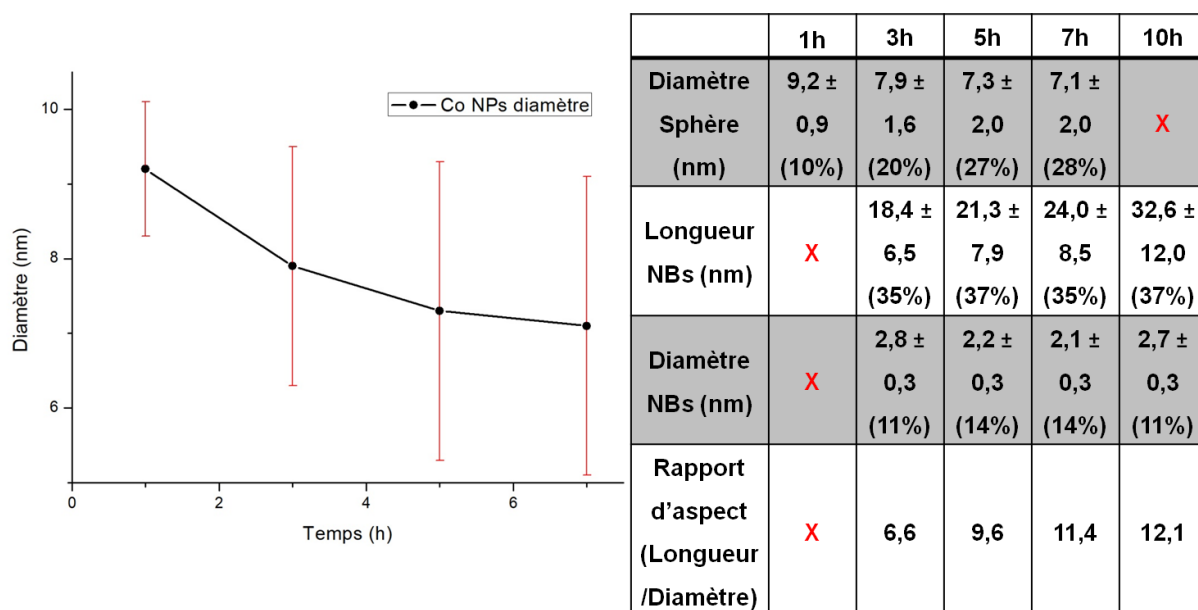


Figure 4 : Data des images MET de la synthèse des NPs dans l'OAm.

Un mécanisme possible pouvant expliquer la dissolution des NPs et la croissance des bâtons dans le milieu réactionnel est la gravure oxydante (« oxydative etching » en anglais). La gravure oxydante a souvent été proposée dans la littérature.^{34–36} En particulier, elle induit des évolutions structurales de polycristaux vers des monocristaux par dissolution des défauts d'empilement ou encore le façonnage de morphologies différentes par ajout ou suppression d'atomes. En particulier, elle peut avoir un effet drastique sur les étapes de nucléation et croissance.

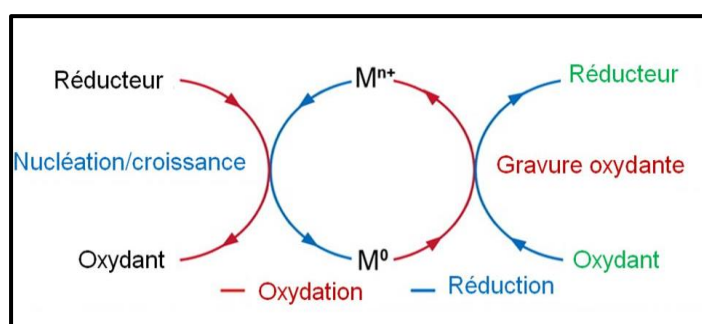


Figure 5 : Schéma explicatif de la gravure oxydante.³⁵

La gravure oxydante peut être favorisée par de nombreux agents chimiques parmi lesquels les chlorures, l'oxygène ou encore l'eau oxygénée sont les plus efficaces. Pour ces derniers, même des traces dans le milieu réactionnel suffisent. Inversement, il est possible de bloquer la gravure oxydante en travaillant sous atmosphère inerte comme l'argon (ou azote)

ou en présence d'acide citrique (pour l'or et le palladium). Ce phénomène peut être décrit comme deux réactions d'oxydo-réduction opposées mais coopérantes (Fig. 5). En effet, dans le cas d'une synthèse par réduction, le précurseur métallique est réduit en métal. Or en présence d'agent oxydants (chlorures, oxygène, ...) il est possible de ré-oxyder le métal pour régénérer une forme oxydée. Cela peut se produire tant à l'étape de nucléation que pendant la croissance. Dans notre synthèse, sous azote, étant donné que seule l'OAm est présente en plus du précurseur, on peut penser que celui-ci favorise et joue un rôle prédominant dans ce phénomène de gravure oxydante. L'OAm pourrait également offrir un environnement favorable à la croissance des NBs de cobalt. En effet, dans l'introduction nous avons expliqués que les mécanismes de croissance dans un milieu texturé sont bien connus dans la littérature. L'OAm notamment a déjà été signalé pour contrôler la formation de nanofils et de NBs d'or.³⁷⁻⁴⁰ En effet dans ces réactions, l'OAm se lie aux précurseurs d'or et va former une matrice lamellaire par interaction aurophilique. Le précurseur d'or va ensuite se réduire au sein de cette matrice et former des objets anisotropes par effet de moulage (Fig. 6).

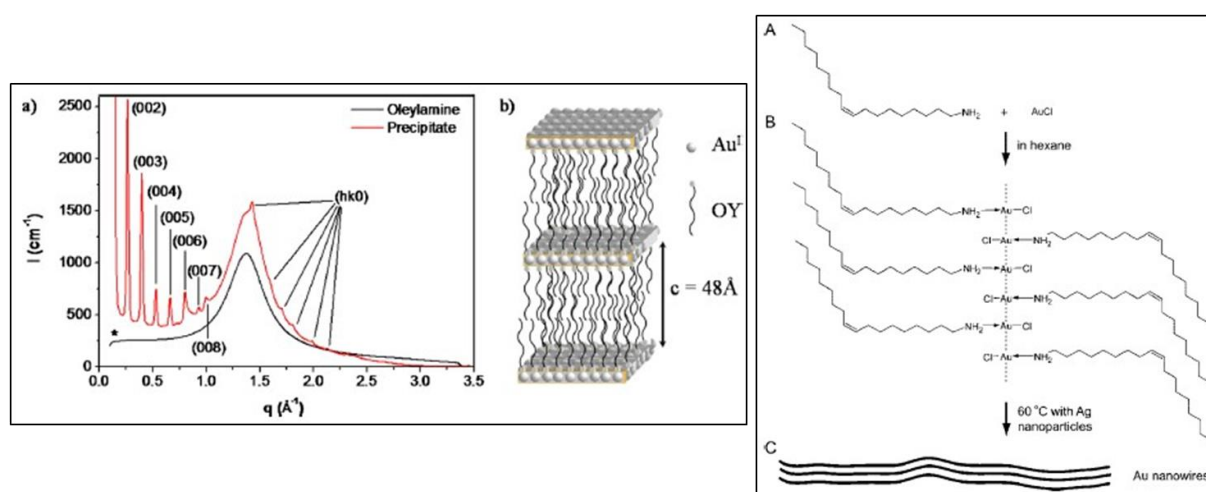


Figure 6 : Schéma montrant la texturation de l'OAm avec le précurseur d'or dans le cadre de la formation de NBs et nanofils d'or.^{39,41}

On voit donc que l'OAm pourrait avoir un rôle considérable dans la transition morphologique que nous avons observé. Pour confirmer ces hypothèses, nous allons procéder à une étude plus systématique de ces objets via des mesures *in-situ*. En utilisant l'analyse *in-situ* par MET-environnemental qui devrait aider à vraiment identifier un mécanisme de gravure/dissolution mais aussi par la mesure *pseudo in-situ* par diffusion de rayons X aux

petits angles, SAXS, qui devrait nous donner des informations structurales importantes sur la texturation éventuelle du milieu et sur le processus de croissance au cours du temps.

2.2 Suivi pseudo in-situ par SAXS

Nos observations par MET semblent montrer que les particules sont d'abord dissoutes avant qu'un nouveau processus de nucléation-croissance, plus lent, ne permet d'obtenir des NBs. Comme nous l'avons mentionné précédemment l'OAm peut dans certains cas texturer le milieu. Pour vérifier cette hypothèse des analyses SAXS ont été réalisées à Orléans à l'ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures) avec la participation du Pr. Pascal Andreazza. Les mesures SAXS ont été effectuées sur un mélange de précurseur de cobalt (I) solubilisé dans de l'OAm de deux puretés différentes (70% et 98%). Les NBs sont synthétisés dans l'OAm 70%, mais afin d'avoir une meilleure vue d'ensemble sur l'effet possible d'un milieu texturant par l'OAm, la mesure a également été réalisée dans l'OAm 98%. Pour être homogène, les solutions ont été chauffées à 50°C pendant 10 min pour favoriser la dissolution du complexe. À cette température le processus de dismutation n'a pas lieu (Fig 8.A). Quelle que soit la pureté de l'OAm, des pics périodiques caractéristiques d'une structure lamellaire ont été clairement observés à 1,26 et 2,52 nm⁻¹. Dans le cas de l'OAm 98%, la longueur de cohérence (*i.e* FWHM) semble être plus importante que dans l'OAm 70%. Cela peut s'expliquer par la présence dans l'OAm 70% d'une plus grande quantité de chaînes aminées plus courtes associées à d'autres impuretés, qui ne forment pas de structures lamellaires. Les pics périodiques correspondent à une distance inter-lamellaire de 5 nm obtenue à partir du vecteur de diffusion (équation 1) et la loi de Bragg (équation 2, Fig. 7).

$$q = \frac{4\pi \times \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

Avec : Le vecteur de diffusion entre deux pics : $q = 1,26 \text{ nm}^{-1}$

La longueur d'onde : $\lambda = 0,154 \text{ nm}$

La distance inter-lamellaire : $d = 4,99 \approx 5 \text{ nm}$

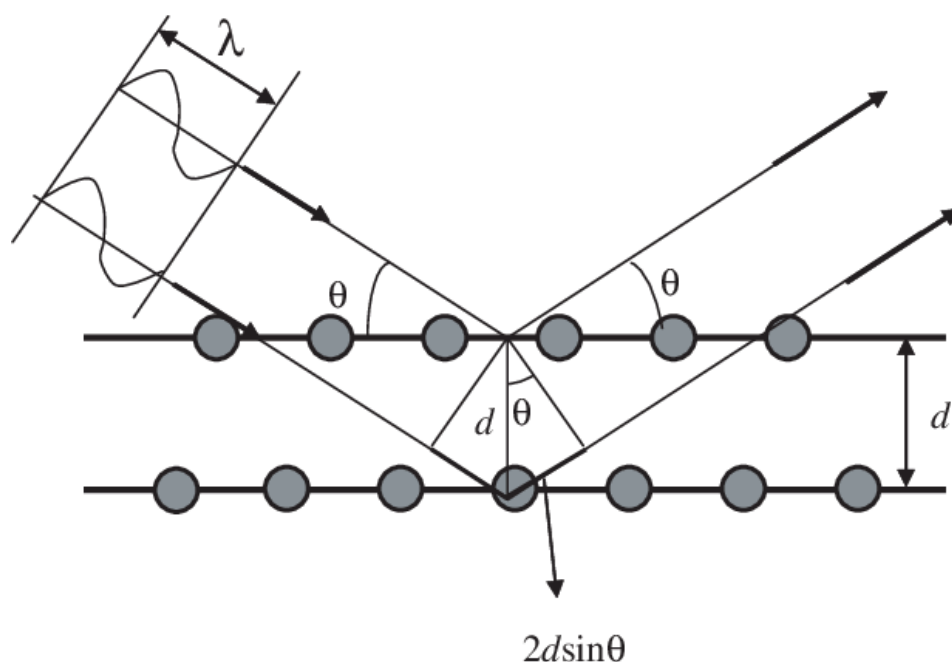


Figure 7 : Schéma illustrant la loi de Bragg.⁴²

Cette mesure confirme la texturation de l'OAm en solution en présence du complexe de cobalt(I), selon un mécanisme probablement similaire à celui rapporté dans le cas de l'or. Par ailleurs, la distance inter-lamellaire de 5 nm est cohérente avec celle rapportée dans la littérature entre deux nanofils d'or (4,8 nm) avec l'OAm.⁴¹ Cette distance inter-lamellaire est donc intrinsèquement reliée à l'association des chaînes d'oleylamine entre elles.

À l'instar de l'étude de cinétique réalisée par MET, des mesures *pseudo in-situ* ont été réalisées en prélevant des échantillons à différents intervalles de temps de réaction, cependant ici les particules ne sont pas extraites et lavées (Fig. 8.B). Nous avons par la suite uniquement utilisé de l'OAm (70%, 10mL). Même si l'ajustement global des courbes est complexe du fait de la superposition de plusieurs contributions (texturation de l'OAm, coexistence de populations de particules à la fois de formes sphériques et anisotropes, effet d'agrégation entre particules), certains éléments ont pu être extraits.

Le pic de texturation apparaît clairement dans toutes les courbes de diffusion. Par ailleurs, les courbes montrent une transition nette (rupture de pente dans la représentation log-log) que ce soit en intensité ou en forme après 0,5h. La rupture de pente observée entre la

zone linéaire à petit q et la zone plus plate qui se situe à grand q s'est déplacée vers les petits angles avec le temps (flèche noire pointillée, Fig. 8.B). Simultanément la pente diminue. Ce comportement est caractéristique de la croissance d'objets anisotropes. La structuration préexistante de l'OAm ne semble pas contrôler la croissance initiale des nanosphères probablement parce que la nucléation a lieu sous un contrôle cinétique très rapide. En revanche, la texturation peut influencer la croissance après la dissolution des NPs sphériques et qui demeure un phénomène beaucoup plus lent sous contrôle thermodynamique.

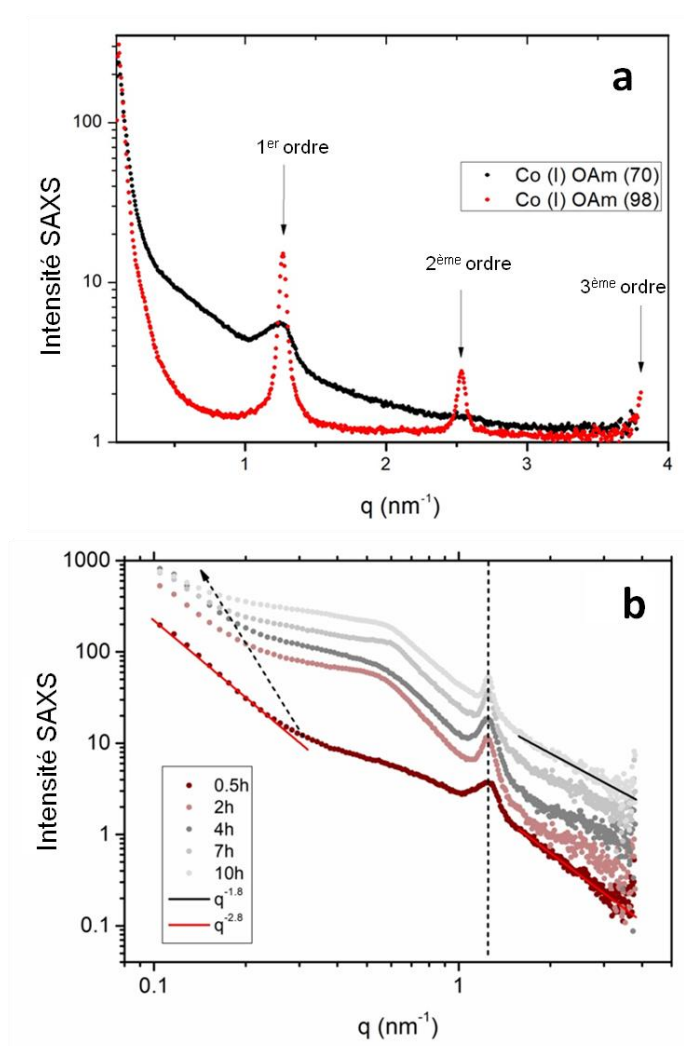
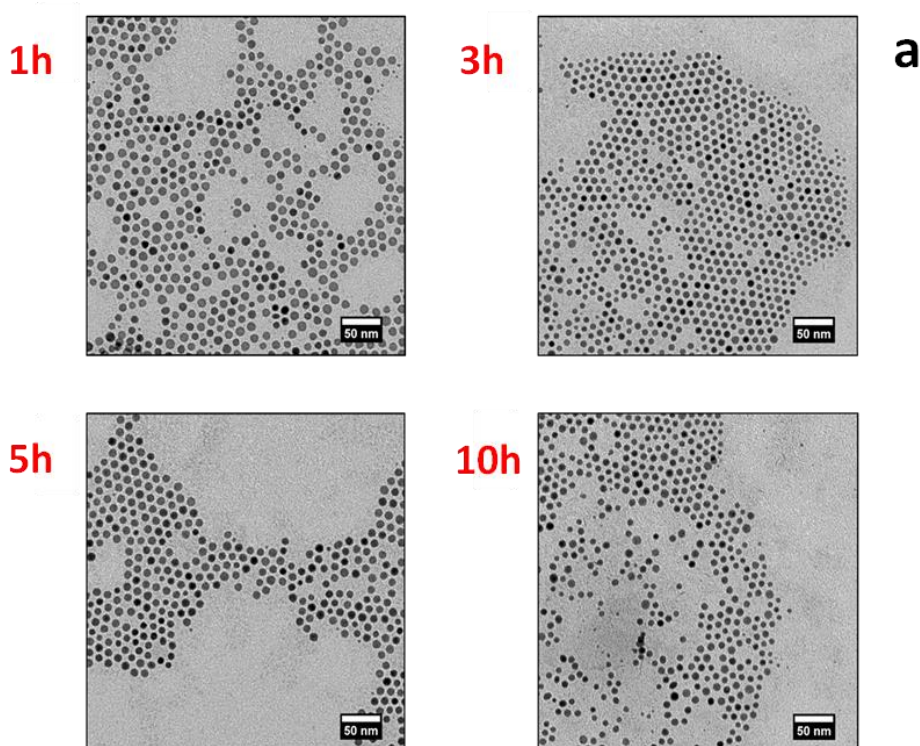


Figure 8 : Mesures SAXS d'un mélange d'OAm et d'un précurseur de cobalt après 10 min à 50°C (A) SAXS, mesures pseudo in-situ, collectées à différents intervalles de temps pour des NPs de cobalt dans 10 mL d'OAm (B) Trait en pointillé pour le pic de texturation et flèche en pointillée pour la frontière entre les petits q (domaine de Porod) et les grands q (domaine de Guinier). Toutes les courbes ont été décalées verticalement afin de clarifier le graphe.

Afin de mieux comprendre le rôle de l'OAm comme solvant, la même étude de suivi de la croissance des nanoparticules par SAXS et MET a été entreprise ($[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ chauffé à 190°C pendant 10h) mais dans un mélange tétradécane / OAm avec un ratio 9:1. (Fig. 9.A et B). Nous avons vu dans le chapitre précédent que cela permettait au bout d'une heure d'obtenir des nanoparticules sphériques assez similaires à celles obtenues dans l'OAm pure. Après 10h, les particules obtenues sont toujours sphériques. De plus, le surnageant après lavage était bleu, indiquant la présence persistante du cobalt (II). Ces observations ont été confirmées par l'analyse SAXS selon laquelle une fois les particules formées (2h), aucun pic de structuration n'est observé. Les courbes de diffusion sont quasiment superposables quelque soit le temps de réaction, ce qui démontre la persistance de la structure sphérique. L'ajustement des courbes avec un modèle sphérique rend compte d'une taille moyenne de 8 à 8,5 nm, cohérente avec celle des particules observées en MET, $8,3 \pm 1,5$ nm (15%) (Fig. 9.A). La pente de la courbe aux grands q est presque en q^{-4} (Fig. 9.B) ce qui exclut l'agrégation des NPs comme le confirme les images TEM.



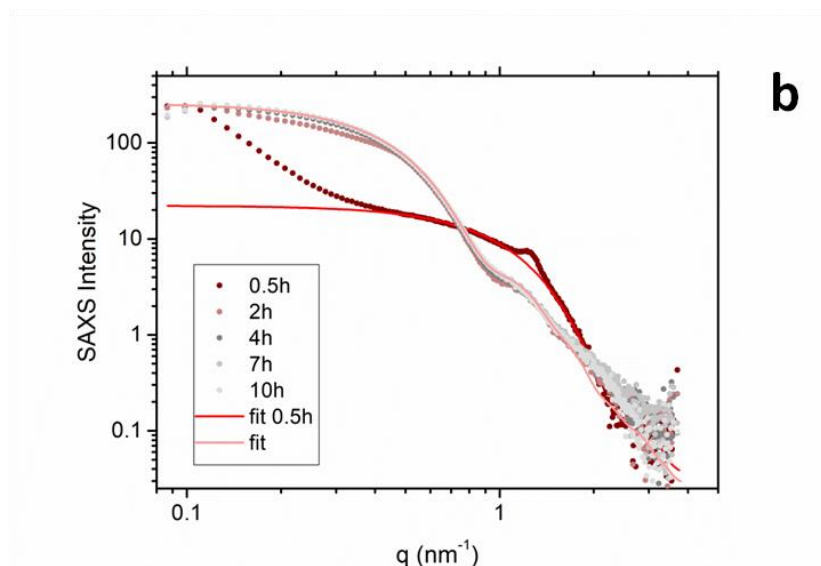


Figure 9 : Images TEM du suivi cinétique pour la synthèse des NPs de cobalt ratio 9:1 (tetradecane/OAm) pendant 10h à 190°C (A) Suivi cinétique SAXS dans le mêmes conditions de synthèse (B)

Lorsque le rapport alcane/amine diminue à un ratio 7:3 (au lieu de 9:1), après 15h de chauffage, on retrouve une majorité de NBs avec la présence de nanosphères (80%) (Fig. 10). Par conséquent, il apparaît que : i) La cinétique de la réaction de formation des nanobâtons dépend de la quantité d'OAm en solution, ii) un minimum d'OAm est impératif pour obtenir la transition morphologique.

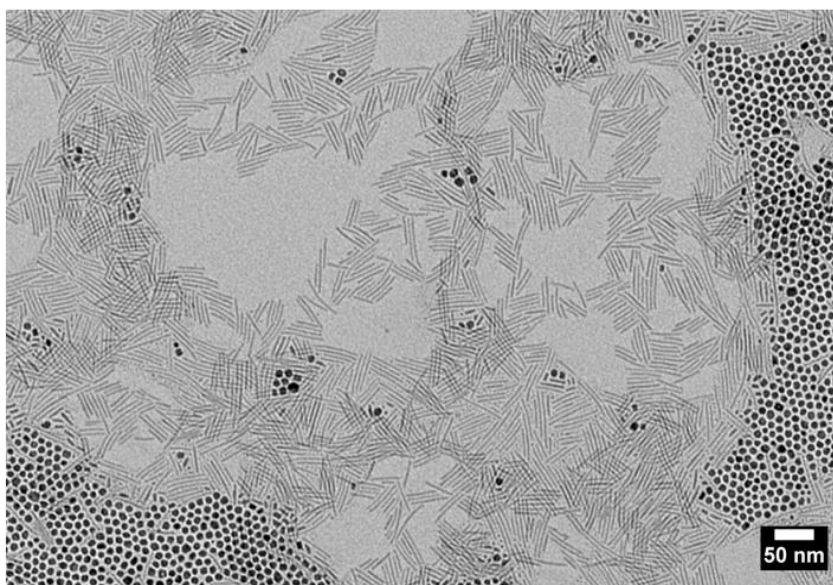
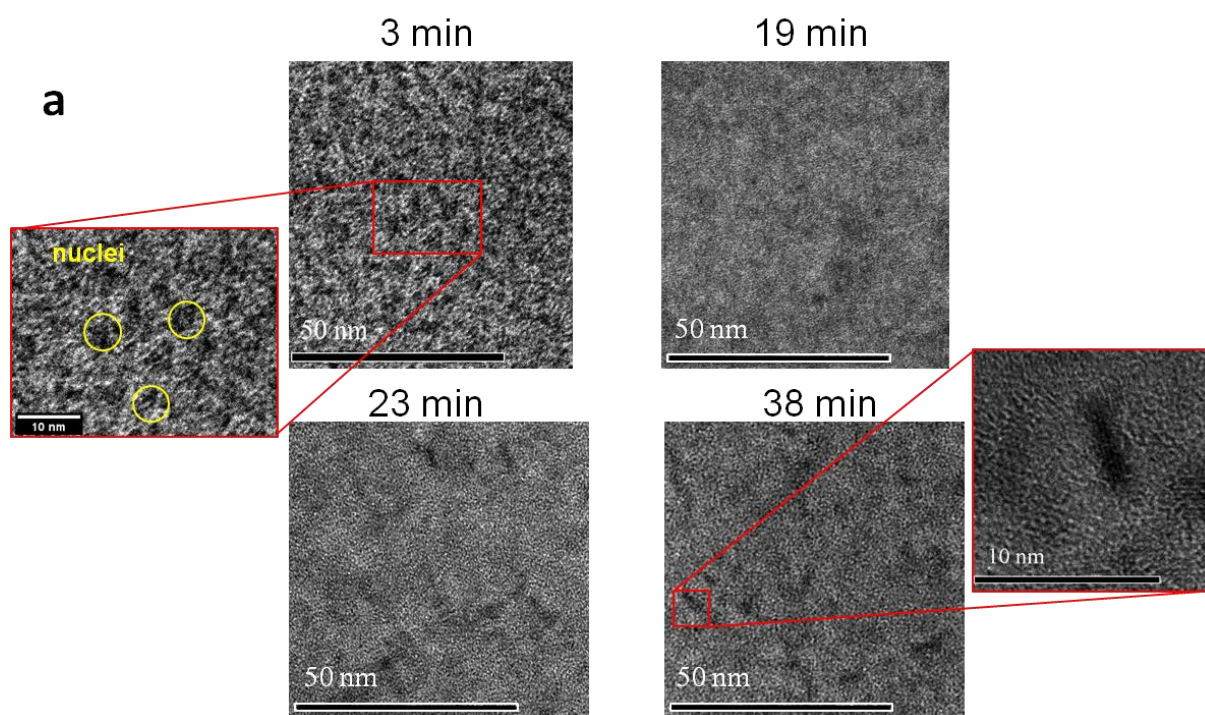


Figure 10 : Image MET de la synthèse de NPs de cobalt avec un ratio 7:3 (tetradecane/OAm) et $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, chauffé pendant 15h à 190°C.

2.3 Suivi *in-situ* par MET-environnemental

Ces études *pseudo in-situ* ont été complétées par une analyse MET-environnemental de la croissance des NPs en solution réalisées en collaboration avec le Pr. Suzanne Giorgio du laboratoire CINAM (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille). Pour réaliser cette mesure une solution a été préparée avec du précurseur de cobalt (I) dissous dans un mélange de solvants (2/3 OAm, 1/3 toluène pour des raisons de solubilité et de viscosité à température ambiante). Des micro-gouttes de solutions ont ensuite été encapsulées entre deux couches d'oxyde de graphène puis déposées sur un film de carbone, comme décrit précédemment.⁴³ L'échantillon est ensuite placé sous le faisceau d'électron du microscope. L'apport d'énergie nécessaire au déclenchement de la dismutation est ici apporté par le faisceau d'électrons et non par le chauffage comme dans la synthèse classique, il est important de préciser que les électrons du faisceaux ne sont pas réducteurs ici.⁴⁴ La cinétique est ici très différente, du fait de l'environnement expérimental (synthèse dans une micro goutte, apport d'énergie...) mais elle permet de mieux visualiser la séquence conduisant à la formation des nanobâtons : De 1 min à 3 min, les premiers nucléi de cobalt apparaissent et la densité en nucléi augmente (Fig. 11). Après 19 min de réaction, tous les nucléi sont dissous et ont disparu. Soudainement à 23 min, la croissance des NBs commence avec la formation de petits nanofils, qui deviennent de plus en plus longs au cours du temps (38 min).



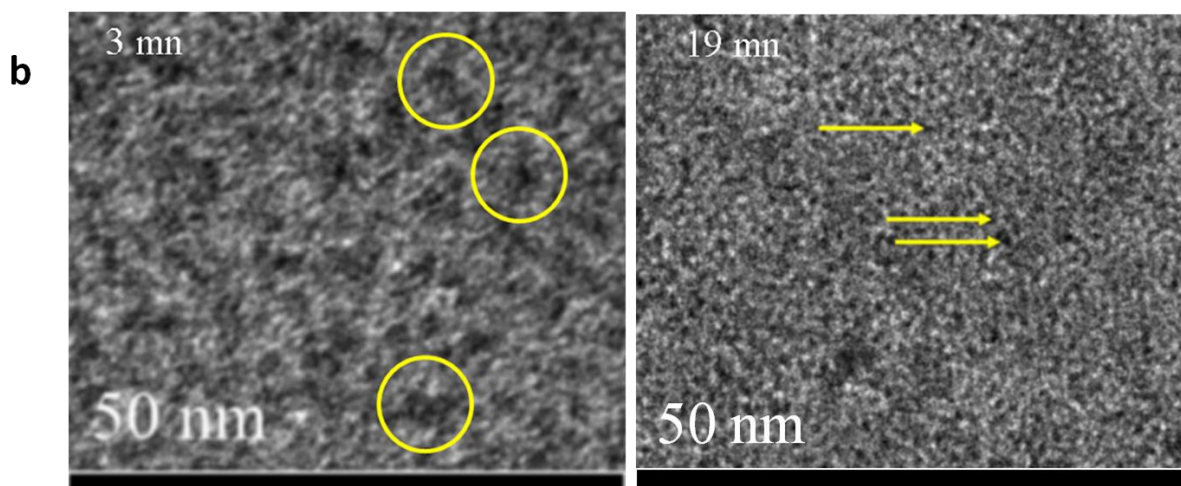


Figure 11 : Images d'E-TEM de la dissolution des nanosphères puis de la formation in-situ des NBs de cobalt (A) Zoom à 3 et 19 min (B).

Cette analyse de MET-environnemental démontre bien que nous avons une dissolution des NPs de cobalt sphériques, avant la formation des nanobâtons comme nous en avions émis l'hypothèse. En utilisant un autre type de cellule spécifiquement dédié à l'*in-situ* (porte-échantillon Protochips-Poséidon), (Fig. 12). On observe la formation à 46 min puis la dissolution à partir de 50 min des NPs sphériques. La différence de cinétique s'explique ici par l'épaisseur de la cellule et donc le volume de l'échantillon (150 nm pour la protochips quand elle est d'environ 10 nm pour la cellule graphène) et la faible concentration en précurseur (solution diluée 10 fois par rapport à l'expérience en cellule graphène). On voit là une des limites du MET-environnemental dans la comparaison directe avec les expériences avec des volumes macroscopiques. Il est intéressant de noter qu'il n'a pas été possible d'aller jusqu'au bout de la cinétique car la cellule a explosé suite à une surpression au cours de l'expérience. Nous reviendrons sur ce point par la suite. Ces analyses confirment les hypothèses émises après les observations faites en MET au cours du temps.

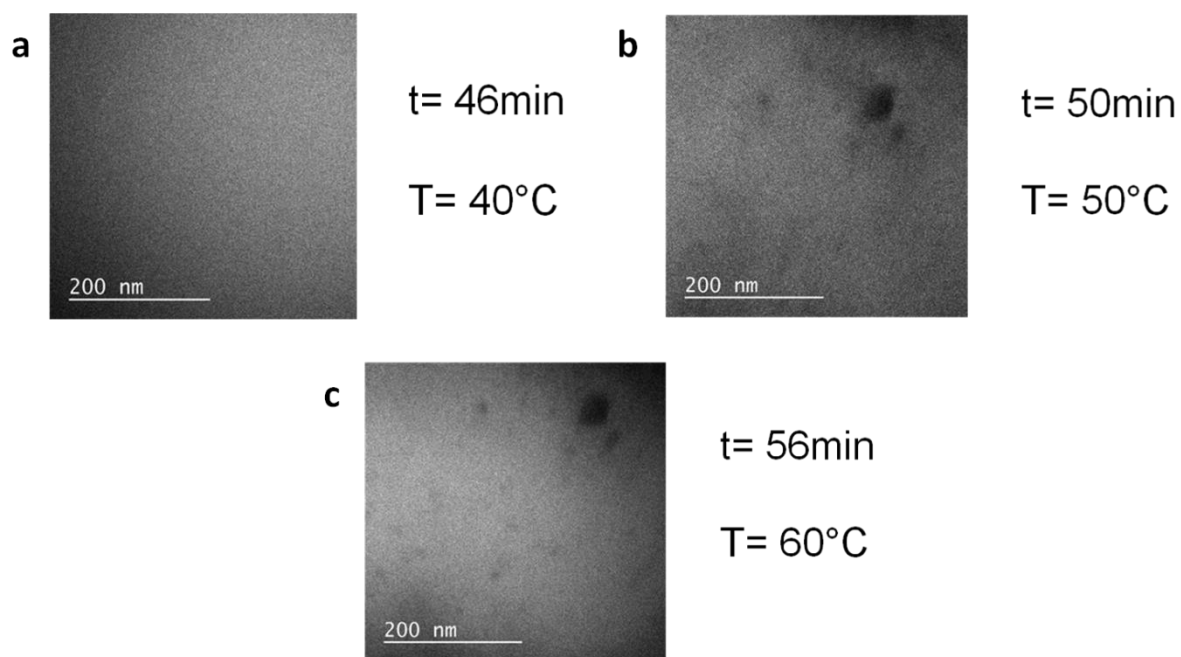


Figure 12 : Images E-TEM sur la croissance des nanocristaux de cobalt dans de l'OAm dilué dans du toluène à l'aide d'une cellule liquide protoship à 40°C (A), 50°C (B) et 60°C (C).

À partir des observations *in-situ* et *pseudo in-situ* (MET-environnemental et SAXS) nous sommes, à ce stade, capables de proposer un mécanisme partiel de formation des NBs de cobalt (Fig. 13). Toutefois, même si nous observons clairement la dissolution des NPs par MET-environnemental et une croissance anisotrope dans une matrice d'OAm, il reste impératif de clarifier les mécanismes responsables de la dissolution ainsi que la recroissance des NBs.

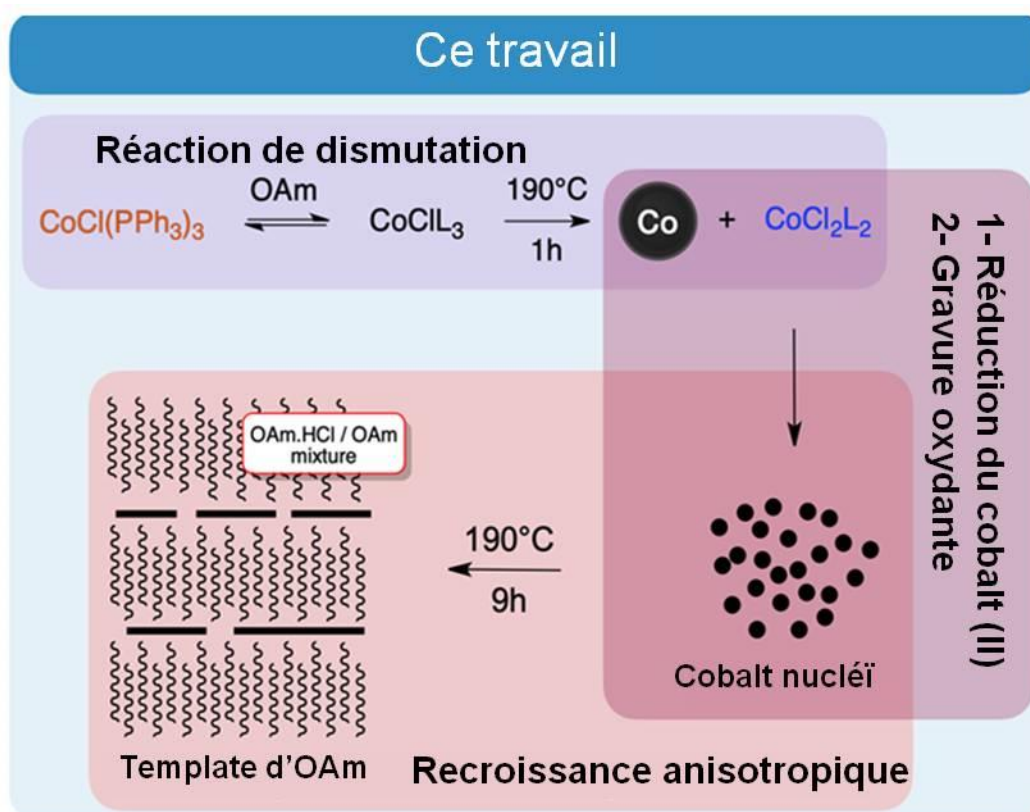


Figure 13 : Mécanisme proposé pour la formation des NBs de cobalt par voie de dismutation.

3. Étude mécanistique de la transition

3.1 Tests de réduction du cobalt (II) et formation de NBs

Si, comme nous l'avons vu, la dissolution des nanosphères permet de produire de nouveaux monomères, qu'en est-il de la disparition du complexe de cobalt (II) également susceptible d'en former après réduction. Pour cela, nous avons étudié les conditions possibles pour la réduction du complexe de cobalt (II) (surnageant bleu-violet) produit lors de la dismutation. Dans la littérature plusieurs exemples ont rapporté la réduction de complexes métalliques *via* leur thermolyse pour induire leur réduction en obtenant la génération de nucléi.⁴⁵ Expérimentalement nous avons pris une solution de NPs de cobalt sphériques obtenues classiquement (c.f Chapitre 2) lavées et extraites, que nous avons chauffées à 190°C en solution pendant 9h dans de l'OAm « fraîche » : aucune transition morphologique n'a été constatée du fait du chauffage quelque soit la durée (Tableau 1, entrée 9). Dans un deuxième

temps, nous avons considéré un lot de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ préalablement synthétisé qui a été solubilisé dans un alcane (tétradécane) puis chauffé jusqu'à 190°C pendant 10h (Tableau 1, ligne 1). La couleur bleue initiale observée lorsque le complexe a été dissous persiste, ce qui montre qu'aucune réduction ne se produit par un processus de thermolyse. Une réaction similaire a été réalisée dans l'OAm et conduit à la même observation indiquant par-là que le potentiel réducteur de l'OAm n'est pas suffisant pour réduire le complexe $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2 \cdot n(\text{OAm})_n]$ (Tableau 1, ligne 2). Deux autres tests ont été réalisés en gardant les conditions précédentes (Co(II) dans l'OAm, 190°C , 10h et dans le tétradécane, 190°C , 10h) mais en introduisant des NPs de cobalt sphériques (Tableau 1, lignes 9 et 13). L'idée consiste à reproduire par mélange les conditions expérimentales réelles, à savoir la présence de NPs de cobalt associées au Co(II). Alors que dans le tétradécane aucune réaction n'est observée, dans l'OAm la solution bleue s'est décolorée en présence de cobalt métallique prouvant que la réduction d'un complexe de cobalt (II) était possible dans ces conditions. Le produit de la réaction était du cobalt (0) (« massif »). Il est important de souligner que la même réaction à température ambiante ne donne pas lieu à la réduction du cobalt (II) qui demeure présent en solution (Tableau 1, ligne 14).

Ligne	Chauffage	Amine (R-NH ₂)	Double liaison (-C=C-)	Phosphine (PPh ₃)	Co NPs	Résultats
1	X					Solution bleue, pas de particule
2	X	X				Solution bleu-violet, pas de particule
3	X		X			Solution bi-phasique (bleu et incolore), pas de particule
4	X			X		Solution bi-phasique (bleu et incolore), pas de particule
5	X	X	X			Solution bleu-violet, pas de particule
6	X	X		X		Solution bleu-violet, pas de particule

7	X		X	X		Solution bi-phasique (bleu et incolore), pas de particule
8	X	X	X	X		Solution bleu-violet, pas de particule
9	X				X	Surnageant bleu, « bulk »
10	X			X	X	Solution bi-phasique (bleu et incolore), « bulk »
11	X		X	X	X	Solution bi-phasique (bleu et incolore), « bulk »
12	X	X			X	Surnageant incolore, NBs
13	X	X	X		X	Surnageant incolore, NBs
14		X	X		X	Surnageant bleu-violet, NPs de cobalt sphérique

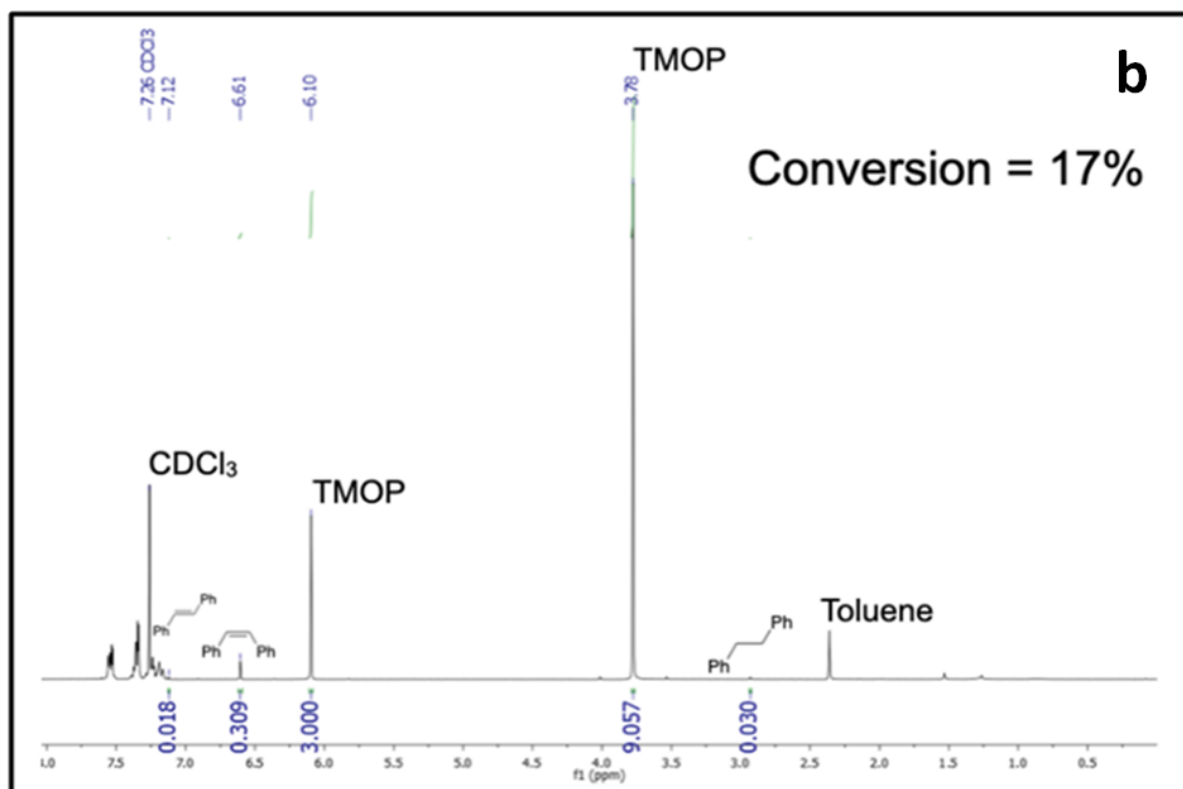
Tableau 1 : Différents tests de réduction du cobalt (II) (lignes 1 à 8) et de formations de NBs de cobalt (lignes 9 à 14). Pour la réduction du cobalt (II) : 4 paramètres ont été testés comme agents réducteurs possible : le chauffage (dégradation thermique), l'amine (de l'OAm), la double liaison (de l'OAm) et les phosphines libres (présent dans le milieu après la dismutation). Chauffage : 190°C, Amine (R-NH₂) : octadecylamine, Double liaison (-C=C-) : octadecène, Amine + Double liaison : OAm, Phosphine (PPh₃) : 4 équivalents, si ni Amine ou Double liaison : Tétradecane. Tous ces paramètres ont été testés séparément et collectivement en présence de [CoCl₂(PPh₃)₂]. Aucun d'entre eux n'a été capable de réduire le cobalt (II). Pour la formation des NBs de cobalt, les 4 mêmes paramètres (même conditions) ont été testés avec la présence de NPs de cobalt qui sont essentielles pour la formation de NBs de cobalt. La croix « X » indique la présence de ces composés.

À partir de ces tests, il est apparu évident que cette association de NPs de cobalt sphérique, d'OAm et d'une température suffisante étaient nécessaires pour réduire le complexe $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_{2-n}(\text{OAm})_n]$. Il apparaît que les NPs sphériques de cobalt jouent le rôle de nanocatalyseur.

3.2 Déshydrogénation de l'amine primaire

Lors de ces derniers essais, nous avons également observé un dégagement gazeux, sous forme de bulle, dans la solution malgré une observation rendue difficile du fait de la forte agitation. Un tel dégagement avait aussi été observé en MET-environnemental. Nous avons supposé que le gaz pourrait être de l'hydrogène. En effet, dans la littérature, il a été montré la possibilité d'effectuer une déshydrogénation catalytique sans accepteur en utilisant des NPs de cobalt sur de N-hétérocycles⁴⁶⁻⁴⁸ et des allylamines primaires.⁴⁹ Très récemment, Beller et al. ont établi que cette réaction peut être étendue aux alkylamines primaires⁵⁰ toujours en présence de nanocatalyseurs de cobalt. Ainsi pour caractériser la génération d'hydrogène, nous avons envisagé une réaction de semi-hydrogénation de la triple liaison carbone-carbone.⁵¹ Nous avons montré dans le chapitre 2 que nos NPs de cobalt non supportées étaient capables de catalyser la réduction de l'alcyne en alcène en présence d'hydrogène.⁵² Pour cette étude, nous avons conçu un montage spécifique dans un tube en H, formé par un lien en verre entre deux tubes. Des NPs de cobalt sphériques dispersées dans l'OAm sont introduites dans les deux tubes. Leur rôle est différent selon le tube. En effet, dans le premier tube, si notre hypothèse est exacte, les NPs produiront du dihydrogène à partir de l'OAm (déshydrogénation de la fonction amine). Dans le second tube, les NPs catalyseront la réaction de semi-hydrogénation du DPA (diphenylacétylène), mélangées dans du toluène à température ambiante, avec le dihydrogène formé dans le tube 1 (Fig. 14.A). Après dix heures, la solution contenant le DPA a été filtrée pour éliminer le cobalt métallique et a été analysée par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^1H . Les spectres de RMN confirment la formation de stilbènes et d'alcanes avec un rendement respectivement de 16% et 1% (Fig. 14.B). Dans cette expérience l'hydrogène nécessaire à la réaction de semi-hydrogénation ne peut provenir que de la décomposition de l'OAm nanocatalysée par les NPs de cobalt présentes dans le premier tube. Nous avons décidé de quantifier cette production de dihydrogène en mesurant la cinétique et le débit d' H_2 lors de la synthèse des nanoparticules selon le protocole classique (Co(I) dans l'OAm chauffé à 190°C). Pour cela, nous avons

The schematic shows two test tubes. The left tube, labeled 'Co NPs + OAm', contains a black liquid and is labeled 'huile 230°C'. It is connected to a gas inlet labeled 'H₂'. An arrow points from this tube to the right tube, which is labeled 'Co NPs + DPA + toluène'. Above the tubes is the chemical structure of diphenylacetylene (Ph-C≡C-Ph). Below the tubes, the reaction conditions are listed: 'Co NPs' and 'H₂, RT'. The products are shown as 'E,Z-stilbene' (R = 16%) and 'Alkane' (R = 1%). A label 'a' is in the top right corner.



Le volume de gaz produit a été mesuré au cours du temps et l'évolution est reportée sur le graphique de la Fig. 15. Nous y voyons que la première libération d'hydrogène a lieu

après 20 min de réaction lors de la formation de NPs de cobalt à 140°C lorsque la température augmente. La déshydrogénation de l'OAm se fait probablement en surface des petits nucléi de cobalt expliquant le fort flux d'hydrogène observé à ce stade. Après 180 min, le taux d'hydrogène libéré a diminué. Cela pourrait suggérer une activité catalytique plus faible qui serait reliée aux NBs comparativement à celle des NPs.

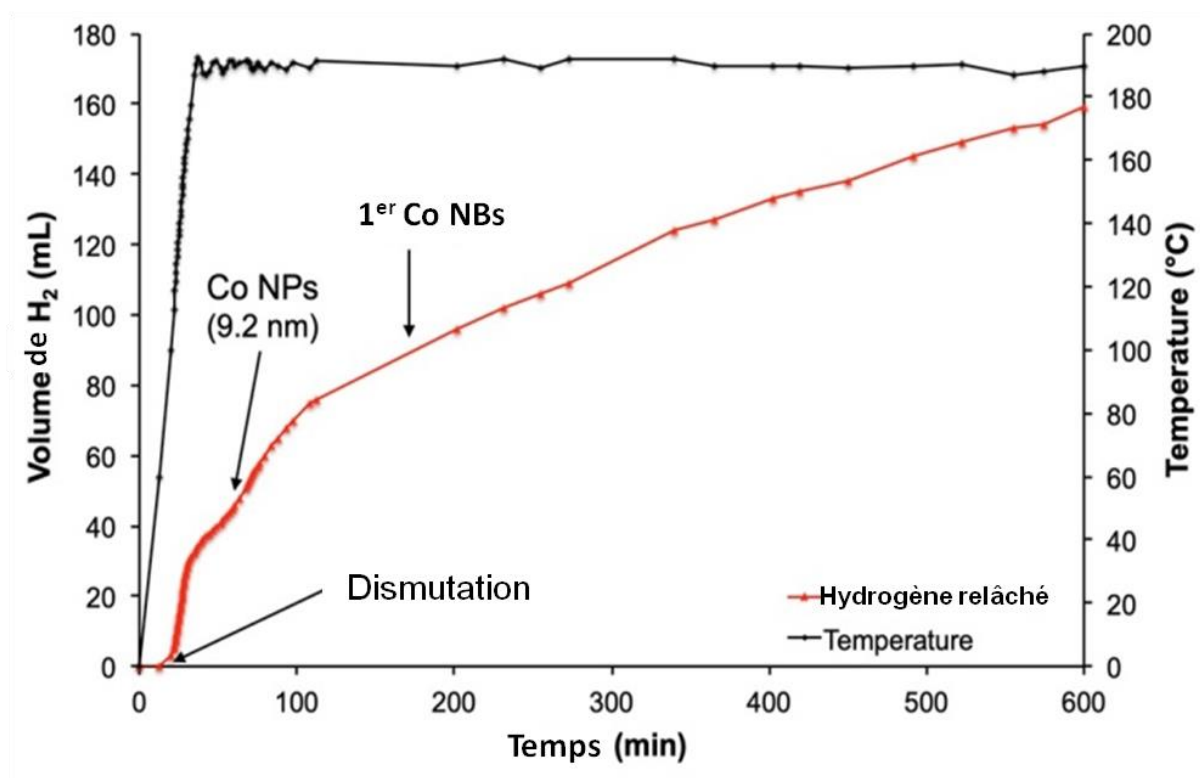


Figure 15 : Volume de gaz collecté pendant 10 heures de réaction en rouge. En noir l'évolution de la température du bain réactionnel lors de la synthèse des nanoparticules de cobalt.

3.3 Réduction du cobalt (II) par l'hydrogène

Comme mentionné précédemment, lors de la transformation morphologique des sphères vers les bâtons, la consommation totale du cobalt (II) a été observée (surnageant incolore). Nous venons de prouver que du dihydrogène est généré pendant le processus de croissance et tout au long de la transition. Dans la littérature, l'hydrogène est connu pour être un réducteur efficace permettant la formation de métal (0) à partir de précurseurs organométalliques. Par exemple, Chaudret et al. ont publié la synthèse de NPs de cobalt via la réduction de complexes de cobalt (I) ou de cobalt (II) (respectivement $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-$

$C_8H_{12}]$ et $[Co\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ sous 3 bars de dihydrogène.^{3,26} Expérimentalement, nous avons considéré un tube scellé contenant de l'OAm et du $[CoCl_2(PPh_3)_2]$ sous dihydrogène. Ensuite la solution a été chauffée pendant 10 heures à 190°C sous agitation magnétique (Fig. 16).

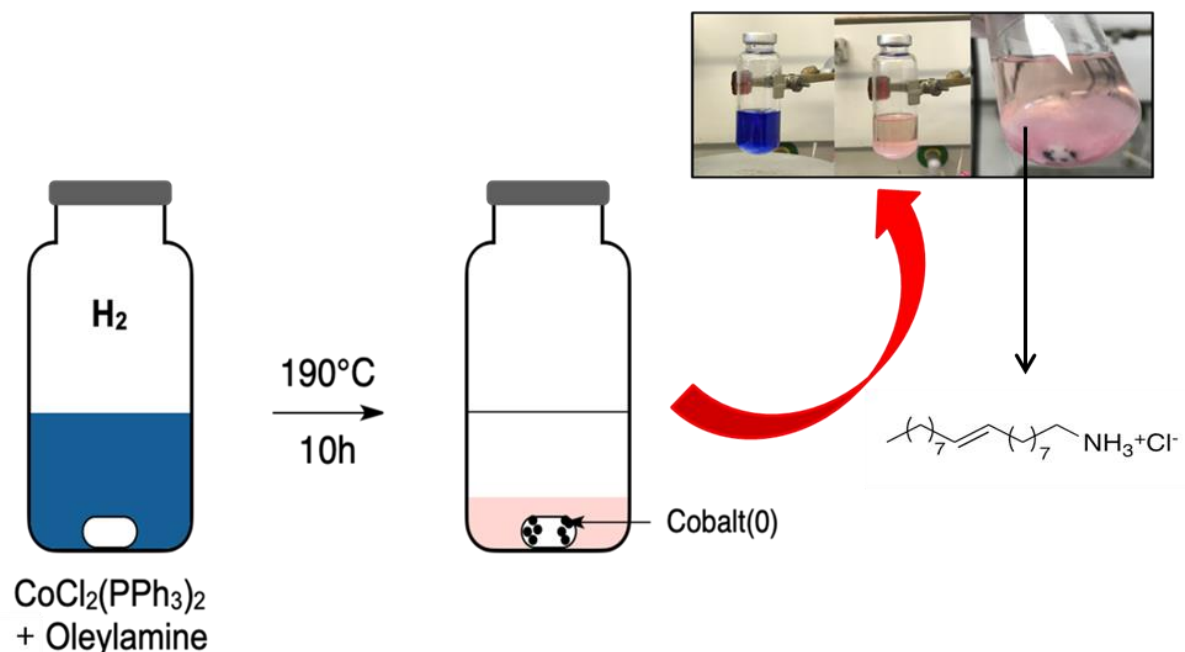


Figure 16 : Évolution de la couleur de la solution sous atmosphère de dihydrogène avant et après chauffage (190°C, 10h).

La solution initialement bleu foncée, s'est décolorée et un sel blanc-rose en suspension est observé. Nous l'avons isolé puis caractérisé par RMN 1H . Il s'agit d'un dérivé ammonium de l'OAm (OAm.HCl) (Fig. 17). Par ailleurs, nous observons un précipité magnétique noir sur le barreau d'agitation. Ce précipité noir, qui ne peut être que du cobalt métallique, n'a pu se former que par réduction sous atmosphère d'hydrogène. À ce stade, nous avons donc montré que les NPs de cobalt issues de la dismutation pouvaient catalyser la réaction de déshydrogénation de l'OAm, produisant ainsi du dihydrogène qui peut alors réduire le Co(II) également issu de la réaction de dismutation. Nous avons aussi mis en évidence la présence d'un composé ammonium chloré de l'OAm résultant de la réaction de HCl et de l'OAm.

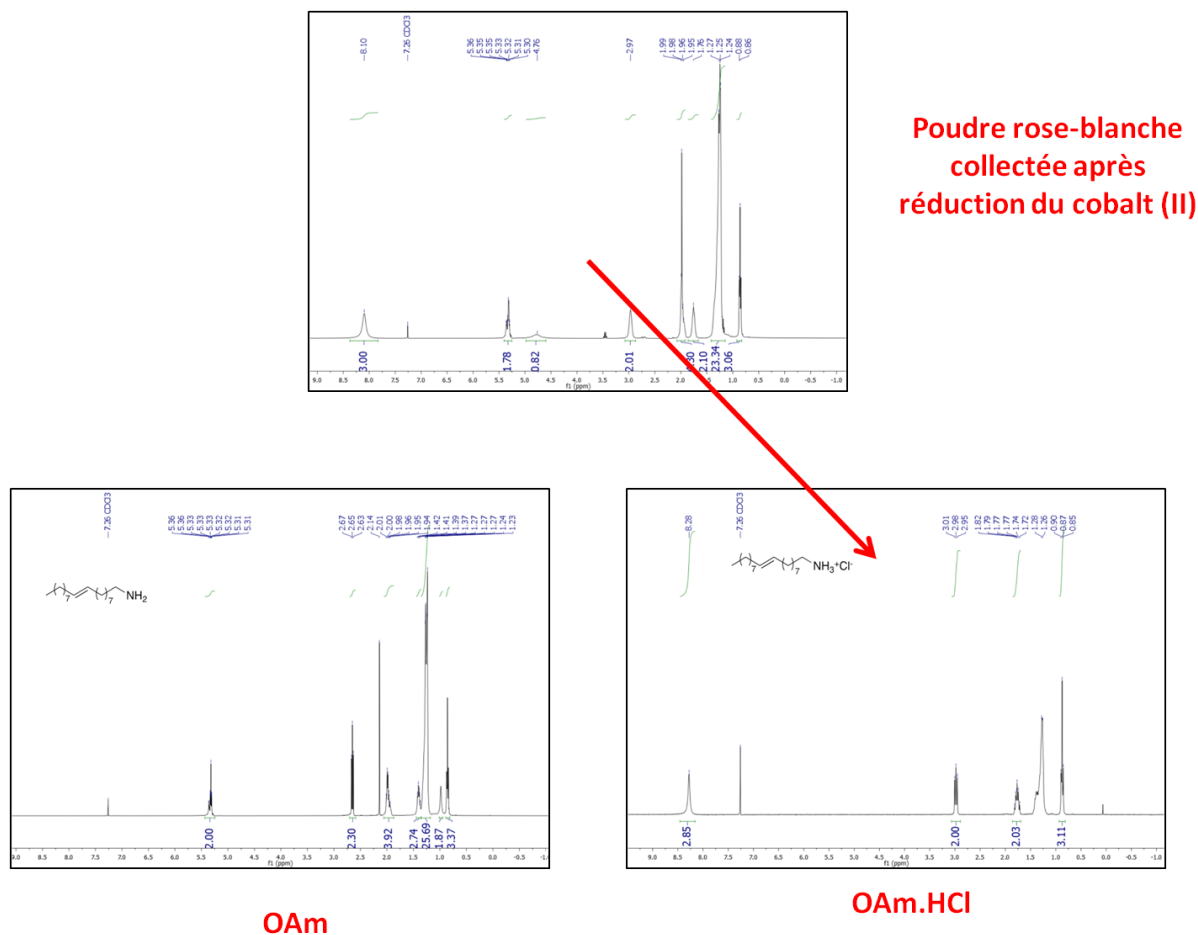


Figure 17 : Spectre RMN du précipité blanc-rosâtre après la réduction du $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ par le dihydrogène dans l'OAm, comparé aux spectres RMN de l'OAm et de l'ammonium chloré dérivé de l'OAm (OAm.HCl)

3.4 Processus de gravure oxydante

Comme nous l'avons vu précédemment, un dérivé ammonium de l'oleylamine est formé lors de la réaction. Il résulte d'une réaction acido-basique entre l'OAm et l'HCl. Ce dernier se forme *in-situ* avec le chlore libéré lors de la dégradation du cobalt (II) et l'hydrogène produit lors de la réaction. Cette réaction acide/base a probablement été la force motrice de la réduction des sels de cobalt (II) et a inhibé la réaction inverse (ajout de HCl sur les nucléi de cobalt), thermodynamiquement favorisée. Comme indiqué précédemment, lors de l'observation par MET-environnemental et SAXS, les nanosphères sont formées en début de réaction (1h) puis sont dissoutes avant d'observer la croissance de nanobâtons dans un

milieu texturé. À la lumière de ces observations on peut compléter le mécanisme de dissolution : dans de nombreuses publications les sels de chlorure ont été décrits comme des candidats efficaces pour induire une voie de gravure oxydante, réaction aboutissant à la dissolution des NPs.⁵³⁻⁵⁵ Par conséquent, il est apparu intéressant d'évaluer l'impact de l'OAm.HCl généré *in-situ* sur la transition morphologique des NPs de cobalt. À cet effet, nous avons synthétisé de l'OAm.HCl puis l'avons ajouté à une solution de NPs de cobalt dispersées dans de l'OAm. La solution est ensuite chauffée à 190°C sous agitation magnétique (Fig. 18).

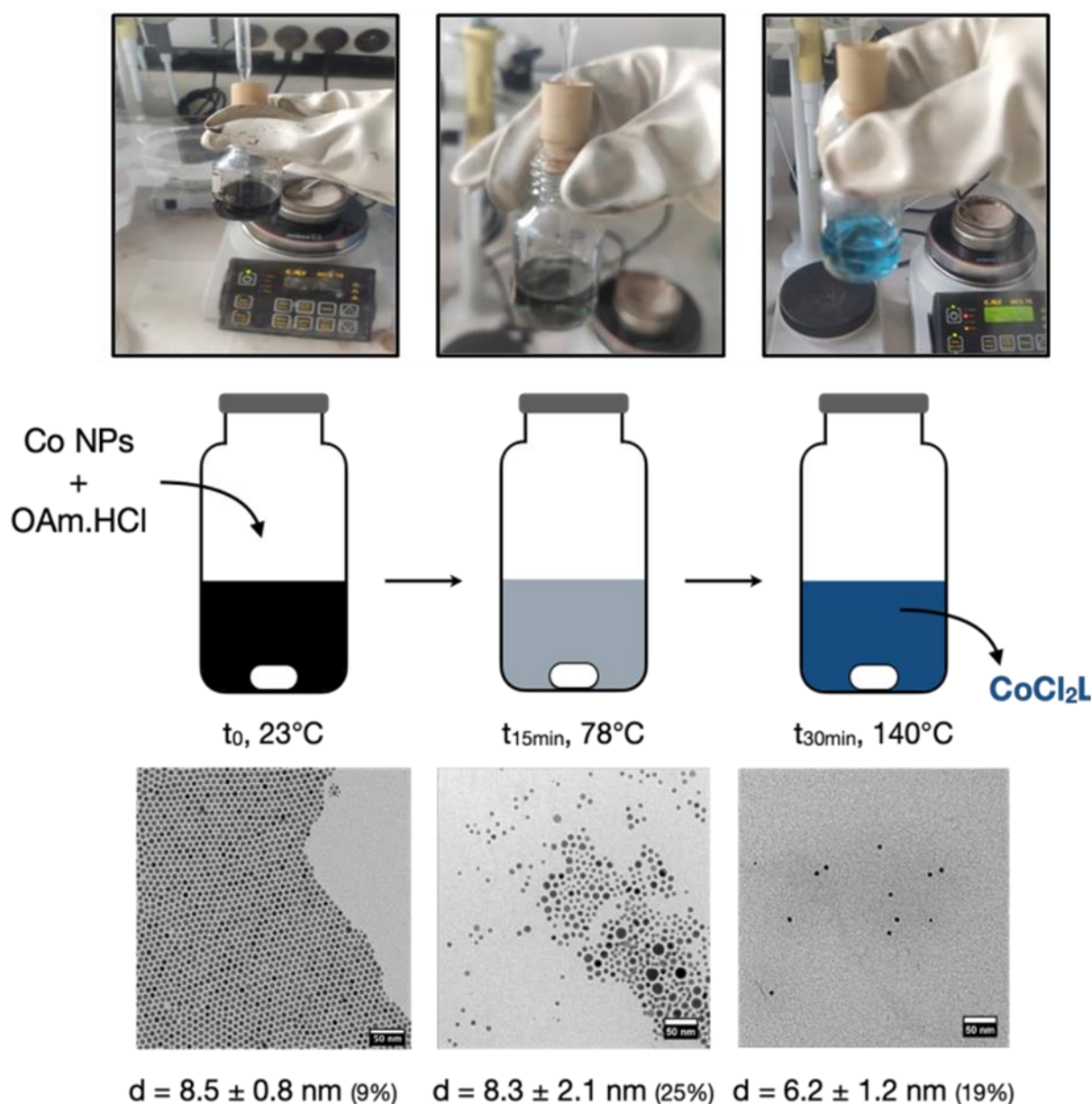


Figure 18 : Évolution des NPs de cobalt en présence d'OAm.HCl dans un volume de 10 mL d'OAm. Le mélange est chauffé avec une rampe de 230°C par heure. Les images MET montre l'évolution de la teneur en nanoparticules à $t = 0\text{min}$, $t = 15\text{min}$ et 30min .

Après 15 min, la couleur de la solution vire du noir au gris avec des reflets bleus, 15 min plus tard, la solution devient complètement bleue, caractéristique du complexe $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_{2-n}\text{OAm}_n]$. Les images MET recueillies après 15 et 30 min montrent que la quantité de NPs de cobalt diminuait ainsi que leurs diamètres, alors que leurs polydispersités augmentaient. Ces observations sont caractéristiques d'un processus de gravure oxydante, où les chlorures réagissent avec les atomes de cobalt à la surface des NPs pour donner des sels de CoCl_2 et libérer de l'hydrogène (Fig. 19).

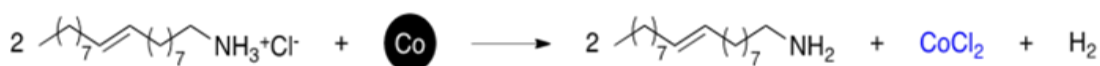


Figure 19 : Équation de la réaction de gravure oxydante

Il est important de signaler que la solution bleu clair a été obtenue lors de la montée en température à partir de 140°C , c'est-à-dire que la dissolution des NPs devrait être encore plus rapide dans les conditions de formation des NBs (190°C).

3.5 Proposition d'un mécanisme et d'un cycle d'autocatalyse de la transition morphologique

Lors de cette transition morphologique, quatre étapes majeures ont donc été identifiées : i) la déshydrogénation de l'OAm qui produit le dihydrogène, ii) cet hydrogène est utilisé comme agent réducteur réagissant avec $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_{2-n}\text{OAm}_n]$ pour donner des nucléi de cobalt (0) mais aussi du HCl avec le chlore libre, iii) *via* une réaction acide-base, HCl et OAm vont former le dérivé de chlorure d'ammonium OAm.HCl , iv). Cet ammonium va servir d'agent « etchant » induisant la dissolution des NPs de cobalt (sphères) pour générer ensuite un complexe de cobalt (II), fermant ainsi la boucle du cycle catalytique. Toutes ces étapes sont à la fois liées et interdépendantes et un cycle catalytique peut être proposé (Fig. 20). Il s'agit donc clairement d'un processus auto-catalytique mettant en jeu le solvant OAm et les nanoparticules de cobalt en solution.

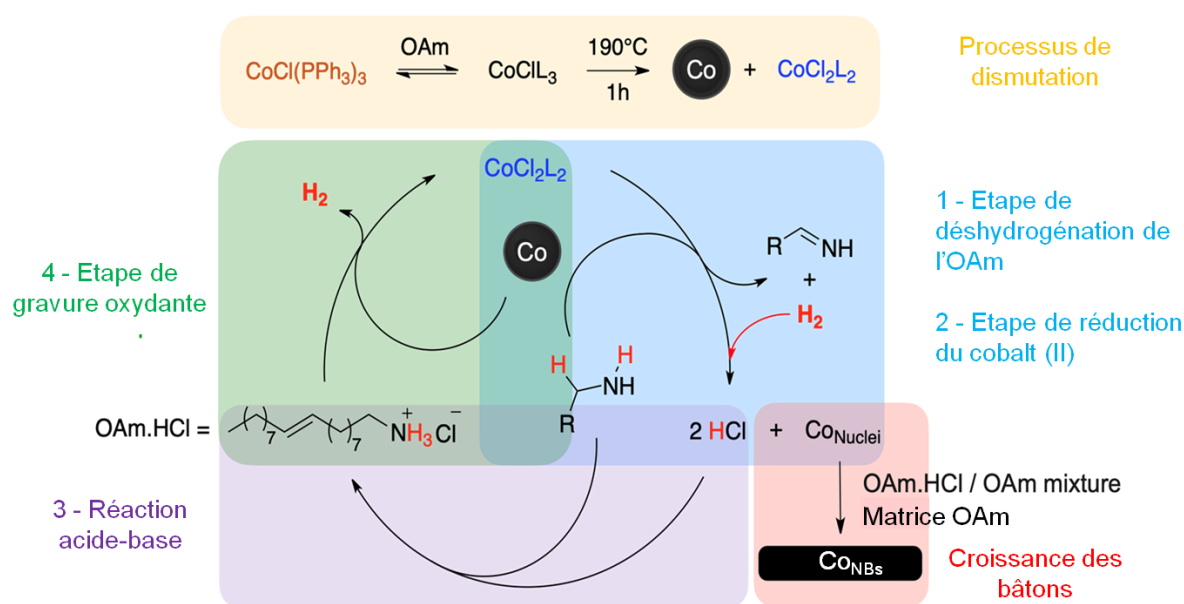


Figure 20 : Mécanisme auto-catalytique proposé pour expliquer la transition NPs de cobalt vers les NBs de cobalt.

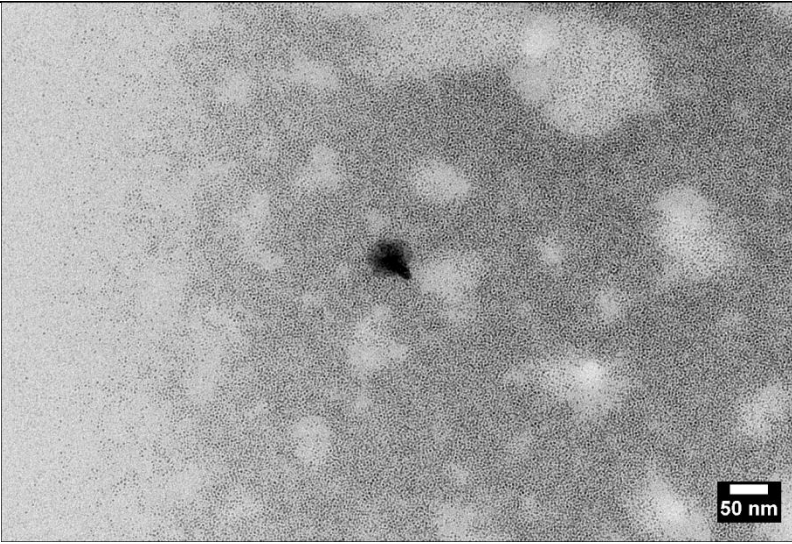
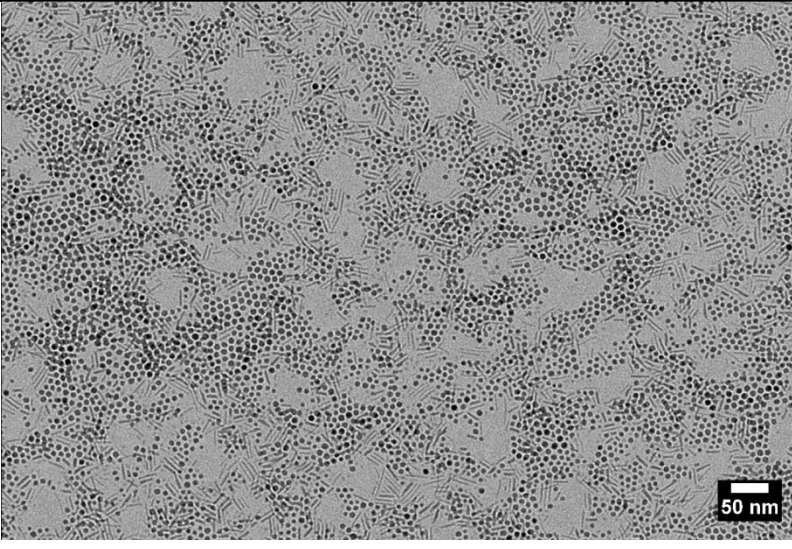
La formation des NBs de cobalt n'est pas seulement due à la réduction de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_{2-n}\text{OAm}_n]$ mais aussi à la dissolution des NPs de cobalt (sphère) initialement formées, tous deux ayant agi comme un « réservoir de cobalt ». Ces deux étapes ont produit lentement des atomes de cobalt et la croissance de NBs a été gérée sous contrôle thermodynamique. La croissance ayant lieu ensuite dans une matrice texturée par l'OAm.

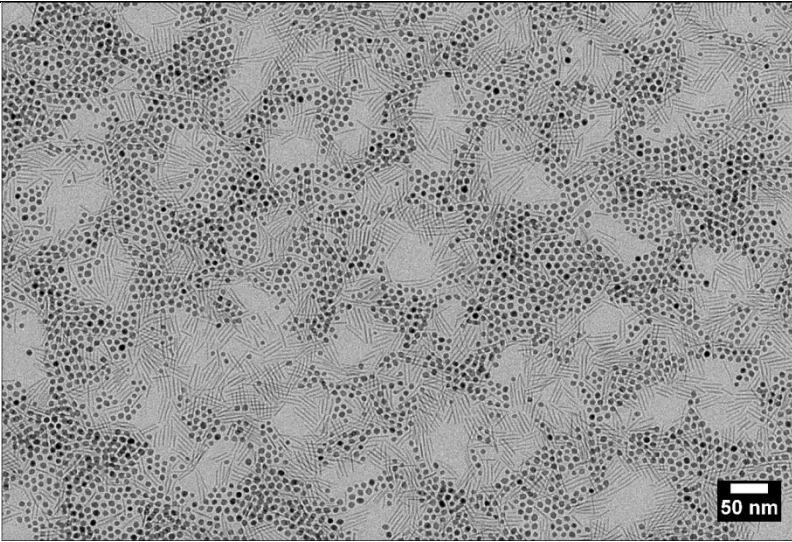
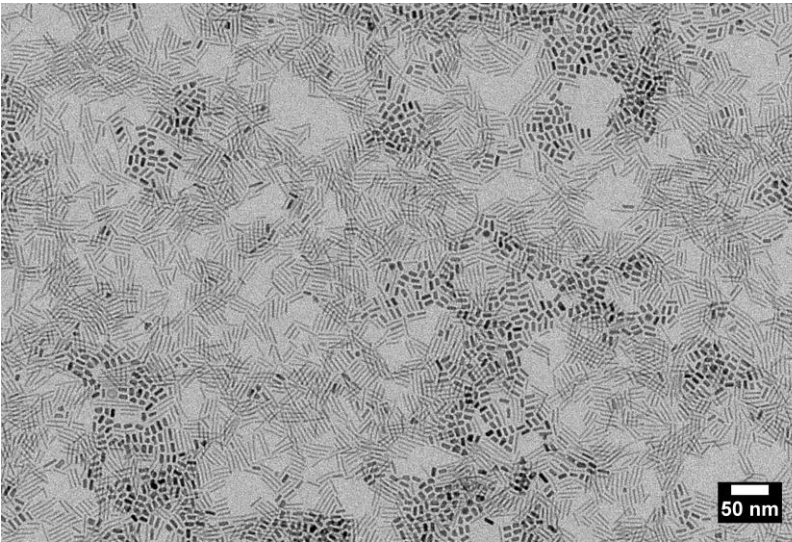
On voit donc que l'OAm agit non seulement en tant que source d'hydrogène ou d'agent dissolvant sous sa forme protonnée (OAm.HCl), mais aussi a également joué un rôle dans la croissance anisotrope des NBs en permettant une texturation du milieu de croissance.

4. Extension de la synthèse à d'autres amines.

Nous avons par la suite cherché à savoir si ce processus pouvait être observé avec d'autres amines et si là aussi, nous pouvions contrôler la forme des nano-objets produits, sans avoir nécessairement un effet de matrice, l'absorption des tensio-actifs sur des facettes (100) en cours de croissance pouvant aussi favoriser une anisotropie de forme.⁵⁶ Dans un premier temps, d'autres amines à longues chaînes (contenant de 8 à 18 atomes de carbone, C8 à 18) ont été testées (Fig. 20). Avec C8, la présence d'un ensemble de petites particules a été notée. Pour les amines C12 et C14, une double population de bâtons et de sphères a été observée.

Dans le cas des amines C16 et C18, une majorité des NBs est observée. Ceci est cohérent avec la littérature dans laquelle il a été montré que la formation des NBs d'or est plus importante lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente.⁵⁷

Ligne	Solvant	Images MET
1	Octylamine (C8)	
2	Dodecylamine (C12)	

3	Tetradecylamine (C14)	
4	Hexadecylamine (C16)	

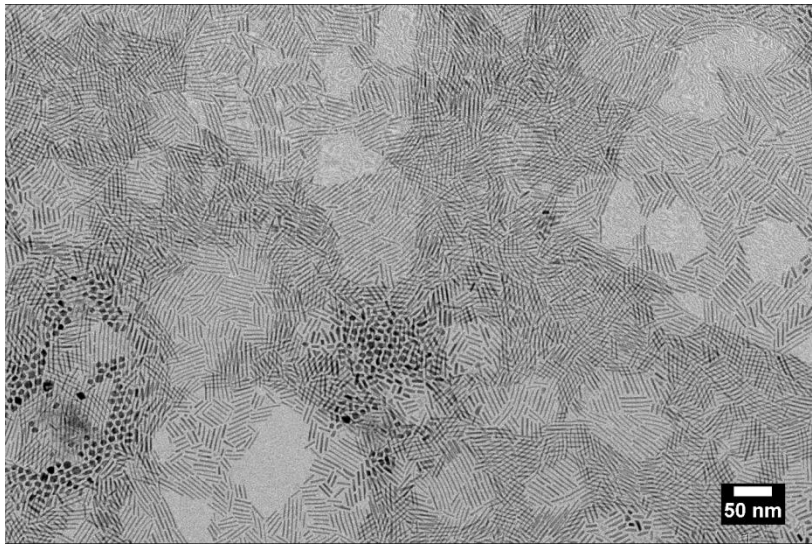
5	Octadecylamine (C18)	
---	-------------------------	--

Figure 20 : Images MET des synthèses de NPs avec des amines de longueurs différentes et $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Toutes les synthèses ont été réalisées pendant 10h à 190°C, excepté pour C8 (140°C) à cause de son point d'ébullition de 176°C.

Il a donc été montré que la formation de NBs était possible avec d'autres amines primaires. Ce qui montre que la déshydrogénation de ces amines primaires et l'absorption de celles-ci sur les facettes (100) permet de favoriser la croissance d'objets anisotropes.

Par ailleurs, afin de mettre en exergue le rôle clé des amines primaires dans le mécanisme, une autre réaction a été réalisée avec le N,N-diméthylhexadécylamine (amine tertiaire) comme solvant (Fig. 21). Après 10h, une poudre magnétique constituée de nano-objets de cobalt de différentes tailles et très polydisperses a été observée par MET, le surnageant après lavage était bleu. Cette substitution de solvant n'a pas empêché le processus de dismutation de se produire, cependant, aucune réduction du cobalt (II) n'a été observée. Sans aucun doute, la présence de groupes méthyle sur l'atome d'azote a empêché la déshydrogénation de l'amine, montrant l'importance de la déshydrogénation et donc l'importance d'avoir une amine primaire pour induire le cycle catalytique conduisant aux NBs.

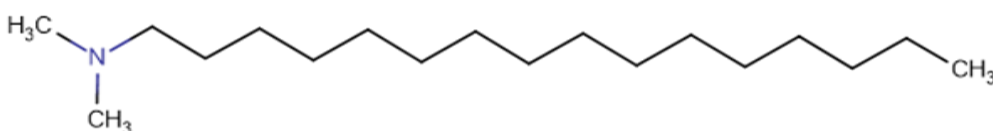
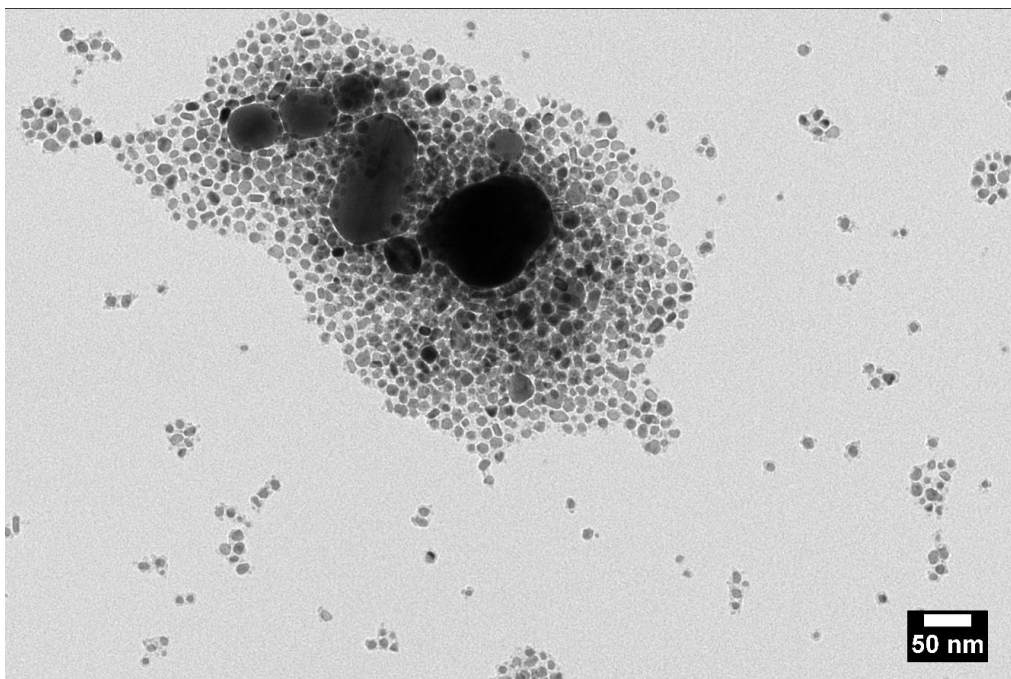


Figure 21 : Image MET de la synthèse de NPs avec le *N,N*-diméthylhexadécylamine et le $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ pendant 10h à 190°C.

Ainsi la nature de l'amine dans la réaction est un élément crucial tant pour la génération de l'hydrogène par déshydrogénation que pour la stabilisation des NCs.

5. Extension du mécanisme de transition sphère-bâton au nickel

Lors de la thèse d'A. Vivien, des essais préliminaires ont montré que la synthèse des NBs de cobalt pouvait être étendue au nickel en utilisant un précurseur similaire $[\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3]$ et de l'oleylamine (Fig. 23).^{31,32} Ces NBs présentent notamment un rapport d'aspect (longueur/largeur) beaucoup plus petit (12 pour le cobalt, 3 pour le nickel) et une meilleur homogénéité au niveau de la longueur (37% pour le cobalt, 16% pour le nickel). Comme pour les sphères de nickel ils présentent une structure cfc avec la présence nette de la raie (200) en

diffraction électronique. La cinétique est toutefois différente (60h contre 10h pour le cobalt) (c.f. partie expérimentale, partie 1.2.7). Le nickel ayant une énergie de dismutation plus favorable que le cobalt (Tableau 2), la différence de cinétique peut s'expliquer seulement par rapport à l'activité catalytique plus grande du cobalt à déshydrogéner l'OAm par rapport au nickel.^{50,61}

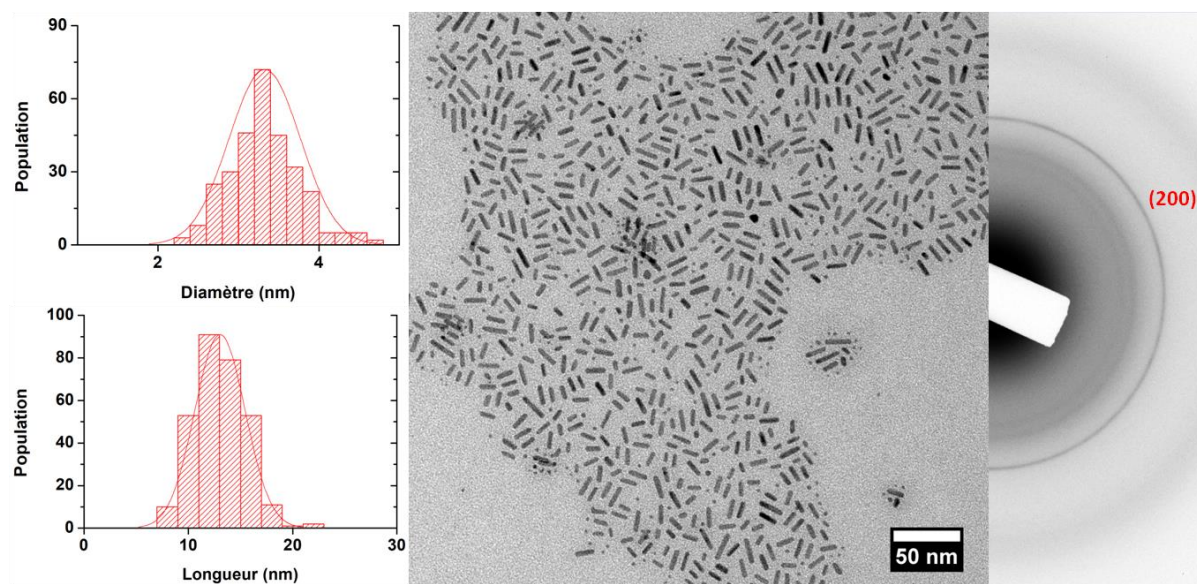


Figure 23 : Image MET, distribution de taille de NBs de nickel et diffraction électronique dans l'oleylamine pure. Diamètre : $3,6 \pm 0,5$ nm (13%), Longueur : $11,6 \pm 1,9$ nm (16%).

Précurseur	$\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$	$\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3$
ΔE_{dis}	22,8	-1,1

Tableau 2 : Energie de dismutation pour les précurseurs de cobalt (I) et nickel (I)

Il est donc possible d'étendre ce mécanisme de transition morphologique à d'autres métaux qui dismutent mais aussi qui sont capables de déshydrogéner les amines primaires comme c'est le cas pour le nickel. Selon l'activité des métaux et leur capacité à déshydrogéner les amines primaires, la cinétique peut être plus ou moins longue.

6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré la complexité de la réaction de synthèse des nanocristaux de cobalt en dépit de la simplicité de la réaction du fait de son très faible nombre de constituants. Ainsi nous avons présenté et expliqué la transition morphologique unique de NPs de cobalt vers des NBs. Nous avons vu qu'en partant d'une synthèse avec seulement deux composants (cobalt (I), OAm), il en résultait un cycle complexe d'autocatalyse pour former ces NBs, mettant en jeu des sous produits de la réaction. C'est un mécanisme original et unique dans le cadre de transition morphologique car cela fait intervenir une dissolution puis une recroissance. En effet cela est différent des mécanismes connus qui sont soit de la germination soit de l'association par agrégation. Après la première étape de dismutation, des mesures *in-situ*, MET, MET-environnemental et SAXS ont permis d'identifier une première étape de dissolution des sphères puis une seconde simultanée de recroissance des nucléi en NBs dans une matrice texturée d'OAm. Il a ensuite été montré à l'aide d'expérience *ex-situ* que l'hydrogène libéré par la déshydrogénation de l'amine primaire en surfaces des NPs de cobalt a provoqué la réduction du complexe cobalt (II) qui était considéré comme sous-produit dans la première étape (formation des sphères). En se basant sur la littérature et avec la confirmation des expériences nous avons pu montrer qu'un processus de gravure oxydante avait lieu lors de la dissolution des sphères par les sels chlorés, fournissant ainsi une deuxième source de nucléi de cobalt. Contrairement aux conditions cinétiques impliquées dans la formation précoce des NPs sphériques, les nucléi ont été générés dans des conditions thermodynamiques avec un mélange texturé OAm/OAm.HCl induisant une croissance anisotropique. L'OAm ainsi que les solvants aminés étant couramment utilisés dans la synthèse de NPs, le fait de la possible réduction de métaux par la déshydrogénation de ces amines pourrait amener de nouvelle voie de synthèse mais aussi expliquer de précédentes synthèses. On peut noter notamment que pour la synthèse polyol et le récent article publié par Viau et al.¹⁵, les auteurs suggèrent que l'hydrogène libéré dans le cadre ici d'un alcool pourrait agir comme un réducteur à la surface de nuclei des métaux nobles. Cette étude peut apporter des premiers éléments de réponse à cette suggestion. On voit donc ici le rôle très particulier de l'oleylamine dans cette synthèse puisqu'il agit comme i) agent complexant favorisant la dismutation, ii) agent passivant, iii) source de dihydrogène iv) agent dissolvant,

v) agent texturant, mais, et cela est plus surprenant, il n'agit pas comme agent réducteur. Enfin pour finir cette étude a fait l'œuvre d'un article dans Nanoscale, paru en 2021.⁶²

Références :

1. Petit, C., Taleb, A. & Pileni, M. P. Cobalt nanosized particles organized in a 2D superlattice: Synthesis, characterization, and magnetic properties. *J. Phys. Chem. B* **103**, 1805–1810 (1999).
2. Meziane, L. *et al.* Hcp cobalt nanocrystals with high magnetic anisotropy prepared by easy one-pot synthesis. *Nanoscale* **8**, 18640–18645 (2016).
3. Liakakos, N. *et al.* The big impact of a small detail: Cobalt nanocrystal polymorphism as a result of precursor addition rate during stock solution preparation. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17922–17931 (2012).
4. Lisjak, D. & Mertelj, A. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications. *Prog. Mater. Sci.* **95**, 286–328 (2018).
5. Thorkelsson, K., Bai, P. & Xu, T. Self-assembly and applications of anisotropic nanomaterials: A review. *Nano Today* **10**, 48–66 (2015).
6. Ener, S. *et al.* Consolidation of cobalt nanorods: A new route for rare-earth free nanostructured permanent magnets. *Acta Mater.* **145**, 290–297 (2018).
7. Carter, J. D., Cheng, G. & Guo, T. Growth of self-aligned crystalline cobalt silicide nanostructures from Co nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **108**, 6901–6904 (2004).
8. Yang, H. T. *et al.* Self-assembly and magnetic properties of cobalt nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4729–4731 (2003).
9. Liu, J. X., Su, H. Y., Sun, D. P., Zhang, B. Y. & Li, W. X. Crystallographic dependence of CO activation on cobalt catalysts: HCP versus FCC. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16284–16287 (2013).
10. Viola, A. *et al.* On the importance of the crystalline surface structure on the catalytic activity and stability of tailored unsupported cobalt nanoparticles for the solvent-free

- acceptor-less alcohol dehydrogenation. *J. Colloid Interface Sci.* **573**, 165–175 (2020).
11. Wang, Y. *et al.* Shape-controlled synthesis of PbS nanostructures from -20 to 240 °C: The competitive process between growth kinetics and thermodynamics. *CrystEngComm* **15**, 5496–5505 (2013).
 12. Ringe, E., Van Duyne, R. P. & Marks, L. D. Kinetic and thermodynamic modified Wulff constructions for twinned nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **117**, 15859–15870 (2013).
 13. Tan, S. F. *et al.* In Situ Kinetic and Thermodynamic Growth Control of Au-Pd Core-Shell Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 11680–11685 (2018).
 14. Dumestre, F. *et al.* Shape control of thermodynamically stable cobalt nanorods through organometallic chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41**, 4286–4289 (2002).
 15. Ramamoorthy, R. K. *et al.* One-Pot Seed-Mediated Growth of Co Nanoparticles by the Polyol Process: Unraveling the Heterogeneous Nucleation. *Nano Lett.* **19**, 9160–9169 (2019).
 16. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Adv. Mater.* **13**, 1389–1393 (2001).
 17. Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chem. Mater.* **15**, 1957–1962 (2003).
 18. Sarkar, P. *et al.* DDA-Based Simulation of UV-vis Extinction Spectra of Ag Nanorods Synthesized Through Seed-Mediated Growth Process. *Plasmonics* **6**, 43–51 (2011).
 19. Luo, M. *et al.* Penta-Twinned Copper Nanorods: Facile Synthesis via Seed-Mediated Growth and Their Tunable Plasmonic Properties. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 1209–1216

- (2016).
20. Jeong, S. *et al.* Heterometallic Seed-Mediated Growth of Monodisperse Colloidal Copper Nanorods with Widely Tunable Plasmonic Resonances. *Nano Lett.* **20**, 7263–7271 (2020).
 21. Chen, Y. H., Hung, H. H. & Huang, M. H. Seed-mediated synthesis of palladium nanorods and branched nanocrystals and their use as recyclable suzuki coupling reaction catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9114–9121 (2009).
 22. Peng, X., Manna, L., Yang, W. & Wickham, J. Shape Control of CdSe Nanocrystals Shape control of CdSe nanocrystals. *Lett. to Nat.* **404**, 59–61 (2016).
 23. Lee Penn, R., Erbs, J. J. & Gulliver, D. M. Controlled growth of alpha-FeOOH nanorods by exploiting-oriented aggregation. *J. Cryst. Growth* **293**, 1–4 (2006).
 24. Burrows, N. D., Hale, C. R. H. & Penn, R. L. Effect of pH on the kinetics of crystal growth by oriented aggregation. *Cryst. Growth Des.* **13**, 3396–3403 (2013).
 25. Elmalem, E., Saunders, A. E., Costi, R., Salant, A. & Banin, U. Growth of photocatalytic CdSe-Pt nanorods and nanonets. *Adv. Mater.* **20**, 4312–4317 (2008).
 26. Dumestre, F. *et al.* Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **42**, 5213–5216 (2003).
 27. Cormary, B. *et al.* Concerted Growth and Ordering of Cobalt Nanorod Arrays as Revealed by Tandem in Situ SAXS-XAS Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 8422–8431 (2016).
 28. Soumare, Y. *et al.* Oriented magnetic nanowires with high coercivity. *J. Mater. Chem.* **18**, 5696–5702 (2008).
 29. Ait Atmane, K. *et al.* High temperature structural and magnetic properties of cobalt

- nanorods. *J. Solid State Chem.* **197**, 297–303 (2013).
30. Atmane, K. A. *et al.* Control of the anisotropic shape of cobalt nanorods in the liquid phase: From experiment to theory... and back. *Nanoscale* **6**, 2682–2692 (2014).
 31. Vivien, A. Complexes de cobalt (I) : synthèse raisonnée de nanocristaux mono- ou bimétalliques et applications catalytiques. (2018).
 32. Vivien, A. *et al.* Role of Oleylamine Revisited: An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals. *Chem. Mater.* **31**, 960–968 (2019).
 33. Meziane, L. Nanomatériaux mono et bimétalliques à forte anisotropie magnétique. (2016).
 34. Long, R., Zhou, S., Wiley, B. J. & Xiong, Y. Oxidative etching for controlled synthesis of metal nanocrystals: Atomic addition and subtraction. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6288–6310 (2014).
 35. Zheng, Y., Zeng, J., Ruditskiy, A., Liu, M. & Xia, Y. Oxidative etching and its role in manipulating the nucleation and growth of noble-metal nanocrystals. *Chem. Mater.* **26**, 22–33 (2014).
 36. Guo, H., Chen, Y., Ping, H., Wang, L. & Peng, D. L. One-pot synthesis of hexagonal and triangular nickel-copper alloy nanoplates and their magnetic and catalytic properties. *J. Mater. Chem.* **22**, 8336–8344 (2012).
 37. Huo, Z., Tsung, C. K., Huang, W., Zhang, X. & Yang, P. Sub-two nanometer single crystal Au nanowires. *Nano Lett.* **8**, 2041–2044 (2008).
 38. Li, Z., Tao, J., Lu, X., Zhu, Y. & Xia, Y. Facile synthesis of ultrathin Au nanorods by aging the AuCl(oleylamine) complex with amorphous Fe nanoparticles in chloroform. *Nano Lett.* **8**, 3052–3055 (2008).

39. Lu, X., Yavuz, M. S., Tuan, H. Y., Korgel, B. A. & Xia, Y. Ultrathin gold nanowires can be obtained by reducing polymeric strands of oleylamine-AuCL complexes formed via aurophilic interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8900–8901 (2008).
40. Zeng, J., Ma, Y., Jeong, U. & Xia, Y. AuI: An alternative and potentially better precursor than AuIII for the synthesis of Au nanostructures. *J. Mater. Chem.* **20**, 2290–2301 (2010).
41. Loubat, A. *et al.* Ultrathin gold nanowires: Soft-templating versus liquid phase synthesis, a quantitative study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 4422–4430 (2015).
42. Hiroshi Nakamura. Colloidal Crystals -Self-Assembly of Monodispersed Colloidal Particles-. *R&D Rev. Toyota CRDL* **39**, 33–39 (2004).
43. De Clercq, A. *et al.* Growth of Pt-Pd nanoparticles studied in situ by HRTEM in a liquid cell. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2126–2130 (2014).
44. Schneider, N. M. *et al.* Electron-Water interactions and implications for liquid cell electron microscopy. *J. Phys. Chem. C* **118**, 22373–22382 (2014).
45. Puntès, V. F., Krishnan, K. M. & Alivisatos, A. P. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science (80-.)*. **291**, 2115–2117 (2001).
46. Jaiswal, G., Subramanian, M., Sahoo, M. K. & Balaraman, E. A Reusable Cobalt Catalyst for Reversible Acceptorless Dehydrogenation and Hydrogenation of N-Heterocycles. *ChemCatChem* **11**, 2449–2457 (2019).
47. Liao, C. *et al.* Efficient Oxidative Dehydrogenation of N-Heterocycles over Nitrogen-Doped Carbon-Supported Cobalt Nanoparticles. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 13646–13654 (2019).
48. Iosub, A. V. & Stahl, S. S. Catalytic Aerobic Dehydrogenation of Nitrogen Heterocycles Using Heterogeneous Cobalt Oxide Supported on Nitrogen-Doped

Carbon. *Org. Lett.* **17**, 4404–4407 (2015).

49. Bottaro, F., Takallou, A., Chehaiber, A. & Madsen, R. Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Amines into Imines. *European J. Org. Chem.* **2019**, 7164–7168 (2019).
50. Cui, X. *et al.* Selective Acceptorless Dehydrogenation of Primary Amines to Imines by Core–Shell Cobalt Nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2–9 (2020) doi:10.1002/anie.201915526.
51. Chen, F. *et al.* Selective Semihydrogenation of Alkynes with N-Graphitic-Modified Cobalt Nanoparticles Supported on Silica. *ACS Catal.* **7**, 1526–1532 (2017).
52. Sodreau, A. *et al.* Simpler and Cleaner Synthesis of Various Capped Cobalt Nanocrystals Applied in the Semihydrogenation of Alkynes. *Inorg. Chem.* **59**, 13972–13978 (2020).
53. Ma, L. *et al.* Control over the branched structures of platinum nanocrystals for electrocatalytic applications. *ACS Nano* **6**, 9797–9806 (2012).
54. Li, B. *et al.* Investigation of size-dependent plasmonic and catalytic properties of metallic nanocrystals enabled by size control with HCl oxidative etching. *Small* **8**, 1710–1716 (2012).
55. Jin, M. *et al.* Shape-controlled synthesis of copper nanocrystals in an aqueous solution with glucose as a reducing agent and hexadecylamine as a capping agent. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 10560–10564 (2011).
56. Bakshi, M. S. How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials. *Cryst. Growth Des.* **16**, 1104–1133 (2016).
57. Gao, J., Bender, C. M. & Murphy, C. J. Dependence of the Gold Nanorod Aspect Ratio on the Nature of the Directing Surfactant in Aqueous Solution. *Langmuir* **19**, 9065–

9070 (2003).

58. Wiley, B. J., Xiong, Y., Li, Z. Y., Yin, Y. & Xia, Y. Right bipyramids of silver: A new shape derived from single twinned seeds. *Nano Lett.* **6**, 765–768 (2006).
59. Wiley, B. J. *et al.* Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice. *Nano Lett.* **7**, 1032–1036 (2007).
60. Boles, M. A., Engel, M. & Talapin, D. V. Self-assembly of colloidal nanocrystals: From intricate structures to functional materials. *Chem. Rev.* **116**, 11220–11289 (2016).
61. Liu, X. *et al.* Catalytic dehydrogenation of amines to imines and the in-situ reduction of sulfoxides into sulfides. *J. Catal.* **401**, 81–88 (2021).
62. Moisset, A. *et al.* The five shades of oleylamine in a morphological transition of cobalt nanospheres to nanorods. *Nanoscale* **13**, 11289–11297 (2021).

Chapitre 4 : Suivi par XPS de la synthèse de NPs métalliques par voie de dismutation

Sommaire

Chapitre 4 : Suivi par XPS de la synthèse de NPs métalliques par voie de dismutation	189
1. Introduction	191
1.1 Généralités	191
1.2 Montage expérimental	192
2. Étude des références de cobalt.	194
2.1 Cobalt à l'état d'oxydation (0), métal massif	195
2.2 Cobalt à l'état d'oxydation (I), $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$	196
2.3 Analyse comparative des spectres XPS du cobalt (I).....	198
2.4 Cobalt à l'état d'oxydation (II), $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$	200
2.5 Comparaison du cobalt (II) avec un oxyde de cobalt (II)	203
3. Suivi cinétique de la synthèse de nanoparticules de cobalt par spectroscopie de photo- électron	204
4. Conclusion.....	211
Références	213

1. Introduction

1.1 Généralités

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'il était possible à l'aide de méthode de caractérisation *in-situ* et *pseudo in-situ* de mettre en évidence les étapes principales du mécanisme de nucléation et croissance de proposer un mécanisme réactionnel cohérent pour la transition morphologique. Mais pour aller plus loin, nous avons cherché à caractériser l'évolution de l'état d'oxydation du cobalt au cours de la réaction. De fait il est également possible d'obtenir de nombreuses informations sur la nature chimique des différents composants de la synthèse à partir de technique de surface comme l'XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). La dimension nanométrique, nous permet par ailleurs d'avoir une vision globale sur l'ensemble de la nanoparticule. Les premières études sur des nanomatériaux par XPS, remonte dès 1977 où Defosse et al. ont étudié des zéolithes de silicates de germanium et d'aluminium.¹ Cette technique a été ensuite très utilisée dans le cadre des matériaux pour la catalyse (et donc les nanocatalyseurs) car il est essentiel de connaître les états de chimie de surface des nanocatalyseurs afin de les optimiser mais aussi de comprendre les mécanismes réactionnels.² C'est notamment le cas pour les nanocatalyseurs d'or qui ont été étudiés dès le début des années 2000.³ L'XPS est devenu une technique essentielle dans le développement en chimie de surface et en catalyse, mais elle s'étend de plus en plus au domaine des nanoparticules, du fait de la possibilité de connaître les états de surface des nanomatériaux et aussi les interactions entre les agents passivants et la surface du métal.⁴ Très vite, des études *in-situ* ont été menées afin de voir les réactions et adsorptions de gaz sur ces objets durant la catalyse. Cette dernière décennie a vu le développement de l'XPS « hautes-pressions » (NAP-XPS) qui a permis de nouveaux développements sur la réactivité *in-situ*.⁵ Dans ce chapitre nous présenterons l'utilisation de la spectroscopie de photoélectron pour suivre la réaction de dismutation du Co(I) afin de caractériser la surface des nanoparticules mais aussi de conforter le schéma réactionnel de nucléation-croissance et mettre en évidence certains des intermédiaires réactionnels supposés dans la transition morphologique. Récemment lors de la thèse d'A. Zakhtser, effectuée en collaboration entre le laboratoire MONARIS et le LCPMR,^{2,6,7} il a été montré qu'il était possible de mesurer par XPS l'état de surface de NPs bimétalliques (ZnPt) et notamment la

stabilité et le vieillissement des nanoalliages mais aussi d'obtenir des informations sur les ligands adsorbés (Fig. 1).

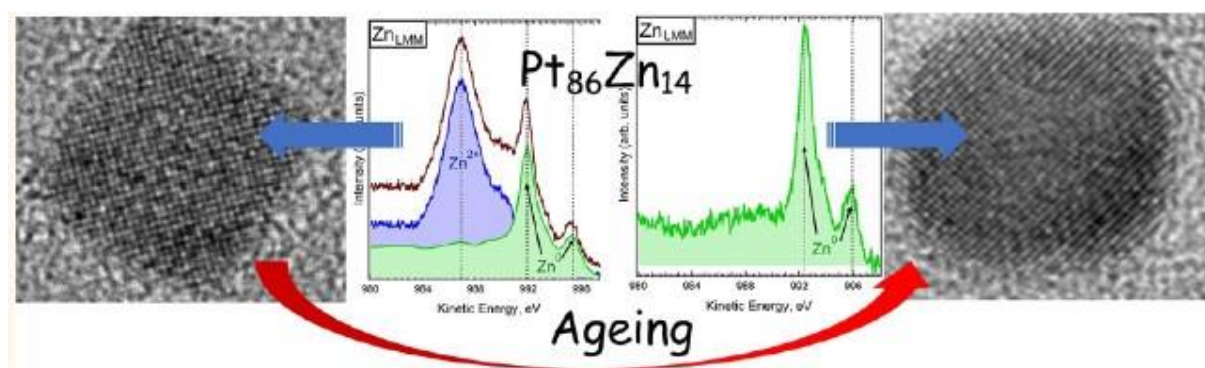


Figure 1 : Analyses XPS de NPs de ZnPt synthétisée dans de l'OAm. ⁶

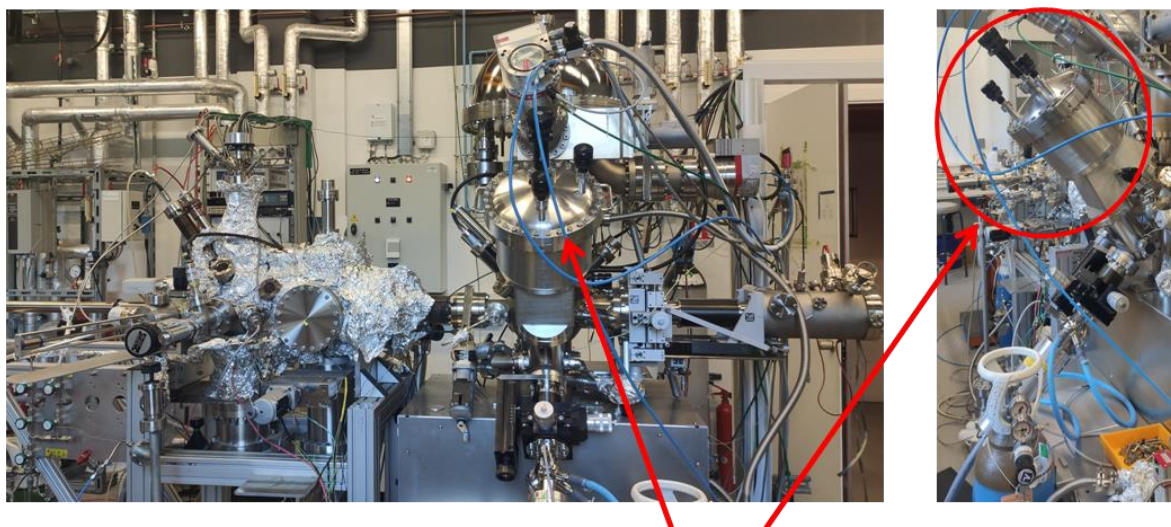
En effet ces travaux ont permis de montrer notamment les effets du vieillissement des NPs et de leur évolution « opérando » lorsqu'elles sont impliquées dans une réaction d'oxydation du CO. Par ailleurs il a aussi été possible d'étudier les interactions entre l'OAm (solvant et agent passivant) et la surface des NPs. Ces travaux ont été importants dans le cadre de cette thèse puisque le solvant utilisé est l'OAm, ce qui permet d'avoir une base de travail pour acquérir un savoir-faire sur la préparation des échantillons mais aussi la connaissance du spectre XPS de l'OAm.

Dans ce chapitre nous allons donc étudier par XPS la synthèse de cobalt par voie de dismutation du précurseur jusqu'à la nanoparticule. Pour cela nous établirons dans un premier temps les spectres XPS de références pour les différents états d'oxydation du cobalt (0), (I) et (II) pour pouvoir ensuite étudier le mécanisme de dismutation de façon *pseudo in-situ*. Ce travail a été réalisé avec le Pr. François Rochet et Rabah Benbalagh du laboratoire LCPMR dans le cadre de l'ANR NUMEN.

1.2 Montage expérimental

Les expériences XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'une source monochromatique Al K α de 1486,6 eV et équipé d'un détecteur de ligne à retard (Figure 2). Toutes les expériences ont été réalisées avec une source de rayons X avec une bande passante de 600 meV (en mode non focalisé), à une énergie de passage de 10 V et une fente d'entrée de 7 mm, ce qui correspond à une résolution expérimentales de 640 meV, ce

qui est un bon compromis entre la résolution et les temps d'acquisitions (qui peuvent aller jusqu'à plusieurs heures).



Monochromateur Al K α

Figure 2 : Montage expérimental XPS utilisé pour cette étude.

Les échantillons ont été préparés de deux façons différentes selon leurs états. Pour les solutions de nanoparticules (liquide), l'échantillon a été préparé par dépôt de gouttes (3 gouttes de 10 μL , d'une solution de NPs, $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sur un substrat de silicium afin de former un film homogène. Les gouttes sont évaporées sous pompage primaire dans la chambre de préparation. Le temps court, entre la préparation des échantillons (≈ 1 heure) et l'insertion de ceux-ci dans la chambre ultra-vide est important car cela permet de minimiser l'influence que peut avoir l'environnement et le solvant sur l'évolution des nanoparticules. Pour les poudres de précurseurs (solide), l'échantillon a été préparé par dépôt sur substrat de silicium puis on vient lisser celle-ci en surface afin d'obtenir de nouveau une surface homogène. Afin de limiter toute oxydation du cobalt, les échantillons sont préparés en boîte à gant puis transportés sous vide à l'aide d'un porte-échantillon adapté (Figure 3).



Figure 3 : Navette expérimentale pour le transport d'échantillons sous vide.

2. Étude des références de cobalt.

Il est important d'établir les références afin de pouvoir comparer ensuite les différents spectres XPS du cobalt en fonction de son état d'oxydation, notamment dans le cadre du suivi *pseudo in-situ* de la dismutation et ainsi comprendre et déterminer quelles espèces se trouvent dans le milieu et en quelle quantité. Toutes les valeurs dans ce chapitre seront exprimées en terme d'énergie de liaison du niveau électronique de cœur d'où l'électron est éjecté (« binding energy » en anglais), cette énergie est directement calculée à partir de l'énergie cinétique du photo électron et l'énergie des photons incidents (équation 1).

$$E_L = h\nu - E_C(1)$$

Avec : E_L : énergie de liaison du niveau de cœur considéré.

$h\nu$: l'énergie du photon, 1486,6 eV dans le cas d'un monochromateur Al K α

E_C : énergie cinétique

Une autre grandeur que nous avons utilisé est le paramètre Auger modifié (α'), il permet de suivre les évolutions du spectre de photo-émission sans l'interférence des charges de surface (effets de charge). Dans notre cas il permettra ainsi de repérer la contribution principale du cobalt (0). Le paramètre Auger (non modifié, α) correspond à la soustraction de l'énergie du pic Co 2p $_{1/2}$ avec celle du pic Co LMM (électrons Auger) (équation 2). Lorsqu'on le somme avec l'énergie du photon, afin d'être indépendant de l'énergie des rayons X, on obtient alors le paramètre Auger modifié (équation 3). Cette notion de paramètre Auger a été introduite par Wagner⁸ puis modifié par Gaarenstroom et Winograd.⁹

$$\alpha = E_{LCo\ 2p_{3/2}} - E_{LCo\ LMM}(2)$$

$$\alpha' = \alpha + h\nu (3)$$

L'ajustement des courbes d'XPS a été réalisé à l'aide du logiciel IGOR. Pour le fond continu, une fonction de Shirley a été utilisée et pour les pics, des fonctions gaussiennes.

2.1 Cobalt à l'état d'oxydation (0), métal massif

Nous avons tout d'abord mesuré le spectre de photoémission d'une feuille de cobalt métallique pur que nous avons préalablement décapé et nettoyé afin d'éviter toute contamination organique ou par oxydation. Le spectre XPS au seuil du Co 2p montre deux pics bien distincts qui sont dus au couplage spin-orbite des électrons célibataires du cobalt, le Co 2p_{1/2} avec une énergie de liaison de 793,0 eV et le Co 2p_{3/2} à 778,0 eV (Fig. 4, Tableau 1). Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature pour Co 2p_{1/2} (793, 3 eV)¹⁰ et Co 2p_{3/2} (778,1 eV).¹¹ Nous avons aussi regardé la position des structures correspondantes aux électrons Auger (Co LMM) qui se trouve à 712,2 eV (713 eV dans la littérature¹²) et le paramètre Auger modifié calculé est donc de 1552,4 eV. Il y a également une contribution Auger qui se situe entre 765 et 775 eV (Co LMM) et donc dans la zone de photoémission de Co 2p. Cette structure Auger de faible intensité, nommée A1 par Cabrera-German et al., se trouve à la même énergie que le pic principal Co 2p_{3/2} mais sa présence n'affectera pas la discussion sur nos résultats¹³ (intensité trop faible par rapport à Co 2p_{3/2}). À noter que ces pics présentent tous une asymétrie due aux processus multiélectroniques liés à la réorganisation du cortège électronique, après l'émission de l'électron de cœur, et qui se traduit par une excitation des électrons de conduction, des états occupés vers les états inoccupés avec la création de paires électron-trou.¹⁴ Cela implique de nombreux pics satellites à l'origine de cette asymétrie.

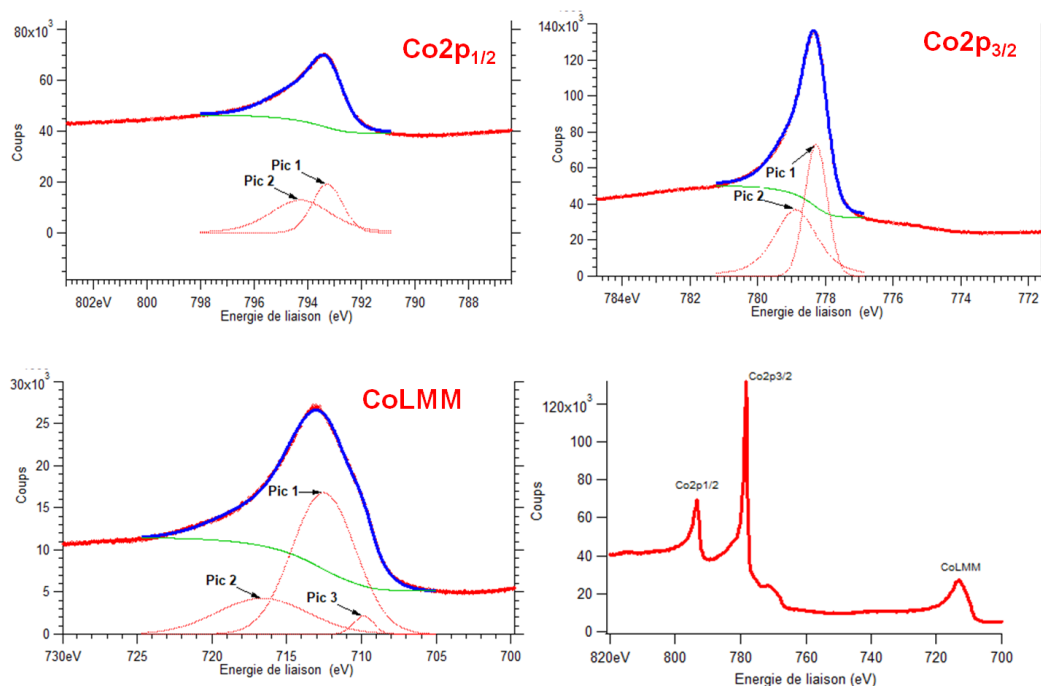


Figure 4 : Positions des différents pics du cobalt pour la référence de cobalt métal.

	Co2p _{1/2}	Co2p _{3/2}	CoLMM
Position (eV)	793,0	778,0	712,2
FWHM (eV)	1,3	0,8	5,0
α' (eV)	X	1552,4	X

Tableau 1 : Positions, largeurs à mi-hauteur et paramètres Auger des contributions principales pour Co2p_{1/2} (pic 1), Co2p_{3/2} (pic 1) et CoLMM (pic 1) pour une feuille de cobalt métallique.

2.2 Cobalt à l'état d'oxydation (I), [CoCl(PPh₃)₃]

Nous avons ensuite mesuré le spectre de photoémission du précurseur de cobalt (I), [CoCl(PPh₃)₃]. Afin de calibrer les échantillons et éviter tout effet de charge de surface, nous avons aligné le pic du C 1s à 284,8 eV, qui est la valeur mesurée par Larsson et al. pour un composé (PPh₃)₃. Cela correspond à la principale source de carbone dans nos composés et donc pour normaliser toutes nos références.¹⁵ Afin d'établir la résolution minimum pour l'analyse de nos échantillons, nous avons établi que la largeur à mi-hauteur (FWHM) du C 1s devait être au maximum de 1,5 eV lors de l'ajustement, au-delà de cette valeur un nouvel

échantillon est préparé. Dans les résultats présentés ici, la largeur à mi-hauteur est de 1,2 eV. Une fois les pics alignés par rapport au C 1s, nous avons analysé les pics XPS du Co 2p. La structure Co 2p_{1/2} est composée d'un pic principal étroit à 797,3 eV et suivi d'un large multiplet de satellite à 802,9 eV (Fig. 5, Tableau 2). Il en est de même pour Co 2p_{3/2} avec un pic principal à 781,3 eV et un satellite à 786,1 eV. Le pic Auger, Co LMM, se trouve à 715,1 eV et donc le paramètre Auger modifié est de 1552,8 eV pour le pic principal (pic 1) et 1557,1 eV pour le pic 2 de Co2p_{3/2}. Le premier paramètre est proche voir égal à celui du cobalt métallique (1552,4 eV), le deuxième est lui totalement différent ce qui nous permettra de l'utiliser comme référence pour montrer la présence de Co(I).

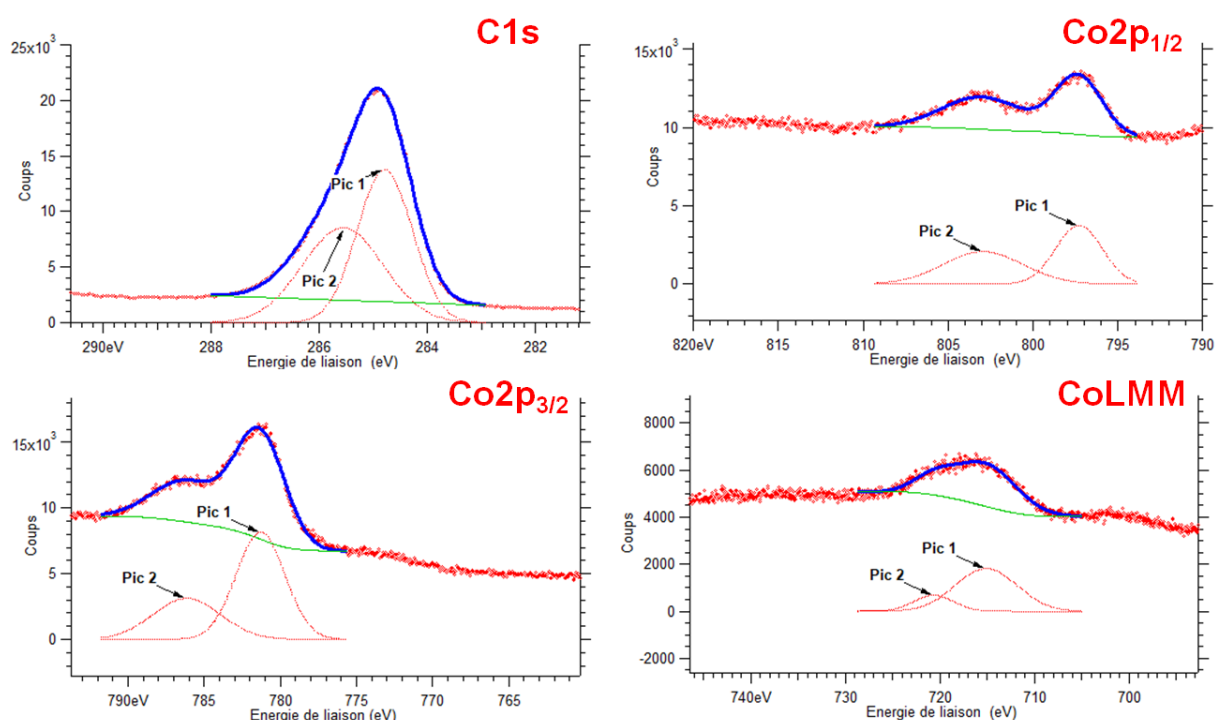


Figure 5 : Spectres XPS du cobalt (Co 2p et Co LMM) et du carbone (C 1s) pour le complexe de [CoCl(PPh₃)₃].

	C1s	Co2p _{1/2}		Co2p _{3/2}		CoLMM
Position (eV)	284,8	797,3	802,9	781,3	786,1	715,1
FWHM (eV)	1,2	3,2	5,5	3,8	5,2	7,6
α' (eV)	X	X	X	1552,8	1557,1	X

Tableau 2 : Positions, largeurs à mi-hauteur et paramètres Auger des contributions principales pour C1s, Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2}, CoLMM pour le complexe de [CoCl(PPh₃)₃].

2.3 Analyse comparative des spectres XPS du cobalt (I)

Afin de mieux comprendre les spectres XPS du cobalt (I), nous avons décidé de le comparer à deux autres complexes de cobalt de même degré d'oxydation mais qui ne dismutent pas, $[\text{HCo}(\text{OPh})_3]_4$ et $[\text{HCo}(\text{POEt})_2\text{Ph}]_4$ qui ont été synthétisés par le Dr. Marc Petit et Cassandre Bories à l'IPCM-Sorbonne Université. De façon surprenante, ces deux complexes présentent un seul pic principal, sans structure satellite, à ~ 780 eV pour $\text{Co}2p_{3/2}$, ce qui est également le cas pour $\text{Co}2p_{1/2}$ (~ 795 eV), ils sont légèrement décalés par rapport au $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Le pic Auger Co LMM est lui aussi légèrement décalé à 717,6 eV ce qui donne un paramètre Auger modifié de ~ 1549 eV (1552,9 eV pour le pic principal $\text{Co}2p_{3/2}$, de $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$) (Fig. 8, Tableau 4).

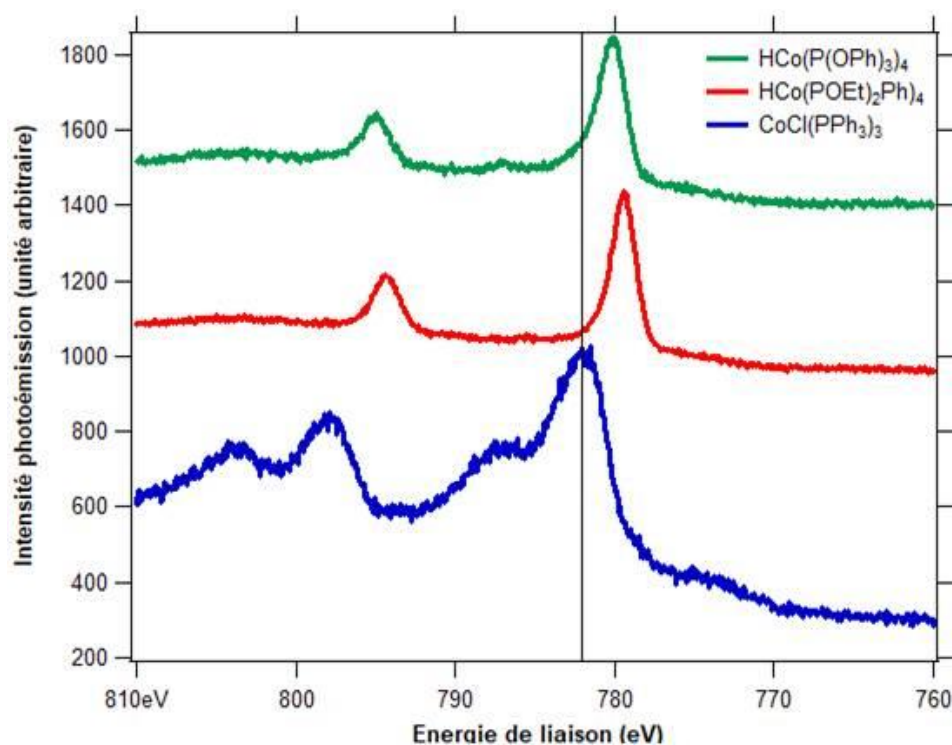


Figure 8 : Comparaison des spectres des complexes de $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{HCo}(\text{OPh})_3]_4$ et $[\text{HCo}(\text{POEt})_2\text{Ph}]_4$

	Co2p _{1/2}		Co2p _{3/2}		CoLMM
CoCl(PPh ₃) ₃	797,3	802,9	781,3	786,1	715,1
HCo(P(OPh) ₃) ₄	794,9	X	780,0	X	717,6
HCo(P(OEt) ₂) ₄	794,3	X	779,4	X	717,6

Tableau 4 : Positions des contributions principales pour Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2}, CoLMM pour les complexes de [CoCl(PPh₃)₃], [HCo(OPh)₃)₄] et [HCo(POEt)₂Ph)₄]. Les valeurs sont en eV.

L'étroitesse du pic principal des deux complexes [HCo(OPh)₃)₄] et [HCo(POEt)₂Ph)₄] (respectivement 1,7 et 1,6 eV de largeur à mi-hauteur) suggère l'absence de multiplet de spin, et donc l'absence de couplage entre les spin de la sous couches 2p⁵ et la bande de valence. Ce qui est caractéristique d'un état électronique final 3d⁸ et donc de spin S = 0 (Système plan carré, Fig. 9). Cette quasi absence de satellite lorsque l'échantillon est bas spin est en accord avec les précédentes observations sur les complexes de cobalt.¹⁶ En revanche les pics principaux du [CoCl(PPh₃)₃] sont beaucoup plus larges cela suggèrent que son état de spin final est non nul et donc que la largeur de ces pics est due en fait à un multiplet de spin (Système tétraédrique, S = 1, état haut spin). Les satellites sont probablement dus aux transitions induites par les ligands.

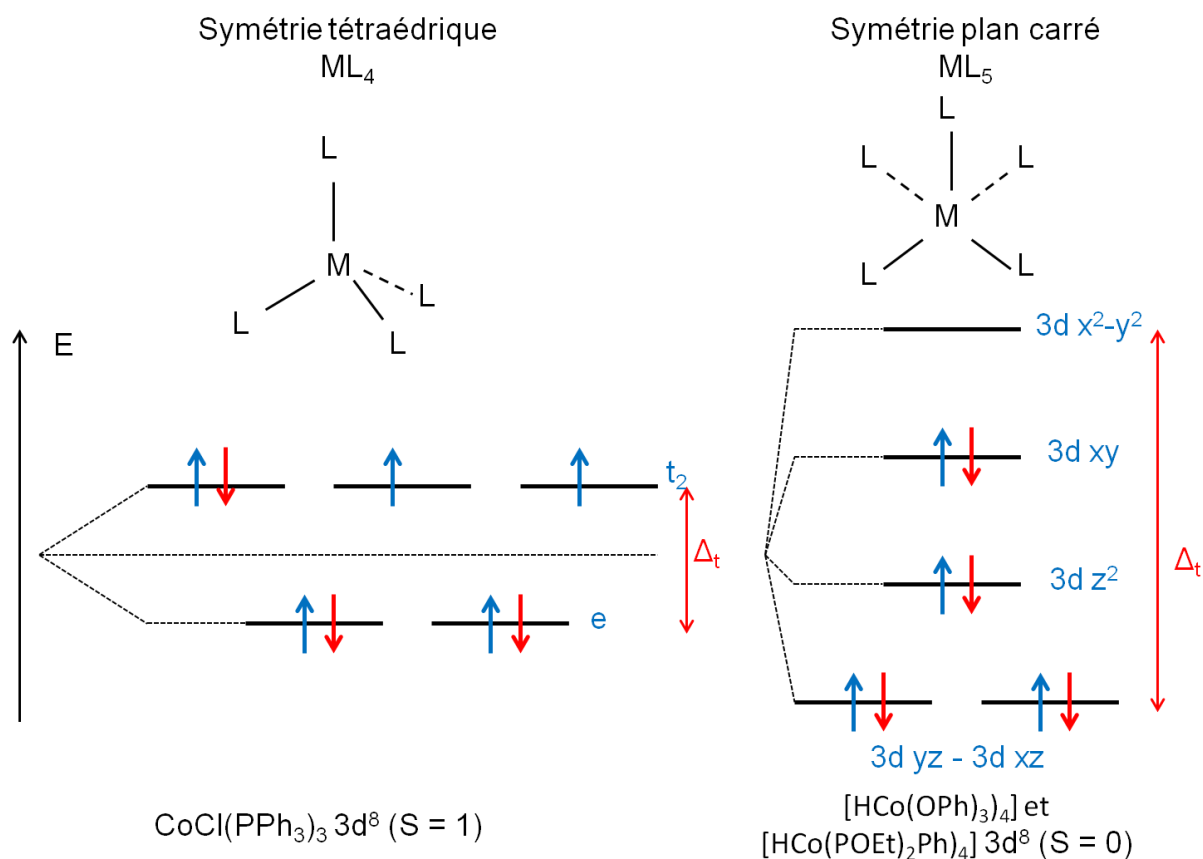


Figure 9 : Théorie du champ cristallin dans le cadre d'une symétrie tétraédrique et d'une symétrie plan carré.

2.4 Cobalt à l'état d'oxydation (II), [CoCl₂(PPh₃)₂]

Nous avons également regardé le complexe de cobalt (II), [CoCl₂(PPh₃)₂] qui est l'autre produit de la réaction lors de la dismutation. La largeur à mi-hauteur du pic C 1s de l'échantillon présenté ici est de 1,2 eV et le pic est là encore aligné à 284,8 eV pour calibrer le spectre. Au seuil du Co 2p on retrouve les mêmes structures que pour le [CoCl(PPh₃)₃] avec un pic principal à 796,9 eV suivi d'un satellite à 802,6 eV pour le Co 2p_{1/2}. Pour le Co 2p_{3/2} on observe le pic principal à 781,2 eV et un satellite à 785,3 eV (Fig. 6, Tableau 3). Pour les électrons Auger (CoLMM), le pic est mesuré à 714,9 eV, proche de ce qui a été trouvé dans le cas du complexe de cobalt (I). Les paramètres Auger modifiés sont donc logiquement similaires au cobalt (I) respectivement à 1552,9 et 1556,9 eV.

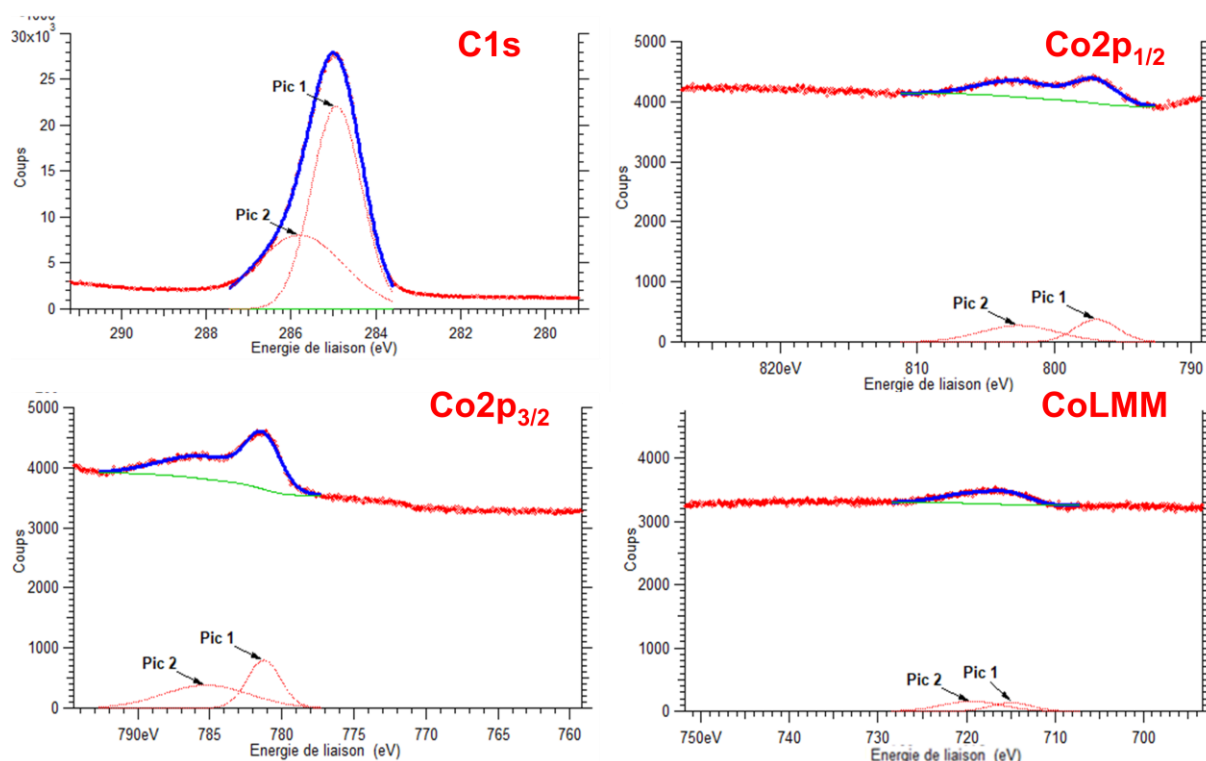


Figure 6 : Positions des différents pics du cobalt et du carbone pour le complexe de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

	C1s	Co2p _{1/2}		Co2p _{3/2}		CoLMM
Position (eV)	284,8	796,9	802,6	781,2	785,3	714,9
FWHM (eV)	1,2	3,6	6,6	2,7	7,1	5,3
α' (eV)	X	X	X	1552,9	1556,9	X

Tableau 3 : Positions, largeurs à mi-hauteur et paramètres Auger des contributions principales pour C1s, Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2} et CoLMM pour le complexe de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

En raison des différences de coordination, d'états d'oxydation, de spin ($S=1$ pour $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ et $S=3/2$ pour $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$) et de longueur de liaison entre ces deux composés, il faut s'attendre à ce que des différences existent dans le décalage des pics et le fractionnement des multiplets. On pourrait penser naïvement que la charge formelle plus élevée sur Co (II) que sur Co(I) conduirait à une énergie de liaison plus élevée, mais ce n'est

pas le cas ici. De plus, le spin plus élevé du Co(II) devrait conduire à une plus grande intensité du satellite.¹⁷

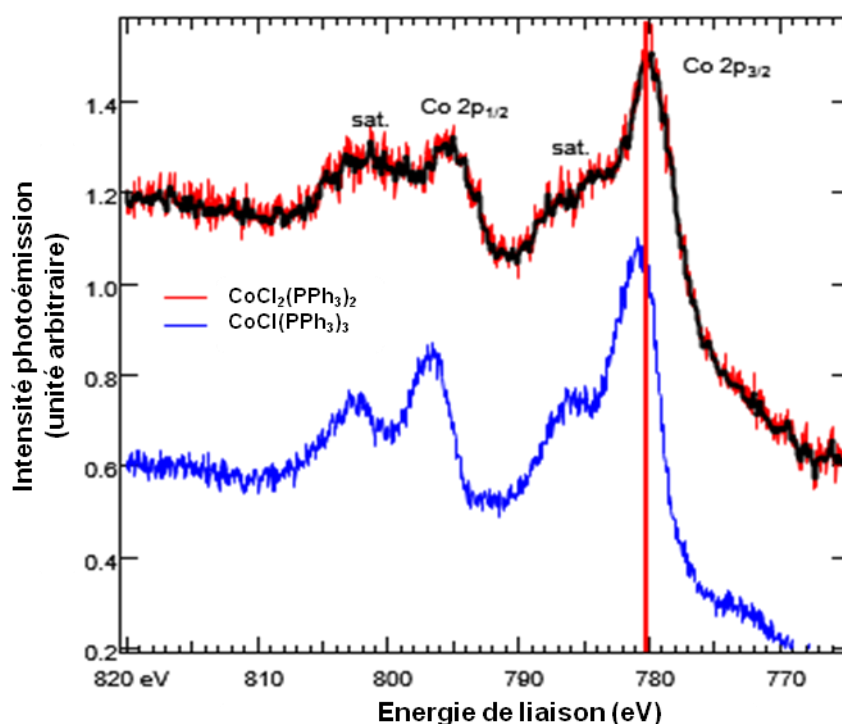


Figure 7 : Comparaison des spectres du complexe de $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ et $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

En fait dans le cas du cobalt (II), $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (Système tétraédrique, $S = 3/2$, $3d^7$), un électron, fourni par les ligands, peut être transféré¹⁸ dans la bande 3d, après la création d'un cœur-trou dans la bande $2p^5$ lors de l'excitation pour donner là encore un état final $3d^8$. Cela expliquerait pourquoi tous les pics principaux sont quasiment alignés vers ~ 780 eV. Le pic principal de $\text{Co}2p_{3/2}$ de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ est large pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment pour $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Le satellite large à 785 eV serait également dû à des réorganisations électroniques, c'est-à-dire à des transitions métal-ligand ou ligand-ligand. Cela permet d'expliquer pourquoi les spectres des complexes $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ et $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ se ressemblent (Figure 7). Naturellement il faudra des calculs théoriques afin de vérifier ces conjectures, ce qu'il n'a pas été possible de faire dans le cadre de ce travail.

Il sera par conséquent impossible pour nous de différencier le cobalt (I) du cobalt (II) dans le suivi cinétique de la synthèse (Fig. 7). Néanmoins il y a une claire différence avec le spectre XPS du métal.

2.5 Comparaison du cobalt (II) avec un oxyde de cobalt (II)

Pour voir s'il est possible de différencier le cobalt (II) de l'oxyde CoO (II) lors de la cinétique, nous avons mesuré le spectre de photoémission de particules de cobalt oxydés. Pour cela nous avons synthétisé des nanoparticules de cobalt par voie de dismutation (Cf chapitre 2 et partie expérimentale 1.1) puis nous les avons oxydés en bullant directement de l'oxygène dans la solution (40 litres de gaz sur 10 min). Les précédentes expériences d'oxydations sur ces nanoparticules de cobalt ont montré que l'on formait en surface une couche d'oxyde de type CoO. Le spectre XPS des particules oxydées montre, pour les pics du Co 2p, des structures similaires à celles de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ avec un pic principal à 797,1 eV suivi d'un autre à 802,5 eV pour Co 2p_{1/2} et un pic principal à 781,1 eV et satellite à 785,1 eV pour Co 2p_{3/2} (Fig. 10, Tableau 5). La seule différence réside au niveau des électrons Auger (Co LMM) où le pic est mesuré à 713,1 eV (714,9 eV dans le cadre du $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$). Les paramètres Auger modifiés sont donc légèrement différents du $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ respectivement à 1554,6 et 1558,8 eV.

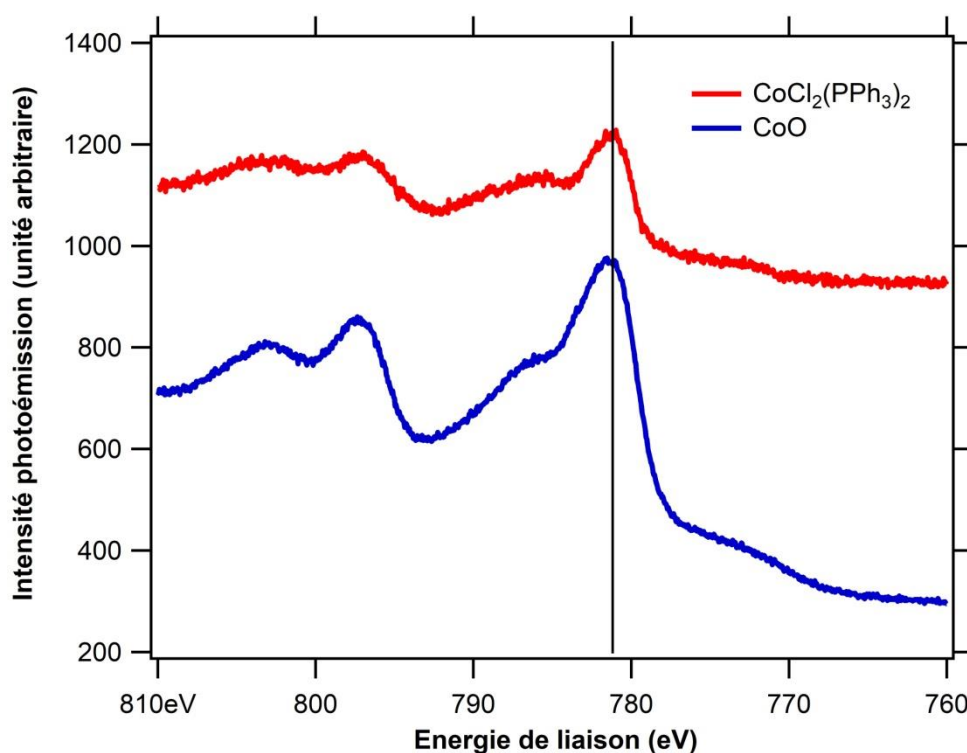


Figure 10 : Comparaison des spectres du complexe de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ et CoO.

	Co2p _{1/2}		Co2p _{3/2}		CoLMM
CoCl ₂ (PPh ₃) ₂	796,9	802,6	781,2	785,3	714,9
CoO	797,1	802,5	781,1	785,1	713,1

Tableau 5 : Positions des contributions principales pour Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2}, CoLMM pour les complexes de [CoCl(PPh₃)₃], [HCo(OPh)₃]₄ et [HCo(POEt)₂Ph]₄. Les valeurs sont en eV.

La seule différence entre ces deux espèces au même état d'oxydation est donc les électrons/paramètres Auger, ce qui ne permettra pas formellement de distinguer le complexe de cobalt (II) du cobalt oxydé.

A noter que la différence d'énergie entre les deux pics de Co 2p_{1/2} dans le cas de l'oxyde est de ~5 eV ce qui correspond à ce qui est rapporté dans la littérature pour un oxyde CoO.¹⁷ Ce qui confirme que l'oxyde formé est bien du CoO, comme cela avait été montré localement par MET lors des travaux de thèse de M. Avila Gutierrez.¹⁹

3. Suivi cinétique de la synthèse de nanoparticules de cobalt par spectroscopie de photo-électron

Maintenant que nous avons pu établir les références et comprendre les spectres XPS du cobalt selon l'état d'oxydation, nous avons pu effectuer un suivi cinétique de la synthèse de nanoparticules de cobalt par voie de dismutation de façon *pseudo in-situ*, ce qui à notre connaissance est une première expérimentale. Pour cela nous allons utiliser le mode de synthèse des nanoparticules de cobalt à concentration réduite en OAm (ratio 7:3, Tétradécane / Oleylamine) comme cela a été décrit dans le chapitre 3 pour les analyses MET – environnementale (c.f partie expérimentale, partie 1.2.2). Cela permet d'avoir suffisamment d'oleylamine pour permettre la dismutation mais de ne pas contaminer la chambre d'analyse ou perturber le signal, notamment dans le cadre de l'étude au seuil N 1s. Nous avons réalisé différents prélèvements à 0 min, 15 min, 30 min, 45 min et 1 heure que nous avons préalablement caractérisé par MET puis par XPS. Pour les échantillons en XPS, la préparation

des films de nanoparticules est similaire à celle décrite plus haut (particules non lavées). Pour la microscopie électronique, une faible quantité de la solution a été prélevée ($\sim 200 \mu\text{L}$) puis lavée à l'éthanol ($\sim 600 \mu\text{L}$) et les particules redispersées dans le toluène ($\sim 40 \mu\text{L}$) avant d'être déposées sur une grille de microscopie. Cela permet pour l'XPS d'être dans les mêmes conditions de concentrations que lors d'une synthèse classique ($2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en atome de cobalt) et de limiter le changement de volume de la solution dû au prélèvement.

En MET, à $t = 0 \text{ min}$, il n'y a pas d'analyse car il n'y a pas de particules à ce stade seulement de l'OAm et du $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Ensuite à $t = 15 \text{ min}$, on observe l'apparition de petits clusters mélangés avec ce qu'il semblerait être du $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Fig. 11, Tableau 6). À $t = 30 \text{ min}$ on observe l'apparition des premières nanoparticules qui ont un diamètre de $2,3 \text{ nm}$ et une polydispersité de 17% . Comme attendu, le diamètre augmente au cours du temps tandis que la polydispersité diminue, avec un diamètre de $6,7 \text{ nm}$ (14%) et $7,9 \text{ nm}$ (12%) respectivement pour 45 min et 1 h . (Tableau 6). Cela est cohérent avec les résultats présentés au chapitre 2 et montre une croissance continue et homogène jusqu'à une heure (Fig. 12).

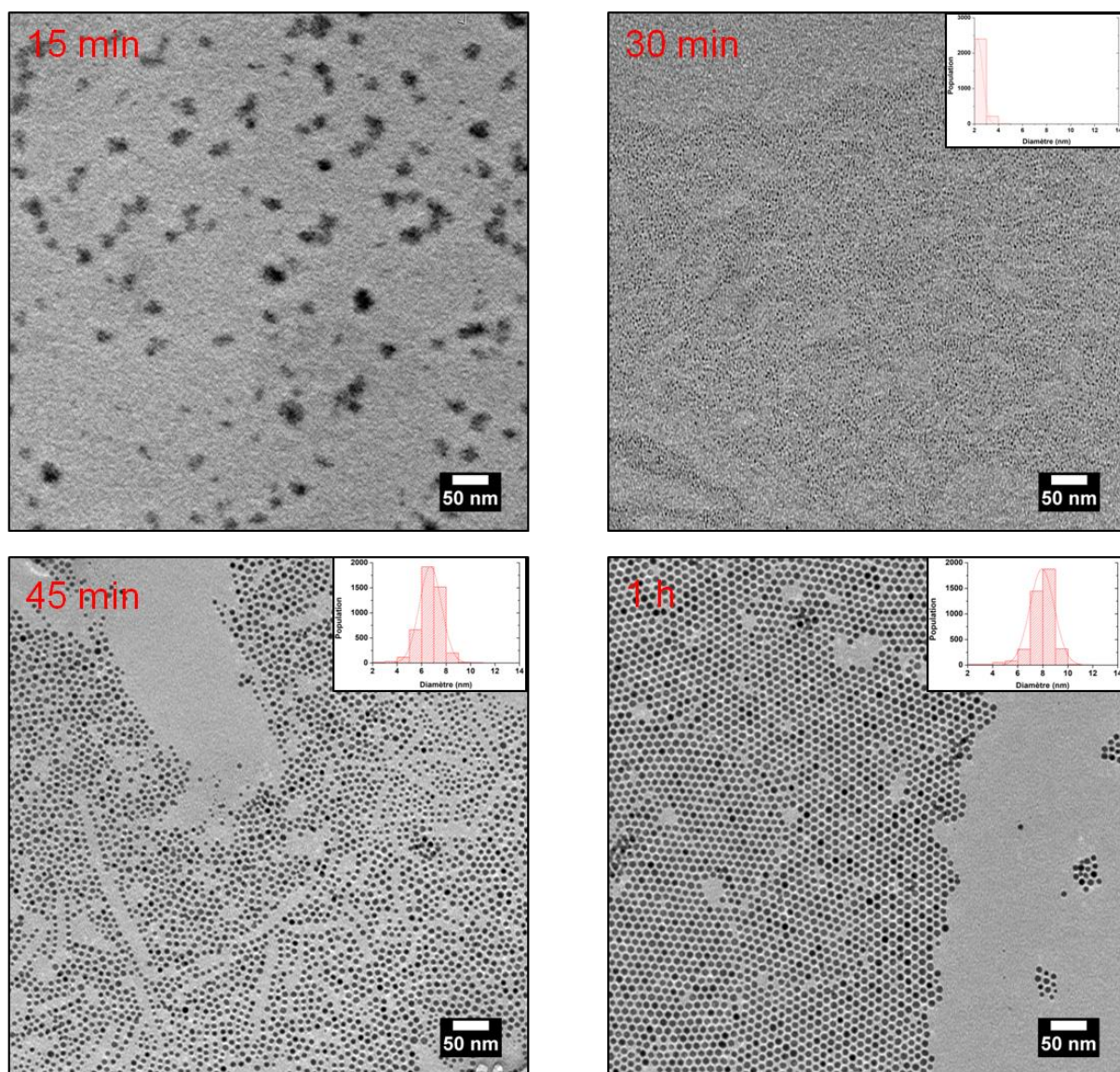


Figure 11 : Suivi cinétique par MET de la synthèse de nanoparticules de cobalt dans un ratio 7:3 avec des prélèvements à 15 min, 30 min, 45 min et 1h.

Temps	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
Température (°C)	23	78	143	206	230
Diamètre (nm)	CoCl(PPh ₃) ₃ + OAm	CoCl(PPh ₃) ₃ + petits clusters	2,3 ± 0,4 (17%)	6,7 ± 0,9 (14%)	7,9 ± 1,0 (12%)

Tableau 6 : Température et diamètre au cours du temps pour la synthèse de nanoparticules de cobalt de ratio 7:3.

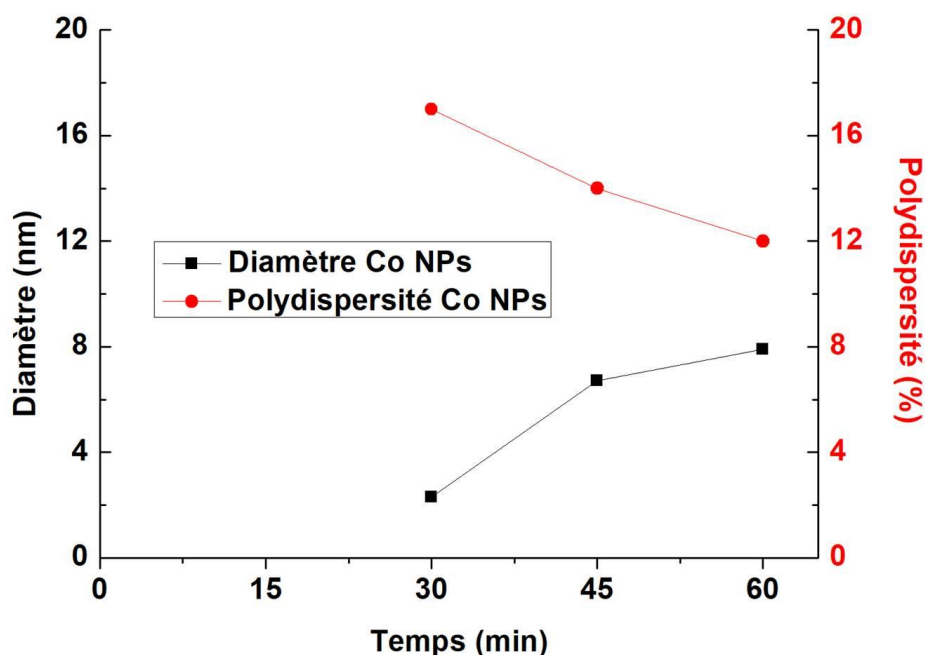


Figure 12 : Évolution du diamètre et de la polydispersité dans le temps pour la synthèse de nanoparticules de cobalt de ratio 7:3.

Nous avons donc suivi parallèlement cette réaction par XPS. Nous pouvons voir à $t = 0$ min, que les pics caractéristiques du complexe de cobalt (I) dans l'oleylamine ont les mêmes énergies de liaison que le précurseur en poudre $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (sans solvant) à l'exception de la bande Auger, Co LMM qui se trouve à 712,5 eV (715,1 eV pour $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ sans solvant). L'oleylamine ne semble donc pas affecter la structure électronique et l'état d'oxydation du complexe de cobalt (I). A $t = 15$ min on note l'apparition d'épaulement au seuil Co $2p_{1/2}$ et Co $2p_{3/2}$ respectivement à 793,2 et 777,8 eV et qui correspondent à la signature de cobalt métallique (0). Cela confirme l'apparition de petits clusters de cobalt métalliques observés en MET. Le spectre de photoémission à $t = 30$ min n'a pas été tracé ici car la largeur à mi-hauteur de C 1s était très supérieur à 1,5 eV (~ 3 eV) et le spectre n'était donc pas exploitable. A $t = 45$ min et 1h on peut observer que les épaulements sont devenus des pics et que la contribution du cobalt métallique (0) est plus importante, ce qui est logique puisque les nanoparticules sont plus nombreuses et de plus grande taille ce qui renforce le caractère métallique du matériau. Il faut aussi prendre en compte la consommation du cobalt (I) au cours de la réaction. Toutefois sur le graphique on peut observer que les courbes sont légèrement décalées de 1 ou 2 eV vers les plus basses énergies par rapport au pic de cobalt (0) métal de référence mais aussi par rapport à celui du cobalt (II) (lignes noires à 778,0 et 781,2 eV, Fig. 13). Lorsqu'on corrige ces valeurs en

considérant le paramètre Auger modifié, on retrouve des valeurs de 1552,9 eV et 1551,9 eV pour le pic de cobalt métallique à 45 min et 60 min ce qui est proche de celui obtenu pour le cobalt métallique (0) de la feuille de cobalt (1552,4 eV). Nous pouvons donc confirmer que ce décalage n'est pas une nouvelle contribution au spectre XPS et que les structures observées correspondent bien à du cobalt métallique (0). En revanche ce décalage peut-être dû à des effets de charges ou de surfaces.

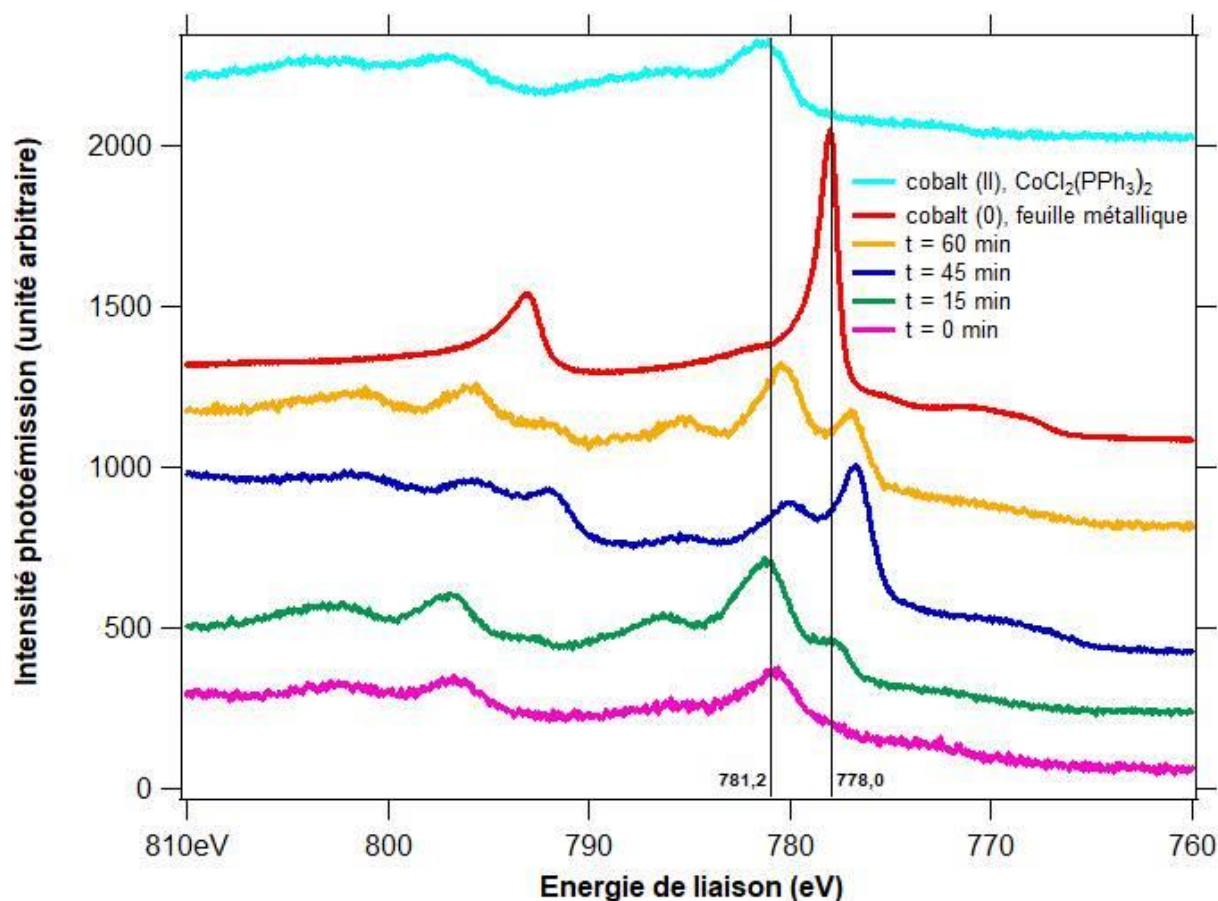


Figure 13 : Suivi cinétique par XPS de la synthèse de nanoparticules de cobalt de ratio 7:3.

	Co2p _{1/2}			Co2p _{3/2}			CoLMM
0 min	X	797,0	802,4	X	780,7	785,1	712,5
15 min	793,2	796,2	802,6	777,8	781,2	786,0	712,7
45 min	791,7	795,2	801,2	776,7	779,5	785,2	710,4
1h	792,3	795,8	801,4	777	780,3	785,1	711,7

Tableau 7 : Position des contributions principales pour Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2}, CoLMM lors du suivi cinétique de la synthèse de nanoparticules de cobalt dans le ratio 7:3. Les valeurs sont en eV.

Nous avons donc montré qu'il était possible de suivre le mécanisme de dismutation par XPS et donc la cinétique de nucléation-croissance des nanoparticules de cobalt même si nous travaillons dans des concentrations très faibles en cobalt ($2,5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en atome de cobalt). Cela a été possible grâce au montage expérimental très performant du LCP-MR et notamment le monochromateur qui permet d'avoir des très hautes résolutions à des faibles concentrations. Toutefois il sera nécessaire de reproduire cette expérience notamment pour avoir plus de données et être plus quantitatif.

Nous avons aussi analysé le spectre XPS au seuil N 1s au cours de la cinétique. Nous avons montré dans le chapitre 3 que lorsque la dismutation intervenait, un mécanisme de déshydrogénation de l'oleylamine, autocatalysé par les nanoparticules de cobalt, conduisant à la formation de H₂ mais aussi à celle d'ammonium chloré responsable de la dissolution de nanoparticules (OAm.HCl, R-NH₃⁺-Cl⁻). C'est cette espèce que nous espérons voir en étudiant le pic du N 1s. En effet Graf et al. ont montré que les espèces protonées d'amine primaire (ammonium) avaient un pic N 1s à des énergies de liaison légèrement plus élevées (comprise entre 400,6 et 401,9 eV selon les espèces (Fig. 14))²⁰ par rapport au pic N 1s de NH₂ dans le cadre d'amine à chaîne longue, qui lui a été mesuré à ~399 eV (hexadecylamine, C₁₆H₃₃NH₂).²¹

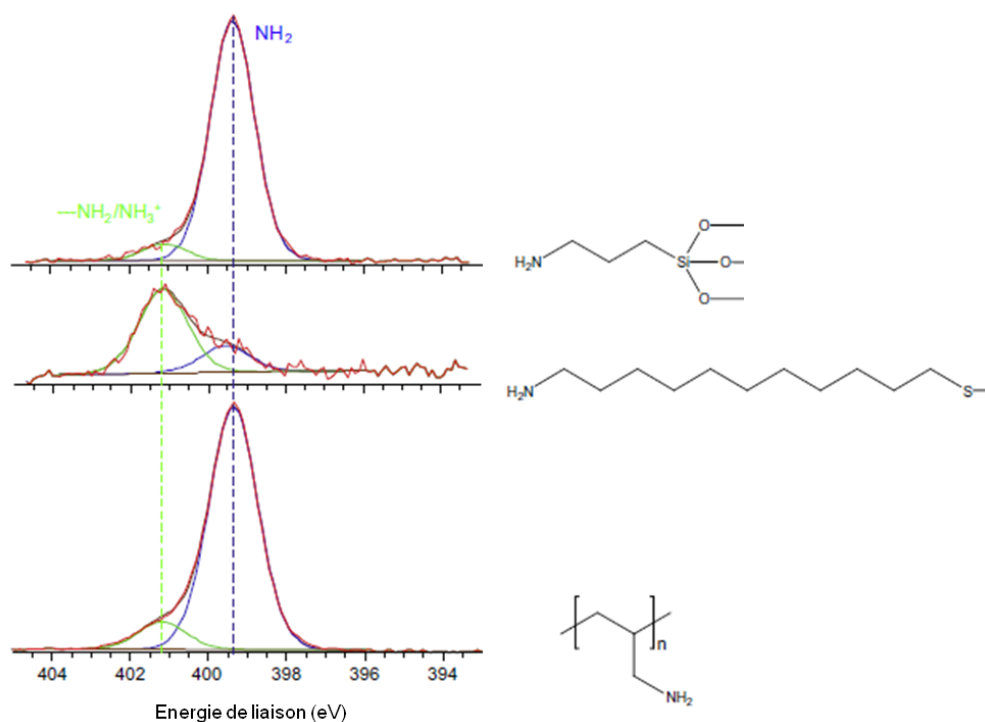


Figure 14 : Spectre de photoémission du N 1s de trois différentes amines primaires protonées²⁰.

Dans notre étude à $t = 0$ min en présence uniquement d'oleylamine, nous observons un pic unique et large à 399,5 eV ce qui correspond au pic N 1s du NH_2 observé dans la littérature. Ce pic est de nouveau observé à 15 min, 45 min et 1 h sans aucune autre contribution (Fig. 15.A). Nous avons donc conclu qu'il n'y avait pas assez d'OAm.HCl dans le milieu pour pouvoir l'observer ou du moins il est trop minoritaire par rapport à l'oleylamine. Pour pouvoir l'observer, nous avons enregistré le spectre XPS au seuil N 1s obtenu sur une assemblée de nanobâtons synthétisés dans un ratio 7:3 lorsque le processus d'autocatalyse est achevé ($t = 10$ h) et donc la présence d'OAm.HCl a priori plus abondante. Dans ce cas nous observons là encore un unique pic pour le N 1s à 398,9 eV. L'oleylamine est donc toujours en trop large excès par rapport à l'OAm.HCl et empêche ce dernier d'être observé. Pour palier à ce problème nous avons décidé d'éliminer l'oleylamine solvant en effectuant une synthèse dans un ratio 9:1 puis en lavant les nanoparticules (sphères, 1h). Cette fois-ci nous observons une deuxième contribution à 400,5 eV qui correspond à ce qui a été observé par Graf et al. pour R-NH_3^+ (Fig. 15.B). Cela indique aussi que l'ammonium est probablement en surface des nanoparticules, ce qui permettrait d'optimiser le processus de gravure oxydante.

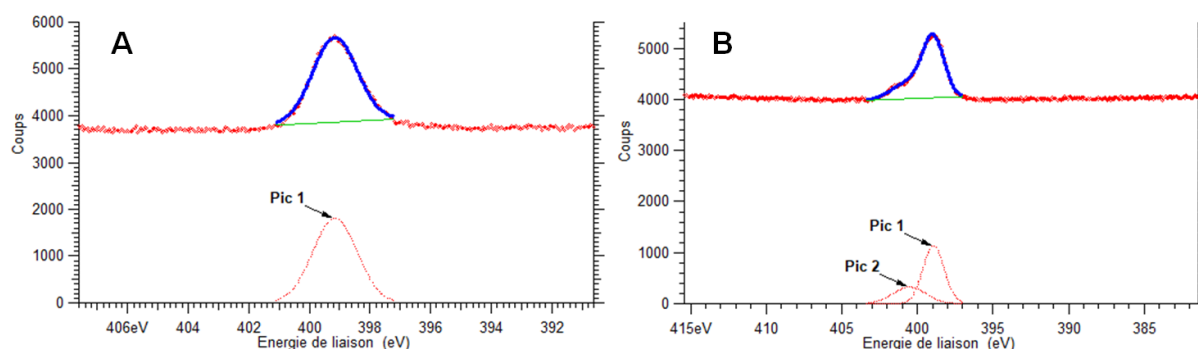


Figure 15 : Spectre de photoémission des N1s à 45 min dans la synthèse de nanoparticules de cobalt de ratio 7:3 (A) et pour des nanoparticules de cobalt (60 min) de ratio 9:1 (B).

	0 min	15 min	45 min	60 min	NBs 7:3	NPs 9:1	
N 1s (eV)	399,5	399,9	399,2	399,5	398,9	398,9	400,5

Tableau 8 : Position du pic N 1s pour la cinétique de ratio 7:3, pour les nanobâtons de ratio 7:3 et pour les nanoparticules de cobalt de ratio 9:1.

Nous avons donc pu confirmer la présence de l'ammonium chloré qui avait été déjà identifié dans le chapitre 3 à l'aide de la RMN. Cela montre que l'XPS est une technique capable d'aider à la compréhension de mécanisme de nucléation-croissance.

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exploré les possibilités de la spectroscopie XPS pour le suivi cinétique d'une réaction de nucléation-croissance de nanoparticules, dans le cas de la synthèse de nanoparticules de cobalt par voie de dismutation, dont la cinétique se prêtait bien à cette analyse. Nous avons tout d'abord établi les spectres de référence du cobalt dans ses différents états d'oxydation, cobalt (0), (I) et (II), afin de pouvoir les identifier lors du suivi cinétique de la formation de nanoparticules. Afin de mieux comprendre les contributions de chacun nous avons ensuite comparé ces références, notamment le cobalt (I) avec d'autres complexes de même degré d'oxydation, car il n'y a presque pas de données sur le spectre XPS de Co(I), mais aussi le cobalt (II) en le comparant avec l'oxyde CoO de même degré d'oxydation. Une fois établi ces références et attribuées les bandes, nous avons effectué un suivi cinétique *pseudo in-situ* de la formation de nanosphères de cobalt à la fois en

microscopie et en XPS. Nous avons pu mettre en valeur deux résultats remarquables : le premier est qu'il est possible de suivre la dismutation du Co(I) par XPS où on voit très clairement le pic du cobalt métallique (0) apparaître puis augmenter en amplitude au cours de la synthèse malgré le fait que l'on travaille à très faible concentration ($2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Cela confirme bien évidemment le mécanisme de dismutation mais ouvre plus largement de nouvelles perspectives pour la spectroscopie XPS. Le deuxième fait marquant est la mise en évidence de l'ammonium chloré (OAm.HCl) en surface des nanoparticules qui vient apporter une preuve supplémentaire du mécanisme de transition morphologique présenté dans le chapitre 3. L'XPS a donc montré que c'était une technique capable d'aider à la compréhension de mécanisme de nucléation-croissance.

Toutefois l'XPS a quelques limites notamment pour différencier le cobalt (I) du cobalt (II) et pour aller plus loin il sera nécessaire d'effectuer des calculs théoriques pour comprendre précisément les spectres XPS de ces deux espèces. La difficulté pour la mise en place de suivi *pseudo in-situ* notamment pour des espèces comme le cobalt qui s'oxyde facilement est aussi une limite. Ces résultats en laboratoire montrent néanmoins une preuve de concept qui peut être améliorée avec la mise en place d'une cellule *in-situ* chauffante et par l'utilisation du rayonnement synchrotron.

Références

1. Defosse, C., Delmon, B. & Canesson, P. XPS Study of HY Zeolites: Characterization of Superficial Composition and Acidity. *ACS Symp. Ser.* 86–95 (1977).
2. Liu, H. *et al.* Operando Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the CO Oxidation Reaction on the Oxide/Metal Model Catalyst ZnO/Pt(111). *ACS Catal.* **9**, 10212–10225 (2019).
3. Casaletto, M. P., Longo, A., Martorana, A., Prestianni, A. & Venezia, A. M. XPS study of supported gold catalyst: the role of Au and Au⁺ species as active sites. *Surf. Interface Anal.* **38**, 215–218 (2006).
4. Sun, Y. P., Li, X. qin, Cao, J., Zhang, W. xian & Wang, H. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **120**, 47–56 (2006).
5. Herranz, T., Deng, X., Cabot, A., Liu, Z. & Salmeron, M. In situ XPS study of the adsorption and reactions of NO and O₂ on gold nanoparticles deposited on TiO₂ and SiO₂. *J. Catal.* **283**, 119–123 (2011).
6. Zakhtser, A. *et al.* Chemical Evolution of Pt-Zn Nanoalloys Dressed in Oleylamine. *ACS Nano* **15**, 4018–4033 (2021).
7. Zakhtser, A. Synthesis and Reactivity of PtZn Nanostructures and Nanocrystals for Heterogeneous Catalysis Applications. (2019).
8. Wagner, C. D. Auger Lines in X-Ray Photoelectron Spectrometry. *Anal. Chem.* **44**, 967–973 (1972).
9. Gaarenstroom, S. W. & Winograd, N. Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. *J. Chem. Phys.* **67**, 3500–3506 (1977).
10. Haber, J., Stoch, J. & Ungier, L. X-ray photoelectron spectra of oxygen in oxides of Co, Ni, Fe and Zn. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **9**, 459–467 (1976).
11. Biesinger, M. C. *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717–2730 (2011).

12. Moulder, F. J., Stickle, F. W., Sobol, E. P. & Bomben, D. K. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
13. Cabrera-German, D., Gomez-Sosa, G. & Herrera-Gomez, A. Accurate peak fitting and subsequent quantitative composition analysis of the spectrum of Co 2p obtained with Al K α radiation: I: cobalt spinel. *Surf. Interface Anal.* **48**, 252–256 (2016).
14. Hellala, N. Synthèse et caractérisation chimique de cristaux et films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes Nesrine Hellala To cite this version: HAL Id: tel-01752770 soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la Conta. (2018).
15. Larsson, R., Malek, A. & Folkesson, B. IR Intensity Measurements On Phenyl Groups for ESCA Calibration and the Estimation of Effective Charges Applied to Phosphorous Compounds. *Chem. Scr.* **16**, 47–51 (1980).
16. Borod'ko, Y. G., Vetchinkin, S. I., Zimont, S. L., Ivleva, I. N. & Shul'ga, Y. M. Nature of satellites in x-ray photoelectron spectra XPS of paramagnetic cobalt (II) compounds. *Chem. Phys. Lett.* **42**, 264–267 (1976).
17. Chuang, T. J., Brundle, C. R. & Rice, D. W. Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces. *Surf. Sci.* **59**, 413–429 (1976).
18. Veal, B. W. & Paulikas, A. P. Final-state screening and chemical shifts in photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B* **31**, 5399–5416 (1985).
19. Avila Gutierrez, M. A. Effet de la nanocristallinité sur les croissances homogènes et hétérogènes des supercristaux magnétique de cobalt. (2019).
20. Graf, N. *et al.* XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces. *Surf. Sci.* **603**, 2849–2860 (2009).
21. Lindberg, B. *et al.* ESCA Studies of heparinized and related surfaces. 1. Model surfaces on steel substrates. *J. Colloid Interface Sci.* **95**, 308–321 (1983).

Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation de nanobâtonnets bimétalliques, CoNi

Sommaire

Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation de nanobâtonnets bimétalliques, CoNi	217
1. Introduction	219
1.1 Nanomatériaux bimétalliques : généralités.....	219
1.2 Propriétés des bimétalliques.....	221
1.3 Synthèse des nanoparticules bimétalliques par voie ascendante	222
1.3.1 Synthèse par séparation physique : germination	222
1.3.2 Synthèse par séparation temporelle : basse température	223
1.3.3 Synthèse par séparation temporelle : haute température	224
2. État de l'art des synthèses de nanocristaux de cobalt-nickel	225
2.1 État de l'art général : nanoparticules de cobalt-nickel	225
2.2 Synthèse de nanobâtons de cobalt-nickel	226
3. Synthèses et caractérisations des nanoalliages CoNi	227
3.1 Caractérisations structurales	229
3.2 Caractérisations cristallographiques.....	237
4. Problèmes et perspectives	241
5. Conclusion.....	242

1. Introduction

1.1 Nanomatériaux bimétalliques : généralités

D'une manière générale, il est connu que les propriétés des métaux sont différentes selon leur position dans le tableau périodique du fait de leur structure électronique. Ainsi, par exemple, certaines familles sont bien connues pour avoir des propriétés plasmoniques (Au, Ag, Cu), magnétiques (Fe, Co, Ni) ou catalytiques (Pt, Pd et Rh) particulières (Fig. 1). À l'échelle nanométrique, la petite taille de ces objets va induire des propriétés différentes de celles du matériau massif qui découlent de trois caractéristiques principales : (1) un rapport important des atomes de surface par rapport aux atomes dans le volume, (2) un confinement quantique et (3) l'état de surface atomique (présence ou non de défauts).

Métaux magnétiques			
26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper
44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver
	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold
Métaux catalytiques			

Métaux plasmoniques

Figure 1 : Principales familles de métaux aux propriétés particulières : magnétiques, plasmoniques et catalytiques.¹

Pour aller plus loin dans les potentialités que présentent les nanomatériaux en terme de propriétés, il est possible de considérer non plus un seul métal mais l'association judicieuse de deux métaux différents (ex : plasmonique/catalytique, plasmonique/magnétique, plasmonique/plasmonique ; magnétique/magnétique...). Dans ce cas, des propriétés spécifiques peuvent apparaître qui résultent soit de l'expression simultanée des propriétés

intrinsèques des deux métaux constitutifs soit d'effets synergétiques entre les deux métaux. L'association de deux métaux pour modifier les propriétés n'est pas nouvelle puisque dès l'âge du Bronze (2700 à 900 ans avant J.C) au Moyen-Orient, associer l'étain au cuivre permettait d'améliorer la résistance du matériau (résistance mécanique).²

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le contrôle des propriétés des nanocristaux nécessite de contrôler leur forme, leur taille, leur cristallinité et leur composition. Dans le cas des nanomatériaux bimétalliques il est également nécessaire de pouvoir contrôler la distribution spatiale des atomes (ordre atomique, miscibilité,). En effet, différentes structures peuvent être obtenues selon les propriétés physico-chimiques des deux métaux (paramètres de maille, énergie de cohésion, les méthodes de synthèse,...) (Fig. 2) :

- Structure ségréguée cœur-coquille, où un des métaux se trouve au cœur et le deuxième va venir croître en surface du cœur afin de former une coquille (Fig. 2.A).
- Un alliage de substitution ou solution solide, les deux métaux sont complètement miscibles et peuvent présenter un arrangement atomique ordonné (alternance de plans atomiques des deux métaux) (Fig. 2.C) ou aléatoire (Figure 2.B).
- Structure dite Janus correspondant à une ségrégation complète ou quasi-complète des atomes des deux métaux. Les deux métaux s'arrangent de façon bien distincte et sont reliés par seulement quelques liaisons entre atomes (Figure 2.D)
- Structure « oignon », les atomes s'arrangent de façon à avoir des couches en alternance du cœur vers l'extérieur de la particule. (Figure 2.E).

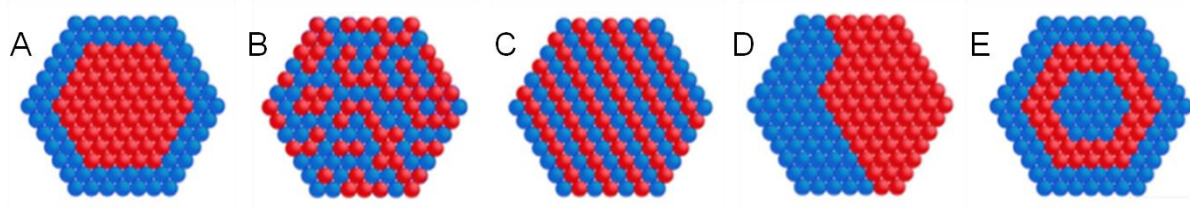


Figure 2 : Représentation schématique des différentes structures de NCs bimétalliques : (A) cœur-coquille, alliage/solution solide (B) désordonné ou (C) ordonné chimiquement, (D) Janus, (E) structure oignon.³

Dans ce chapitre, j'illustrerai quelques propriétés spécifiques observées pour des NCs bimétalliques. Je présenterai quelques méthodes de synthèse conduisant à la formation de

telles NCs puis je détaillerai nos résultats sur l'adaptation de notre synthèse, présentée au chapitre 2 et 3, à des systèmes bimétalliques associant le cobalt et le nickel.

1.2 Propriétés des bimétalliques

La taille et la forme sont bien connues pour être des facteurs déterminant en plasmonique dans le cas des particules mono-métalliques mais ils s'appliquent également pour les bi-métalliques. En effet Lee et al. ont montré que dans le cas de cœur-coquille Au@Ag, que lorsque la coquille variait en épaisseur il était possible de décaler le pic RPS vers les plus basses longueurs d'ondes.⁴ Il est également possible de combiner des propriétés catalytiques en choisissant un métal comme le palladium.⁵ Enfin il a été mis en avant récemment un phénomène de « ferroplasmon » (magnétoplasmonique) à partir d'un dimère d'argent-cobalt.⁶ Ces résonances autour de la région de surface du cobalt ont été par la suite confirmées par des calculs théoriques.⁷

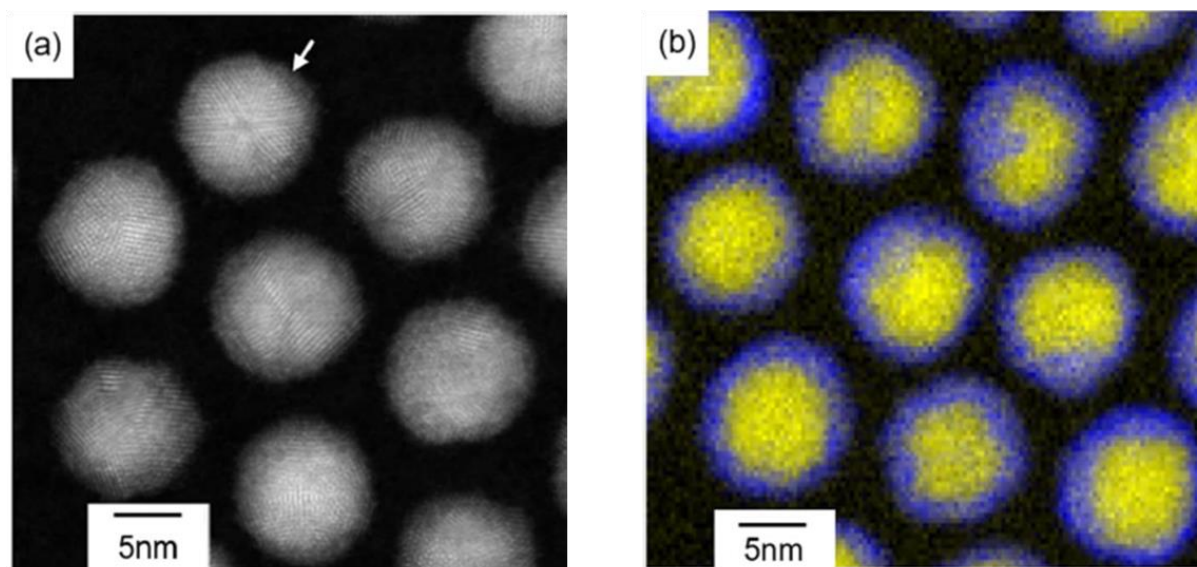


Figure 3 : Images STEM-HAADF de NPs Au@Ag (A) Cartographie EELS correspondante avec le cœur d'or en jaune et la coquille d'argent en bleue⁴.

Un paramètre crucial lors de l'élaboration de nanocatalyseurs est qu'ils soient bien définis en forme et en cristallinité afin d'avoir des facettes actives et sélectives. Des études ont montré que les NCs bimétalliques résultant de l'association du platine à un métal plasmonique (Au, Ag ou Cu) constituent de bons candidats pour la photocatalyse et la catalyse plasmonique.⁸ Les NCs de platine associés à un métal oxyphile tels que Ag, Pd, Fe,

Co, Ni, Zn ... ont une efficacité catalytique améliorée, en particulier pour les réactions d'oxydation des combustibles, comparativement aux NCs mono-métalliques de platine.⁹⁻¹¹ Le changement en composition permet aussi de modifier les propriétés plasmoniques lorsque ces métaux sont combinés avec des métaux magnétiques. L'élaboration de nanocatalyseurs cœur-coquille est notamment très étudiée, ces dernières années, pour l'application en électrocatalyse car cela permet d'économiser des métaux nobles (cher et/ou peu abondant sur terre) en les déposant en surface sur des métaux moins chers. Il est donc possible de les déposer par couche atomique. Le modèle cœur-coquille présente également l'intérêt du transfert de charge entre deux couches de métaux où celui avec le niveau de Fermi le plus haut transfère une charge à l'autre. Cela peut impacter notamment l'énergie d'adsorption.¹²

Le dernier type de propriété recherchée pour les nanoparticules bimétalliques est le magnétisme. Un des moyens d'améliorer les propriétés magnétiques de nano-objets et d'ajouter un deuxième métal. Cela peut être un deuxième métal 3d (Co, Ni ou Fe) qui possède des moments magnétiques locaux larges ou alors combiner un métal 3d avec un métal 4d ou 5d (Rh, Pd ou Pt). En effet ces derniers possèdent un couplage spin-orbite très important et combiné aux propriétés magnétiques des métaux 3d engendrent des matériaux avec des moments magnétiques importants et des anisotropies élevées, ce qui en font de bons candidats pour le stockage magnétique haute densité.¹³⁻¹⁵ Les autres avantages à utiliser des métaux 4d ou 5d sont aussi le fait qu'ils apportent des propriétés catalytiques mais aussi protègent de l'oxydation comme c'est le cas du platine.¹³ Pour protéger de l'oxydation il est aussi possible de recouvrir également le métal magnétique d'un métal plus noble comme l'argent, cela permet de donner des propriétés optiques aux matériaux. Dans certains cas cela augmente même les propriétés magnétiques des objets comme l'ont montré Maenosono et al. avec un double cœur-coquille Ag/FeCo/Ag,¹⁶ la possible oxydation de Fe-Co se trouvait supprimer par le transfert d'électron du cœur d'argent vers la coquille Fe-Co.

1.3 Synthèse des nanoparticules bimétalliques par voie ascendante

1.3.1 Synthèse par séparation physique : germination

Ce type de synthèse très étudiée et présentée dans le chapitre introductif pour les mono-métalliques est également très utilisée ces dernières années dans le cadre de nanoparticules bimétalliques car elle offre un très bon contrôle de croissance atomique (Fig. 4). Cette méthode génère par conséquent des particules cœur-coquille si on reste sous la

concentration critique pour éviter la nucléation homogène du second métal. Toutefois de nombreuses variations d'objets en taille, forme et ratio sont possibles par cette technique. En effet il est possible de jouer tout d'abord sur la forme du germe (cœur) avec des structures internes (mono cristal, défaut d'empilement, ...) différentes mais aussi externes (sphère, cube, décahédre...). Ensuite de jouer sur la croissance (coquille), sur son épaisseur (plus ou moins de nuclei produit) et sur le contrôle thermodynamique versus le contrôle cinétique (forme finale différente).

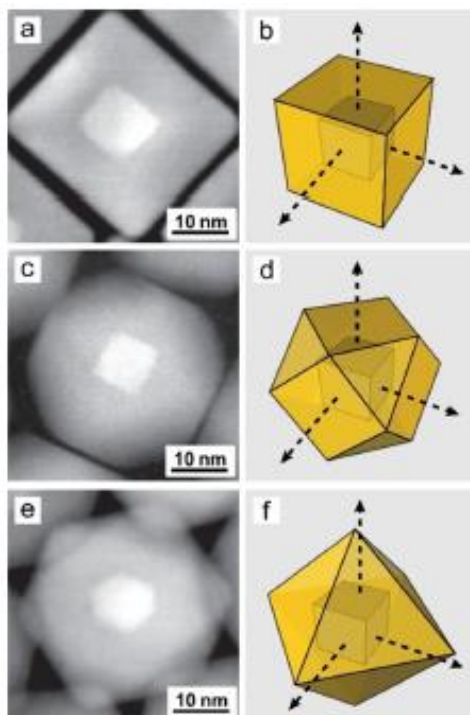


Figure 4 : Images STEM-HAADF et les modèles correspondant à des cœurs coquilles de Pt@Pd pour des cubes (a,b) des cuboctaèdres (c,d) et des octaèdres (e,f).¹⁷

1.3.2 Synthèse par séparation temporelle : basse température

Les méthodes basses températures pour former des bi-métalliques sont arrivées au début des années 2000.^{18,19} La méthode la plus directe est de co-réduire les métaux pour obtenir des alliages ou des nanocristaux intermétalliques. En effet cette méthode implique la co-réduction, c'est-à-dire simultanée, de deux précurseurs métalliques qui vont ensuite nucléer et croître ensemble. L'autre avantage de cette méthode est la possibilité d'obtenir un grand nombre de particules bimétalliques où la structure finale peut varier en jouant sur différents paramètres expérimentaux comme le potentiel de réduction de l'ion métallique impliqué, la force de l'agent réducteur, la nature du ligand de coordination, l'agent surfactant ou encore la réaction de température. Par cette méthode on retrouve de nombreuses synthèses

pour des bimétalliques d'or²⁰ ou de platine¹⁵ du fait de leur potentiel de réduction élevé et positif. À l'inverse il est plus rare de voir des bimétalliques impliquant des métaux comme le nickel, le fer ou encore le cobalt qui sont difficiles à réduire du fait de leur potentiel de réduction qui est faible et négatif.

Lorsqu'on se retrouve dans le cas où il faut combiner deux métaux ayant des potentiels de réduction très éloignés, la méthode par co-réduction trouve ses limites. Pour palier à ces problèmes différentes solutions ont été imaginées soit jouer sur les concentrations,²¹ soit par décomposition thermique (injecter les précurseurs à différents temps et température pour qu'ils se décomposent en même temps)²² mais aussi ajouter un catalyseur²³ ou encore utiliser un unique précurseur ayant les deux métaux.²⁴ Les travaux menés au sein de MONARIS sur les nano alliages ont conclu aux mêmes observations notamment dans le cadre du CoPt^{25,26} où en plus des conditions citées plus haut il a été rapporté que les précurseurs doivent être similaires en structure et se situer dans la même phase (si on se trouve dans le cas d'un transfert liquide-liquide) ce qui a été confirmé dans le cadre d'alliages PdPt.²⁷ Enfin un dernier point non négligeable dans le cadre des alliages est la miscibilité entre deux métaux. En effet selon l'affinité, la taille des atomes, des interactions électroniques, de la structure cristalline mais aussi la concentration des différents métaux, la capacité de former un alliage homogène peut être compliquée voire impossible.

1.3.3 Synthèse par séparation temporelle : haute température

On retrouve de nombreuses synthèses également par décomposition thermique dès les années 2000.^{22,23} Dans le cas de deux complexes métalliques possédant des potentiels de réduction différents, le moins stable (celui possédant une constante de dissociation du complexe plus grande) va d'abord se décomposer entraînant la formation de nucléi monométallique. Le deuxième va ensuite se décomposer et former d'autres nucléi pour venir croître sur ceux déjà formés et obtenir des NPs cœur-coquille à condition de maîtriser la décomposition de ce deuxième métal et de rester dans une concentration en monomère inférieure à la concentration critique sinon il y aura la formation de deux populations.²²

Comme je l'ai dit précédemment, pour former des alliages, c'est-à-dire par définition favoriser la miscibilité, il est nécessaire de considérer deux précurseurs métalliques qui se décomposent simultanément à la même température. Cela a été notamment réalisé pour la

formation de fer-cobalt.²³ Pour éviter une décomposition à différentes températures ou temps de réaction, il a été mis en place la décomposition d'un précurseur directement bimétallique. Ce fut le cas pour la synthèse de nanocristaux FePt avec un précurseur $\text{Pt}_3\text{Fe}(\text{CO})_{15}$.²⁸

Enfin il y a la possibilité de combiner à la fois la décomposition thermique et la réduction par un réducteur, les pionniers dans cette méthode ont été Sun et al. avec la formation de particules FePt^{13} avec la réduction du $\text{Pt}(\text{acac})_2$ par un diol et la décomposition thermique du $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Cela permet d'obtenir des objets très bien contrôlés et la possibilité de faire des cristaux multicouches (Fig.5).

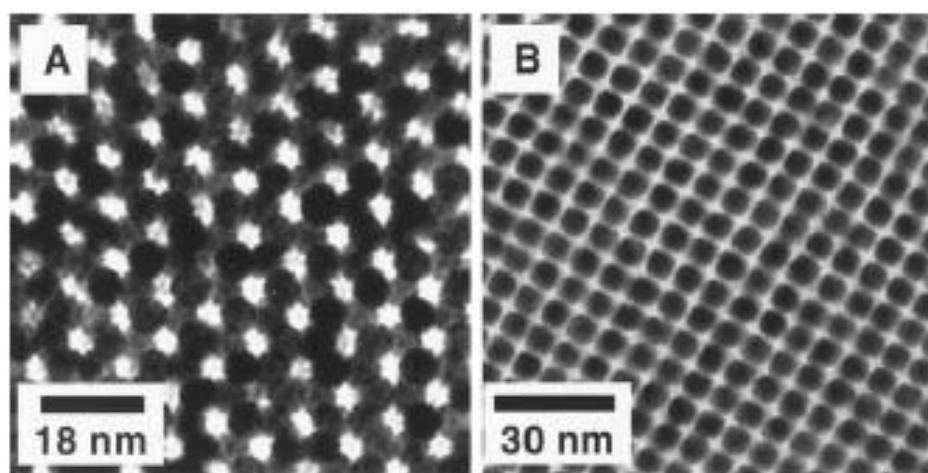


Figure 5: Cliché MET d'un assemblage 3D de NPs $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ de 6 nm dispersées dans l'hexane/octane puis déposé sur une grille de SiO-Cu (a) Cliché MET d'un assemblage 3D de NPs FePt de 6 nm surfactées par de l'acide hexanoïque et hexaldecylamine (b).¹³

2. État de l'art des synthèses de nanocristaux de cobalt-nickel

2.1 État de l'art général : nanoparticules de cobalt-nickel

Dans le cadre de ce chapitre, nous allons nous orienter vers un alliage cobalt-nickel car ces deux métaux possèdent des potentiels de réduction proche. Le cobalt et nickel sont deux métaux qui présentent à la fois des propriétés magnétiques et catalytiques. Le cobalt est notamment un matériau magnétique dur (champ coercitif élevé) et le nickel un aimant doux (aimantation rémanente élevée), en combinant ces deux catégories de matériaux lors de

particules bimétalliques, il est alors possible de rendre les cycles d'hystérèses « carrés » (aimantation rémanente et champ coercitif élevée) où il est nécessaire de faire varier le champ magnétique de façon importante pour pouvoir retourner les spins. C'est ce qui est notamment recherché pour le stockage magnétique de haute densité. Dans le cas de l'électrocatalyse, les bimétalliques cobalt-nickel sont notamment très étudiées pour les réactions d'évolutions de l'oxygène alcalin car ils ont une très haute activité catalytique mais aussi une grande stabilité pendant la réaction.²⁹

Les premières synthèses rapportées de CoNi ont été établies par voie physique et notamment par broyage où des NPs (sphérique) avec différentes compositions (Co₃₀Ni₇₀, Co₄₀Ni₆₀, Co₅₀Ni₅₀, Co₆₀Ni₄₀ et Co₇₀Ni₃₀) ont été obtenues.³⁰ Depuis d'autres méthodes physiques ont été reportées permettant d'obtenir de tels objets par exemple par ablation laser en 2008.³¹ Il y a également de nombreuses synthèses par voie chimique notamment par la voie solvothermale (phase liquide)³²⁻³⁴ mais aussi par imprégnation (mise en contact d'une solution contenant le précurseur métallique avec un support poreux)³⁵⁻³⁸ et surtout par voie polyol.³⁹⁻⁴¹

Malgré le fait que ces deux métaux soient miscibles entre eux⁴² et qu'il y ait de nombreuses méthodes de synthèses dans la littérature, cela reste compliqué d'avoir des objets très bien définis (en taille et en forme) et de connaître leur mécanisme de croissance.

2.2 Synthèse de nanobâtons de cobalt-nickel

En fin de thèse A. Vivien,^{43,44} a montré par des essais préliminaires que la synthèse des NBs de cobalt et de nickel pouvait s'étendre à des bimétalliques. En partant du principe que les précurseurs de nickel et de cobalt avaient des structures similaires (MCl(PPh₃)₃, M = Co, Ni), qu'ils suivaient le même mécanisme de dismutation et que la synthèse s'effectue également dans une unique phase (OAm).

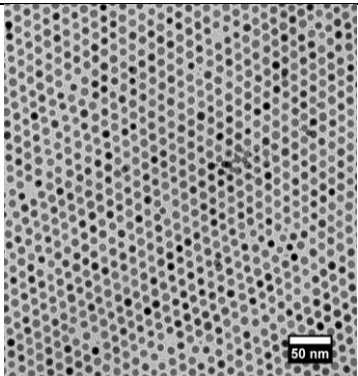
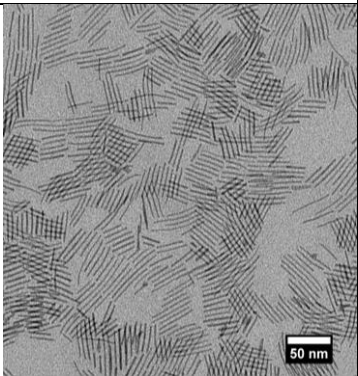
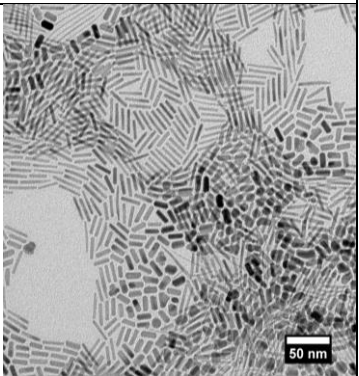
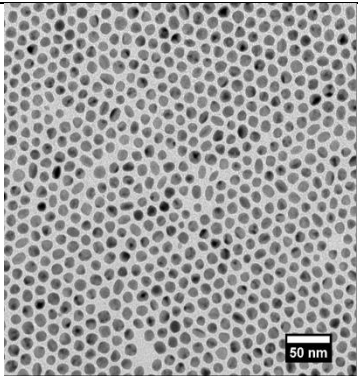
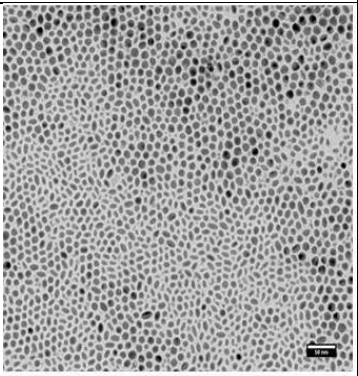
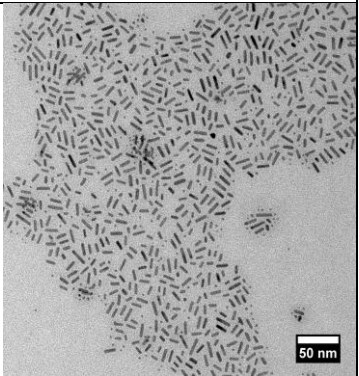
Comme nous l'avons vu au chapitre 3, avoir des objets anisotropes peut s'avérer intéressant pour les propriétés magnétiques.^{45,46} D'autre part, les nanobâtons de cobalt-nickel présentent un réel intérêt notamment en catalyse pour la réaction Fischer-Tropsch^{35,37} ou encore la réaction de déshydrogénation d'amino-borane.⁴⁷⁻⁴⁹

Au niveau des applications, on retrouve dans la littérature leurs utilisations dans les batteries^{33,50} et les supercondensateurs.⁵¹⁻⁵⁴

Nous reprendrons dans ce chapitre, cette synthèse, en approfondissant les caractérisations de ces objets bimétalliques et en montrant que le mécanisme décrit dans le chapitre précédent peut s'appliquer aux bimétalliques.

3. Synthèses et caractérisations des nanoalliages CoNi

A.Vivien a d'abord montré que la formation de nanosphères bi-métalliques n'était pas possible par contrôle cinétique (1h) mais lorsqu'on étendait la synthèse à 10h (contrôle thermodynamique) il était alors possible de former des NBs de CoNi (Tableau 1).

Temps \ Métal	1h	10h	60h
Cobalt			
Nickel			

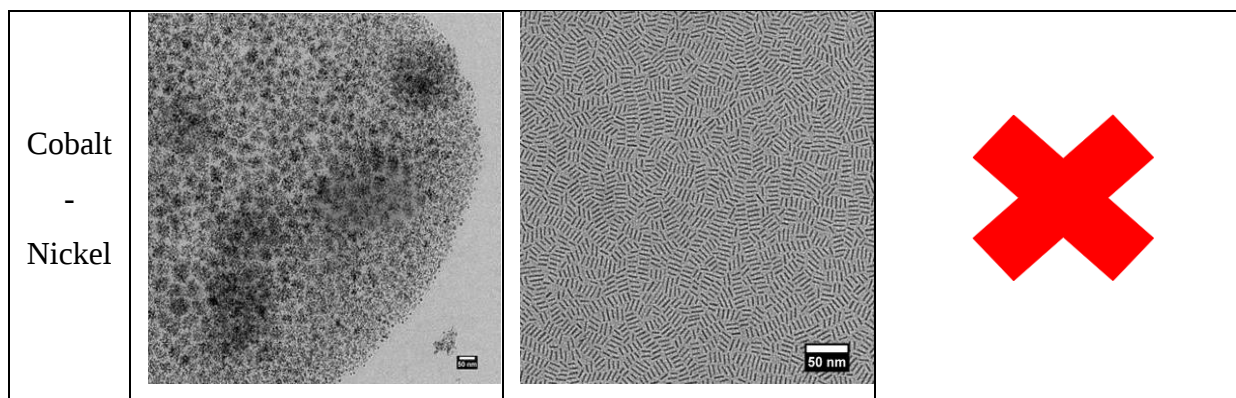


Tableau 1 : Images MET à différents temps de cinétique pour le cobalt, nickel et cobalt-nickel.

Il est remarquable de constater qu'il n'est pas possible d'obtenir aux temps courts de nanoparticules sphériques de CoNi et ce quel que soit la composition. Il faut voir ici très probablement un effet de la forte différence d'énergie de dismutation entre les deux précurseurs tel qu'elle est rapportée dans le tableau 2. Cette étape étant sous contrôle cinétique, on est en réalité dans un cas assez défavorable et cela illustre bien la difficulté d'obtenir des nanoalliages même à partir de deux réactions pourtant simples et similaires.

Précurseur	CoCl(PPh ₃) ₃	NiCl(PPh ₃) ₃
ΔE_{dis}	22,8	-1,1
Précurseur	CoCl(NH ₃)(PPh ₃) ₂	NiCl(NH ₃)(PPh ₃) ₂
ΔE_{dis}	2,8	-17,6

Tableau 2 : Enthalpie de dismutation pour les précurseurs de cobalt (I) et nickel (I) en absence ou en présence d'amine.

Nous nous sommes donc intéressé au mécanisme de formation de NBs CoNi qui eux peuvent être obtenues de manière reproductible sous contrôle thermodynamique (Fig. 6). La synthèse des nanoalliages est similaire à celle des particules monométalliques : elle consiste donc à se placer dans les mêmes conditions réactionnelles (10h à 190°C) avec une concentration totale en précurseurs métalliques identiques (0,25 mmol de précurseurs dans 10 mL d'OAm). Les précurseurs seront introduits selon différents ratio $x/1-x$ correspondant à la stoechiométrie souhaitée pour l'alliage Co_xNi_{1-x} . La synthèse est détaillé en partie expérimentale (c.f partie expérimentale, partie 1.2.8).

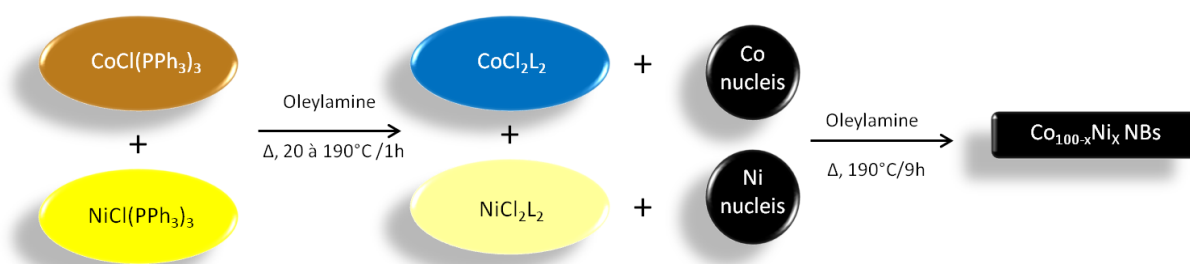


Figure 6 : Schéma de formation des NBs de CoNi par voie de dismutation.

3.1 Caractérisations structurales

Nous avons pu réaliser dans un premier temps une synthèse avec une composition $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ (0,125 mmol par précurseur). Après 10h et lavage à l'EtOH (20 mL) nous observons un précipité noir et un surnageant incolore, suggérant une réaction totale (ou quasi-totale). Cela indique que tous les complexes de cobalt (II) et de nickel (II) formés dans la réaction initiale de dismutation ont été consommés comme dans le cadre de la synthèse de NBs de cobalt. Le précipité est ensuite dissous dans le toluène puis déposé sur une grille TEM et analysé par microscopie (Fig. 7).

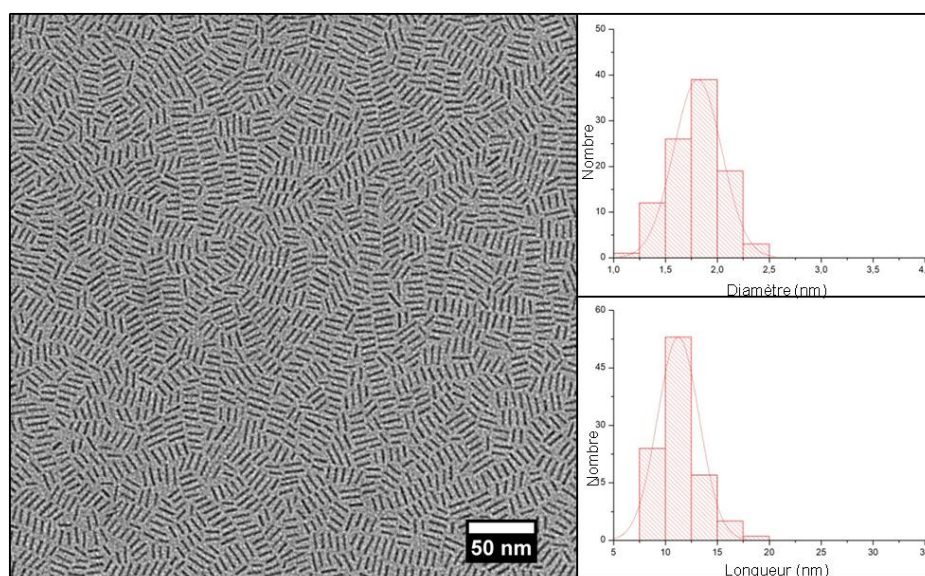


Figure 7 : Image TEM de la synthèse de NBs de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ dans l'OAm pendant 10h à 190°C.

On peut observer la formation de NBs de formes et de taille contrôlées, ils ont un diamètre moyen de $1,8 \pm 0,2$ nm (11%) et une longueur moyenne de $11,2 \pm 2,0$ nm (18%). La

longueur des objets se rapprochent plus de ceux obtenues dans le cadre du nickel pur mais la cinétique de la réaction est celle du cobalt. Cela montre l'influence des deux métaux. La synthèse a également été étendue à d'autres composition initiale $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ et $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{75}$ (Fig. 8) Le fait de ne pas avoir de ségrégation de forme ou de taille d'objet et ce quelle que soit la composition est en soit un premier indice de la formation de nanoalliages.

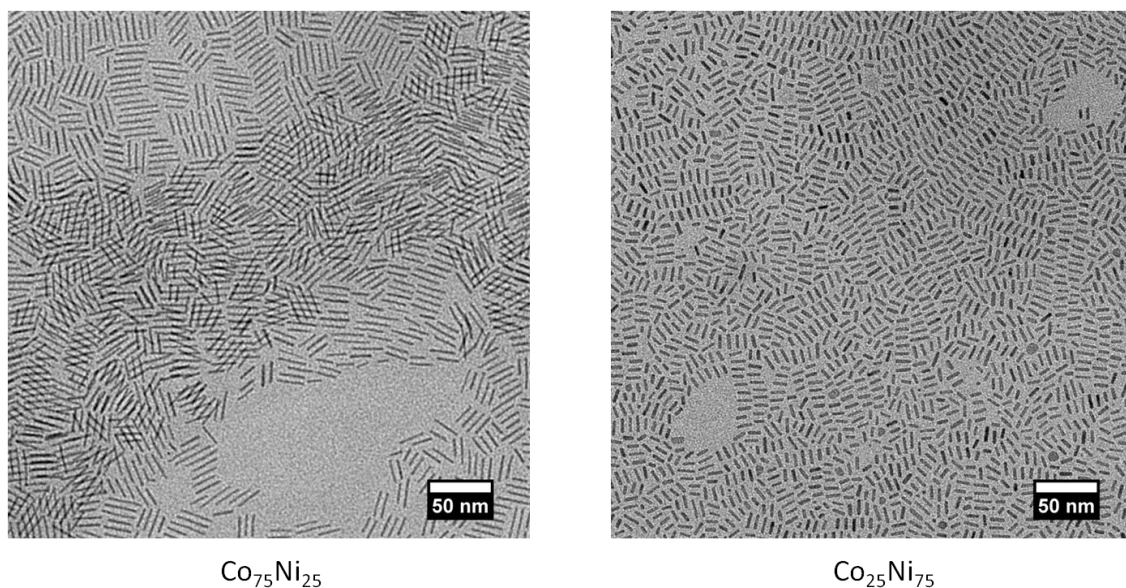


Figure 8 : Images TEM de la synthèse de NBs de $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ et $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{75}$ dans l'OAm pendant 10h à 190°C.

Nous pouvons donc obtenir la formation de NBs quelle que soit le ratio utilisé montrant ainsi que la synthèse est robuste et interchangeable. Les caractéristiques physiques des nanocristaux (taille, longueur et rapport d'aspect) se rapprochant de celle du cobalt lorsque la composition en cobalt augmente (Fig. 9) : plus le pourcentage de cobalt est important plus les bâtons sont longs et fins, à l'inverse plus le pourcentage de nickel est élevé plus les bâtons sont courts et épais. La Fig. 9 résume ces observations de manière quantitative. La cinétique de la formation des NBs de CoNi est la même que celle des NBs de cobalt (10h) quelque soit leurs compositions. Par contre la polydispersité est beaucoup plus proche de celle des NBs de nickel. On voit donc déjà un effet de l'alliage, la cinétique de formation des nanobâtons est celle du cobalt quand leurs caractéristiques physiques sont beaucoup plus proches de celles du nickel pur.

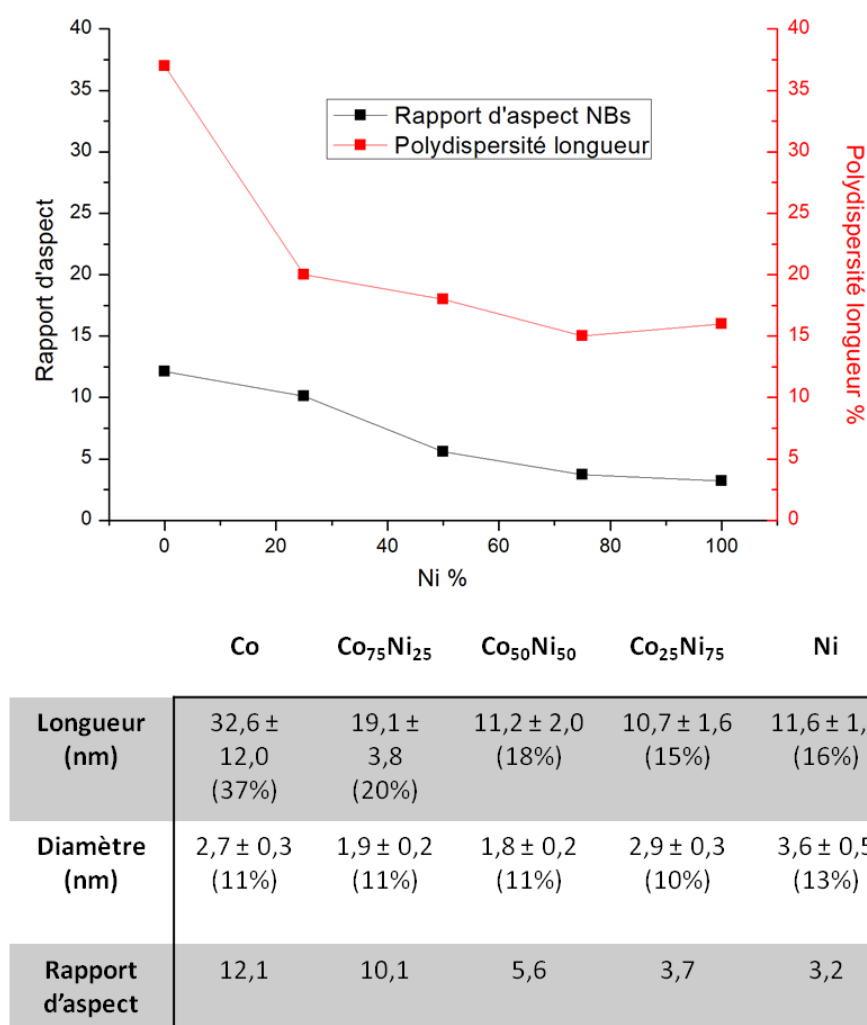


Figure 9 : Paramètres structuraux (longueur, diamètre) obtenu par analyse des clichés MET des synthèses des NBs de cobalt, nickel et $Co_{100-x}Ni_x$.

L'analyse des données structurales confirment l'observation par MET, le pourcentage de nickel dans l'alliage joue sur le rapport d'aspect qui diminue lorsque le pourcentage de nickel augmente. Il y a donc la possibilité de contrôler la taille et la dispersité de ces objets en faisant varier la proportion des métaux.

L'analyse *in-situ* (MET-environnemental) de la formation des nanoalliages montre un comportement tout à fait similaire à celui observé pour les nanobâtons de cobalt (Fig. 10). Ces analyses de MET-environnemental ont également été réalisées par le Pr Suzanne Giorgio au CINAM (Marseille). La préparation des échantillons a été la même que pour les échantillons présenté dans le chapitre 3 (précurseurs dissous dans un mélange 2/3 OAm, 1/3 toluène et déposé entre 2 feuillets d'oxyde de graphène).

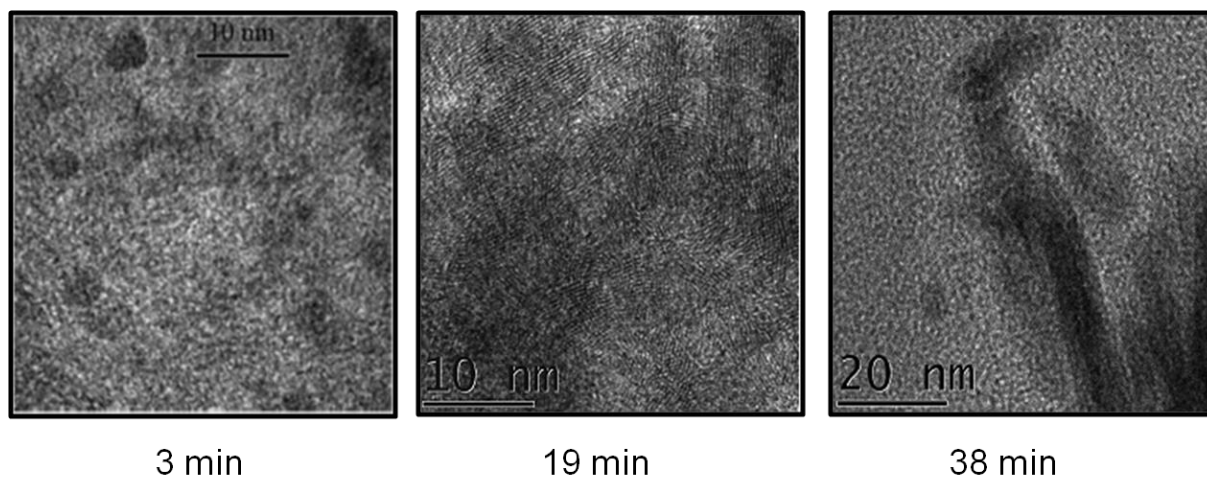


Figure 10 : Images d'E-MET de la dissolution des nanosphères puis de la formation in-situ des NBs de cobalt-nickel.

De 1 min à 3 min les premières particules de cobalt et de nickel apparaissent et la densité de celles-ci augmente, à ce stade nous ne pouvons pas dire si cela est uniquement du cobalt ou du nickel ou alors un alliage. Ensuite à partir de $t = 19$ min, on peut observer la dissolution des particules. Enfin on observe de nouveau la présence de NBs à 38 min. On peut donc supposer que le mécanisme est le même que celui décrit dans le chapitre 3 par un processus auto-catalytique de dissolution/recroissance dans une matrice texturée sous contrôle thermodynamique. Il est important de noter ici que le mécanisme réactionnel est similaire à ceux des NPs de métaux purs de cobalt et de nickel. Le fait que la cinétique soit celle des nanobâtons de cobalt nous laisse penser que l'autocatalyse a lieu sur des particules de cobalt ou riches en cobalt. On voit ici l'importance de la cinétique de formation des monomères pour l'obtention de nanoalliages calibrés en taille et en forme. Cela n'est pas possible ici quand on est dans le régime cinétique, du fait de la forte différence d'énergie de dismutation des deux éléments, mais devient parfaitement possible quand nous sommes dans la seconde phase du mécanisme sous contrôle thermodynamique.

Un point important lors de la caractérisation des nano-objets bi-métalliques est de connaître la composition élémentaire à l'échelle atomique afin de pleinement caractériser le matériau. En effet selon le potentiel de réduction des précurseurs métalliques et la cinétique de nucléation, la composition finale (pourcentage des différents métaux) peut changer par rapport à la composition des précurseurs mais aussi l'arrangement atomique de l'objet (cœur-coquille, alliage, ségrégation...). Dans un premier temps afin de connaître le pourcentage

moyen des différents métaux dans les échantillons nous avons préparé des films fins de NPs après évaporation de la solution sur un substrat de silicium que nous avons analysé par MEB-EDX (Energy Dispersive X-Ray), selon un protocole mis au point au laboratoire pour caractériser les nanoalliages. Nous avons effectué cela pour les différentes compositions (Fig. 11).

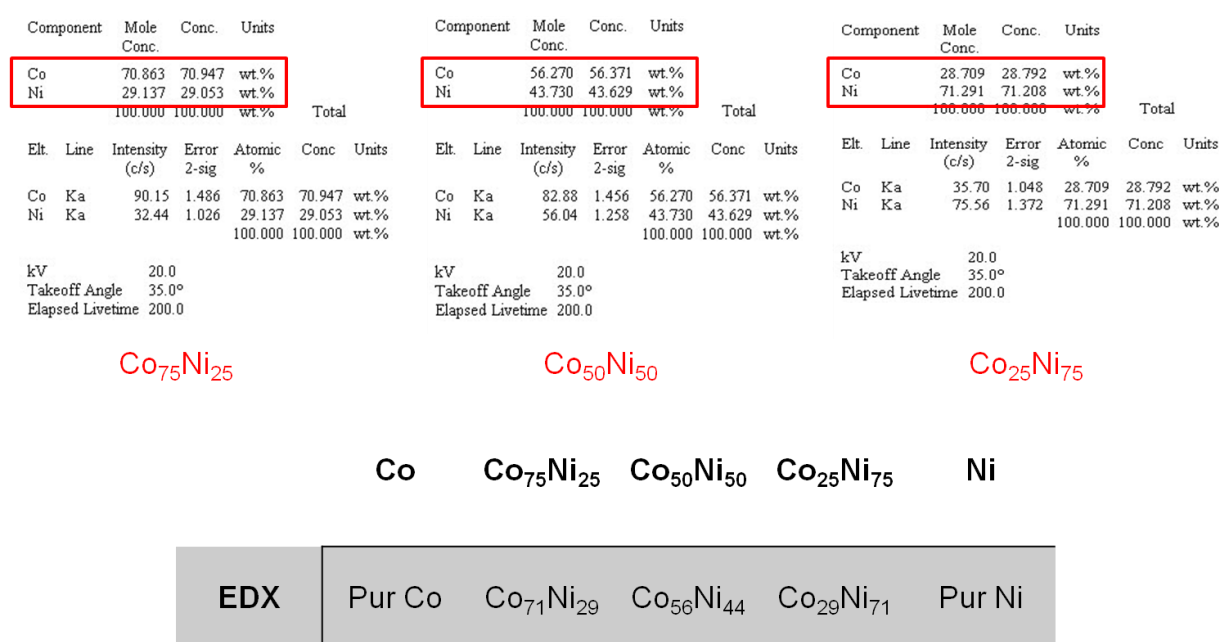


Figure 11 : Analyse EDX des différentes solutions de NBs de $Co_{100-x}Ni_x$ déposées sur des substrats de silicium

On peut observer sur ces résultats que dans les cadres du $Co_{50}Ni_{50}$ et $Co_{25}Ni_{75}$ nous avons un léger enrichissement en cobalt des échantillons. À l'inverse pour le $Co_{75}Ni_{25}$ nous avons un enrichissement en nickel. Ces enrichissements semblent dépendre des taux d'erreurs de l'expérimentateur (pesée des précurseurs) mais aussi du MEB-EDX qui est précis à $\pm 1\%$, ce qui peut expliquer ces légères variations. Ces analyses ont été faites sur différentes zones de l'échantillon et pour différents échantillons. Elles donnent certes une image moyenne de la composition mais ce protocole déjà établi au laboratoire montre que si la composition varie peu d'une zone à l'autre et si les images MET montre des particules homogènes en contraste, taille et forme, alors la composition macroscopique est proche de celle des nanoparticules ce qui milite ici pour une solution solide donc un nanoalliage.

Malgré tout, connaître la structure atomique de nos objets à l'échelle de la nanoparticule est essentiel dans un but futur d'applications en catalyse ou en magnétisme. Du fait de la proximité des numéros atomiques entre le cobalt et le nickel, ($_{27}\text{Co}$, $_{28}\text{Ni}$) il est impossible d'effectuer des cartographies par STEM-HAADF (Scanning Transmission Electronic Microscopy – High Angle Annular Dark-Field). Pour effectuer cette cartographie il a été décidé d'utiliser d'autres moyens de mesures comme le STEM-EDX ou le STEM-EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Ces analyses ont pu être menées dans le cadre d'une collaboration de l'ICMN d'Orléans avec la Pr. Caroline Andreazza et Fabienne Warmont dans le cadre de l'IRN nanoalloys. Nous avons pu avoir accès à un équipement de pointe avec un microscope électronique possédant un double correcteur à la fois sur les aberrations (astigmatismes) mais aussi au niveau du détecteur (JEOL ARM 200F). Cela nous a permis d'obtenir des images de haute résolution même si le diamètre de nos objets (2-3 nm) est petit et que la présence de l'oleylamine gêne fortement l'imagerie, du fait de la contamination de la colonne.

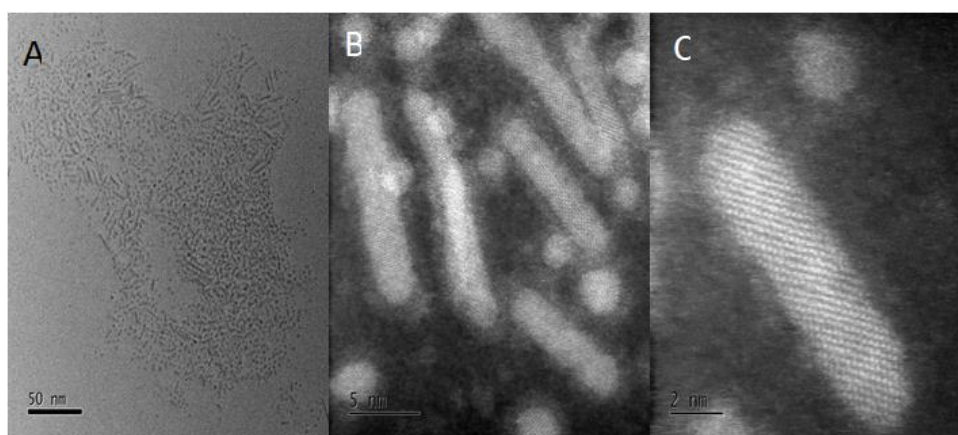


Figure 12 : Image champ clair de la zone de nanobâtons analysées (A) Image STEM Haute Résolution des nanobâtons à différents grossissements (B) et (C)

On peut voir sur la Fig. 12, la zone analysée (Fig. 12.A) et les images haute résolution des nanobâtons à différents grossissements (Fig. 12.B et 12.C). Il est remarquable de constater que les nanobâtons sont parfaitement bien cristallisés, qu'il ne présente pas de structure de type Janus ou de ségrégation. Il ne semble pas y avoir de trace d'oxyde en surface.

Au-delà des images haute résolution, grâce à ce microscope à l'état de l'art, il a été possible d'effectuer une cartographie élémentaire d'un échantillon de NBs de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ à

l'échelle de la NP (Fig. 13) à la fois en spectroscopie X (EDX) et en analyse en perte d'énergie au seuil du cobalt et du nickel.

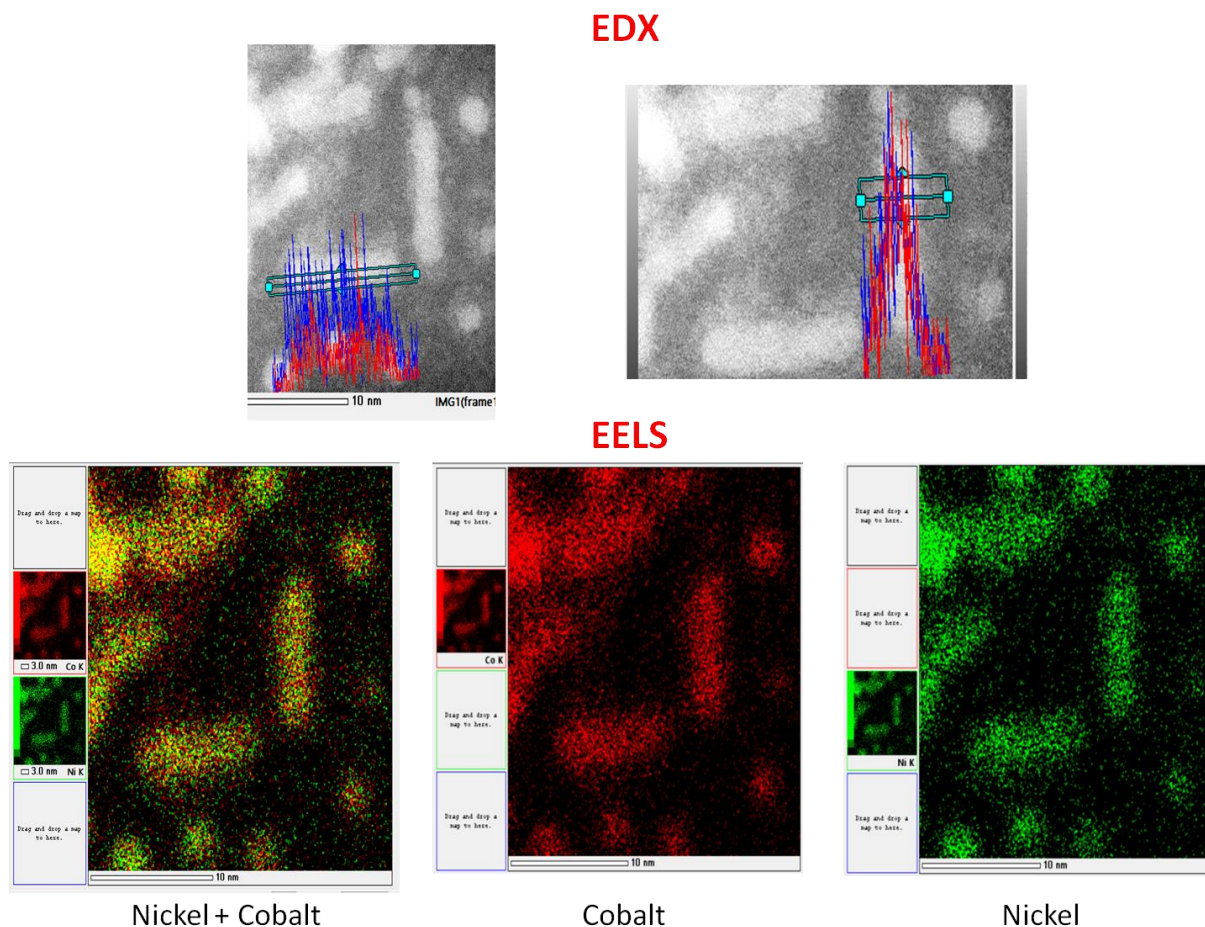
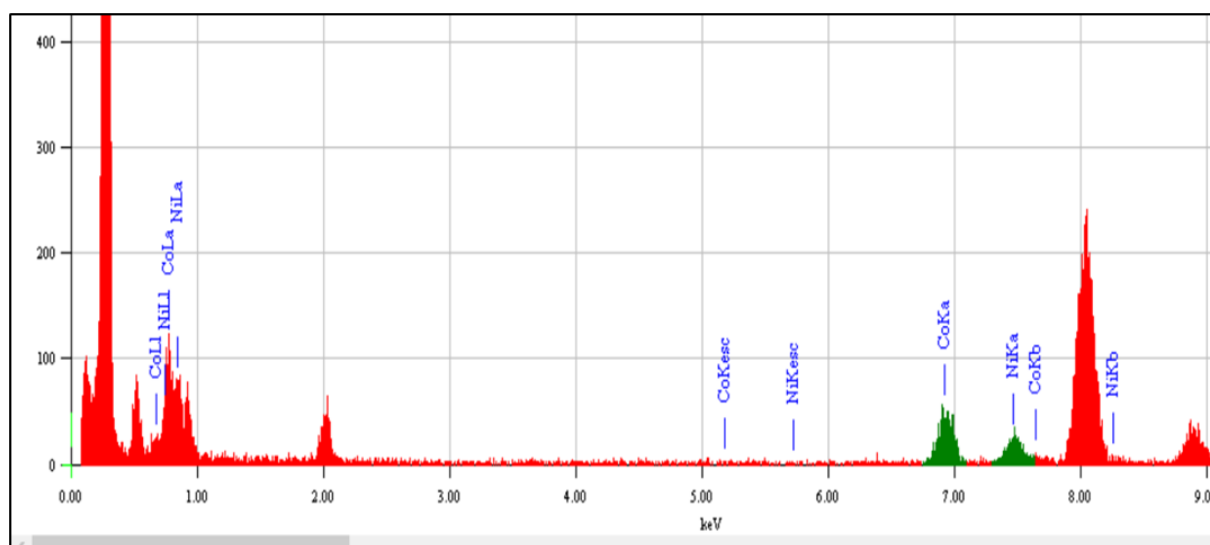


Figure 13 : Analyse STEM-EDX et cartographie STEM-EELS de NBs de $Co_{50}Ni_{50}$.

Pour l'analyse EDX, une coupe horizontale et verticale a été effectuée afin de voir la composition en tout point de l'objet. En bleu la courbe correspond au profil de composition en cobalt et en rouge celui du nickel. La superposition point par point des deux courbes longitudinale et horizontale (sur deux nanobatons voisins) indique la présence homogène des deux éléments en tout point de l'objet et prouve la présence d'un alliage par substitution (solution solide), aucune structure cœur-coquille n'est observée. Cela est confirmé par la cartographie élémentaire STEM-EELS. En effet les cartographies au seuil du cobalt (rouge) et du nickel (vert) montrent une répartition identique du cobalt et du nickel au sein de la particule. Lors de la superposition des deux cartographies on observe à la fois du rouge et du vert mais surtout du jaune qui correspond à la superposition des deux couleurs. Là encore, aucune ségrégation ou structure cœur-coquille n'est observée sur l'ensemble de l'échantillon étudié. Il s'agit certes d'une image locale, mais qui vient compléter nos propres observations

à l'échelle macroscopique et qui nous permettent d'affirmer maintenant que nous sommes en présence d'un alliage CoNi. Sur les images on peut voir la présence de sphères, cela est dû aux lavages drastiques qu'il a fallu réaliser pour pouvoir analyser les échantillons. Comme expliqué auparavant, l'OAm peut poser des problèmes pour les applications mais aussi sur les mesures du fait de sa viscosité et de sa présence en grande quantité dans notre synthèse. Ici pour éviter la contamination du microscope, et effectuer les analyses, l'échantillon a été lavé de nouveau à l'acétone et dilué dans l'EtOH. Cela a entraîné l'altération de certains objets avec la dislocation de NBs qui a donné la formation de sphères.

L'analyse STEM-EDX a également permis d'analyser la composition élémentaire au niveau local (microscopique) (Fig. 14). Ce qui nous donnera des informations plus précises et complémentaires de celles obtenues à l'échelle macroscopique par MEB-EDX. Des analyses EDX ont donc été réalisées sur plusieurs particules et ont donné des résultats similaires en composition, montrant là encore l'homogénéité des nano-objets.



$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$

Composition théorique	$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$
Composition mesurée par STEM-EDX	$\text{Co}_{63}\text{Ni}_{37}$

Figure 14 : Analyse STEM-EDX d'un NB de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ sur la grille TEM.

Comme pour l'analyse effectuée à l'échelle macroscopique pour l'échantillon $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, on observe un enrichissement en cobalt. Cette fois-ci, il est plus important, cela peut s'expliquer comme précédemment par des erreurs expérimentales mais aussi il est possible que le complexe de nickel (II) n'ait pas été totalement réduit. En effet la cinétique de la formation des NBs de nickel est beaucoup plus lente que celle du cobalt (60h pour 10h), ce qui peut expliquer la différence de ratio. Enfin un dernier point qui a été décrit plus haut le lavage drastique des objets, peut également avoir une influence sur le ratio. Ces analyses à l'échelle nanométrique confirment néanmoins les résultats macroscopiques.

Pour confirmer l'enrichissement de cobalt, il sera nécessaire de faire d'autres mesures élémentaires notamment de l'ICP (Inductively Coupled Plasma) même si nous avons une idée bien précise et des résultats déjà concluants. Ces mesures sont prévues prochainement.

3.2 Caractérisations cristallographiques

Connaître la structure cristallographique des objets est essentiel car cela aura un impact sur les propriétés physico-chimiques et donc directement sur les applications. Nous avons en effet vu au chapitre que les propriétés magnétiques et catalytiques pouvaient changer selon si la structure était hc, cfc ou ϵ dans le cadre du cobalt.^{55,56} Nous avons vu également que dans le cadre de notre synthèse des NBs de cobalt ils avaient une structure hc et dans le cadre du nickel une structure cfc. Il est donc intéressant de voir dans le cadre de l'alliage quelle structure cristalline les objets ont adopté. Pour répondre à cette problématique nous avons effectué une diffraction électronique (SAED) des particules à l'aide du MET sur une assemblée de nanobâtons (Fig. 15).

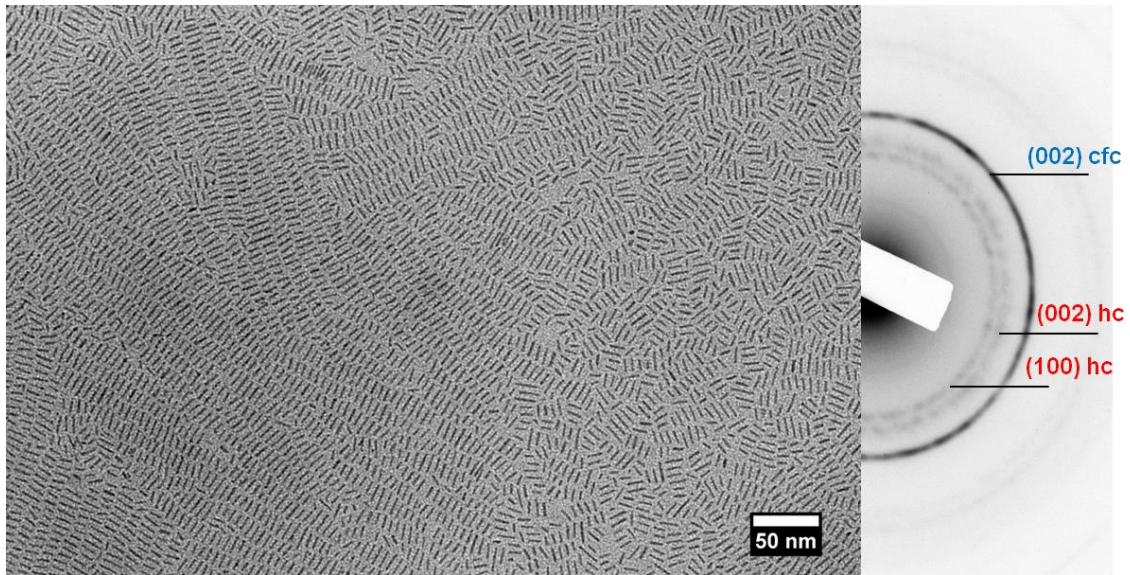


Figure 15 : Image TEM et diffraction électronique de NBs de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$.

Nous pouvons observer la présence de trois anneaux de diffraction important à partir du cliché de diffraction électronique : il s'agit des raies de structure hc du cobalt (100) et (200) ainsi qu'une raie cfc respectivement à 2,23 (Co-hc 100), 2,01 (Co-hc 002) et 1,69 (Co-cfc 002) Å. Le diagramme de phase du cobalt-nickel privilégie à basse température une structure hc pour les teneurs en cobalt supérieur à 70% (Fig. 16).⁴² Ce qui est surprenant dans notre cas car il y a la présence des raies de la structure hc. Toutefois Srivastava et al.⁵⁷ ont montré par DRX qu'entre 50 et 70% de teneur en cobalt il était possible d'avoir une coexistence des deux structures hc et cfc, ce qui semble être le cas pour nos particules.

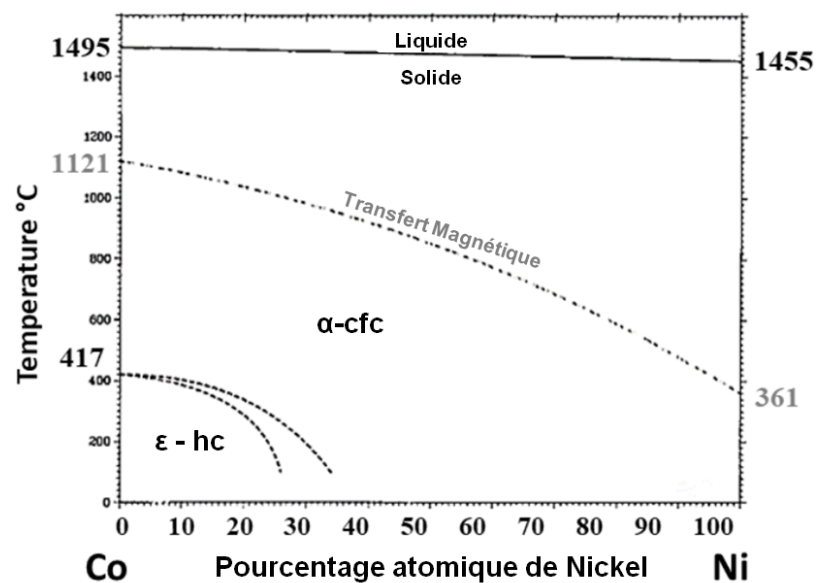


Figure 16 : Diagramme de phase des alliages binaires cobalt-nickel

Toutefois cette bande cfc qu'on observe peut être associée à la (422) cfc du Co_3O_4 (1,65 Å) mais aucune trace d'oxyde n'est présente sur les clichés MET et HR-MET. À noter que les diffractions électroniques des NBs ont toujours été plus compliquées à observer que celle des sphères cela était déjà le cas pour le cobalt mais aussi pour le nickel. Cela n'est pas dû à la cristallinité car les images HR-STEM montrent des objets très cristallins mais peut-être dû à l'OAm qui est plus présent en surface dans le cadre des NBs et à la faible taille des nanoparticules. Pour confirmer la possible coexistence des structures hc et cfc, une transformée de Fourier a été effectuée sur les NBs à partir des clichés haute résolution présentées plus haut (Fig. 17).

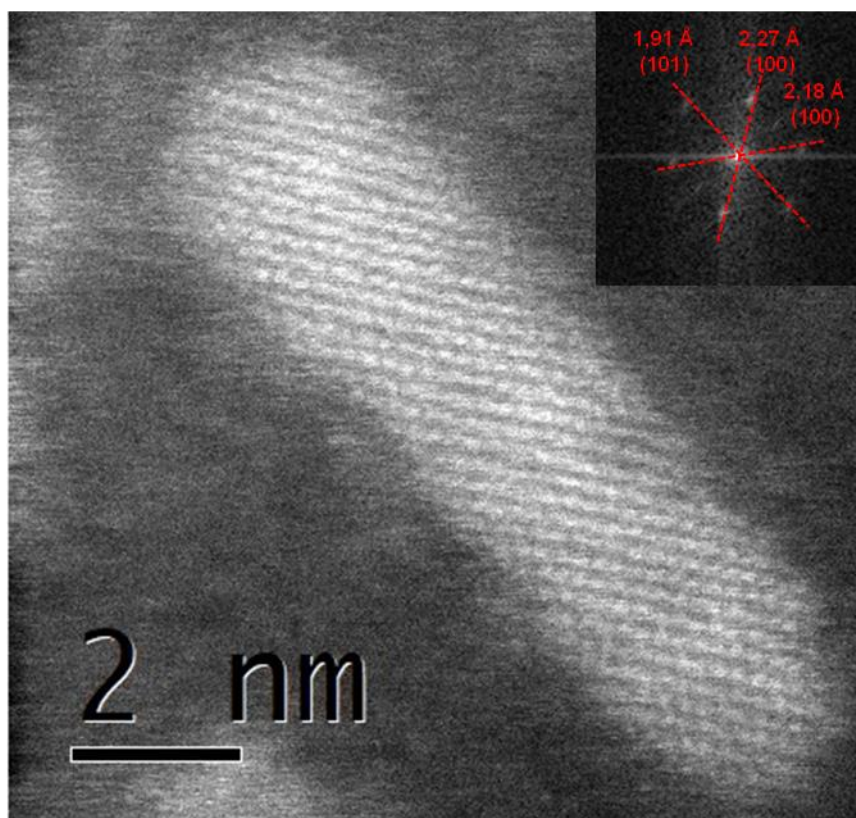


Figure 17 : Images HR-STEM et Transformer de Fourier de NBs de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$.

On observe la présence de plusieurs plans cristallins caractéristique de la structure hc notamment (100) à 2,27 Å et 2,18 Å ainsi que le plan (101) à 1,91 Å. Cela montre de nouveau la présence de la structure hc pour le nanoalliage CoNi mais pas la structure cfc. Ces résultats sont également en accord avec ceux obtenus par A. Vivien lors de sa thèse où il avait trouvé uniquement des structures hc pour les différentes compositions d'alliages.

Tant par les calculs de distances que par la littérature, ces alliages présentent un mélange hc et cfc. Si on considère que la structure hc est plus prédominante du fait qu'on l'observe en SAED et en HR-STEM, on peut calculer les paramètres de mailles a et c qui sont respectivement de 2,57 Å et 4,02 Å à partir des raies (100) et (002) de SAED. Cela rend compte d'une contraction de la structure hc du cobalt qui devient plus « cubique ».

Ces résultats sont assez surprenant au vu du diagramme de phase, il s'agit certes de deux structures compactes mais cela confirme les données cinétiques tendant à montrer que c'est le mécanisme auto-catalytique de formation des nanobâtons de cobalt qui dirige la formation des nanobâtons de CoNi. Cela pourrait expliquer l'enrichissement en cobalt que l'on retrouve dans toutes les compositions et structures cristallines des nanobâtons. Il reste néanmoins que les caractéristiques morphologiques (taille, rapport d'aspect et dispersion) sont elles plus proches de celles du nickel pur.

Pour enlever tout doute concernant la structure cristalline des objets, il sera nécessaire de faire des mesures macroscopiques de l'échantillon notamment en diffraction des rayons X. Il faudra également faire ces analyses structurales (STEM-EELS et EDX) pour les deux autres compositions. Ces mesures sont ainsi prévues prochainement. Un tableau récapitulatif des mesures cristallographiques est donné ci-dessous (Tableau 3).

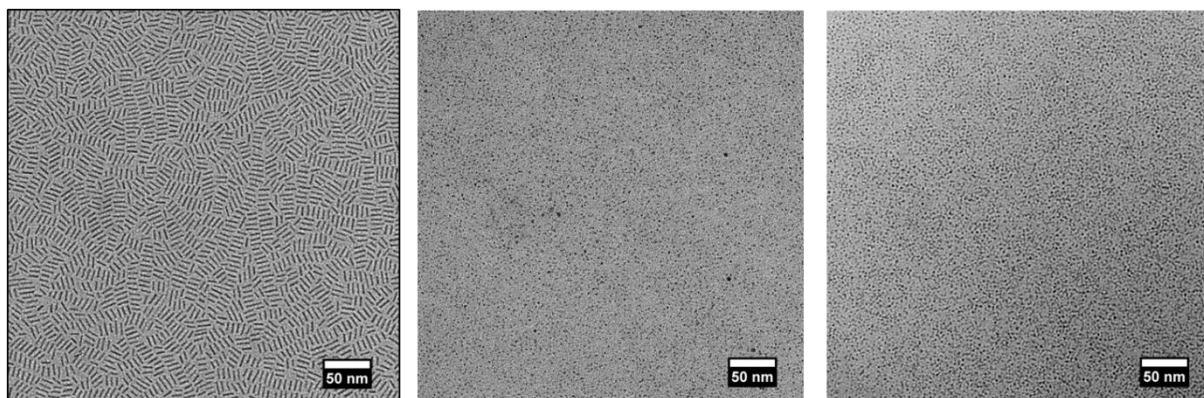
			d_{hkl} (Å)				
h	k	l	hcp-cobalt	hcp-nickel	cfc-cobalt	Diffraction Electronique (TEM)	Transformer de Fourier (HRTEM)
1	0	0	2,17	2,29		2,23	2,27/2,18
0	0	2	2,02	2,16		2,01	
1	0	1	1,91	2,03			1,91
1	0	2	1,48	1,58			
1	1	0	1,25	1,33			
1	0	3	1,15	1,22			
2	0	0	1,08	1,15			
1	1	2	1,06	1,11			
1	1	1			2,05		

2	0	0			1,78	1,69	
2	2	0			1,25		
3	1	1			1,07		

Tableau 3 : Récapitulatif des données expérimentales et théoriques cristallographiques.

4. Problèmes et perspectives

Ces études sur les nanoalliages bien que commencées lors d'une thèse précédente posent encore de nombreux problèmes et questionnement ce qui explique à ce jour qu'elles ne soient pas totalement terminées. Le premier problème a été de synthétiser un précurseur $\text{NiCl(PPh}_3)_3$ ^{58,59} reproductible. En effet lors de la thèse d'A. Vivien, le premier lot de ce précurseur synthétisé a permis d'obtenir des résultats significatifs dès les premiers essais avec la formation de NBs bien caractérisés. Ce lot était de couleur orange et reprenait la synthèse proposé par Lin et al.⁶⁰ qui décrivent un précurseur rouge avant recristallisation et jaune après. Lors de la production de ce précurseur, différents lots de couleurs jaune à rouge ont été obtenus, sans qu'il ne soit possible de discriminer leurs structures par RMN ^1H . Ceci a eu un impact sur la synthèse des NBs qui a mené à la formation de sphères et peu de bâtons (Fig. 18). Nous avons d'abord pensé que cela était dû soit à un sur ou sous excès de triphénylphosphine ou à la formation d'un complexe dimérique. En réalité, on trouve dans la littérature de nombreuses synthèses présentant des couleurs différentes pour ce précurseur (jaune,^{61–65} jaune-orange,⁶⁶ orange⁶⁷ et rouge^{68–70}), l'analyse de ces travaux semble montrer que la couleur orange-rouge est dû à la formation de nickel (0) ($\text{Ni(PPh}_3)_3$ ou $\text{Ni(PPh}_3)_4$) par sur-réduction et la couleur du nickel (I) serait en réalité plus proche du jaune. Partant de ce constat nous avons pu établir que la synthèse par médiamutation établie par D'Aniello et al.⁶¹ donnant un précurseur jaune était la synthèse permettant d'avoir un précurseur le plus reproductible. Un article récent de Manzoor et al.⁷¹ a ainsi pu montrer que par RMN il était possible de différencier le $\text{Ni(PPh}_3)_4$ du $\text{NiCl(PPh}_3)_3$.



NiCl(PPh₃)₃ jaune

NiCl(PPh₃)₃ orange

NiCl(PPh₃)₃ rouge

Figure 18 : Images TEM de synthèse de NPs de Co₅₀Ni₅₀ avec différents précurseurs de NiCl(PPh₃)₃.

Le deuxième problème déjà évoqué précédemment est l'OAm, il a été nécessaire de la distiller et de la mettre sur tamis moléculaire afin d'avoir un solvant propre et une synthèse reproductible.⁷² L'OAm pose également problème au niveau des analyses notamment pour le HR-STEM où l'OAm présente en quantité contamine le microscope. Malgré des lavages drastiques qui ont détérioré les échantillons, il n'a pas toujours été possible d'analyser certains échantillons notamment les ratios Co₇₅Ni₂₅ et Co₂₅Ni₇₅ par l'HR-STEM. Des études sont en cours afin d'optimiser le lavage en utilisant d'autres solvants que ceux utilisés (éthanol, acétone) avec par exemple le diéthylether, le chloroforme ou encore le méthanol.

Il reste des mesures de caractérisations à effectuer également, en plus de l'ICP pour l'analyse élémentaire et la DRX pour l'analyse cristallographique il reste également à faire des mesures de surface avec l'XPS ainsi que des mesures magnétiques (VSM) et catalytiques (déshydrogénation d'amino-borane).

5. Conclusion

Pour conclure, nous avons pu voir que la synthèse des NBs de cobalt était extensible à l'alliage cobalt-nickel. Le même mécanisme de formation était impliqué. Cependant des différences cinétiques sont observées dans le cas des métaux pur : en effet comme les deux précurseurs ont des potentiels de réduction équivalents mais une enthalpie de dismutation plus favorable dans le cadre du nickel, la différence de cinétique de formation des nanobâtons

pourrait s'expliquer par une plus grande activité catalytique du cobalt pour déshydrogéner l'OAm par rapport au nickel. Dans le cas des nanoalliages la plus grande efficacité du cobalt dans cette auto-catalyse impose la cinétique.

Différentes compositions de ces alliages ont ainsi pu être synthétisées et selon le ratio, la taille, la longueur et donc le rapport d'aspect s'en trouve modifiés. De fait plus la teneur en nickel est importante plus on tend à avoir des objets petits en longueur et plus grand en largeur, proche de ceux du nickel pur cependant leurs structures cristallines restent celles du cobalt pur, c'est à dire hc (avec la présence de structure cfc). Des analyses élémentaires (STEM-EDX et EELS) ont montré qu'il s'agissait bien de nanoalliages homogènes sans ségrégation mais dans tous les cas avec un léger enrichissement en cobalt par rapport à la composition initiale. Il faut toutefois consolider ces résultats, en effet il reste certaines mesures à effectuer pour caractériser totalement cette synthèse avec de la DRX, de l'ICP et de l'XPS. Il sera aussi nécessaire par la suite d'étudier les propriétés catalytiques et magnétiques de ces objets. Cette synthèse a rencontré différents problèmes qui ont été révélés lors de la production du précurseur de nickel ce qui a retardé son développement et son optimisation. Mais cette étude est également prometteuse car elle nous permet de mieux comprendre le mécanisme de formation des nanobâtons d'alliages et offre la possibilité de l'étendre à d'autres types d'alliages, par exemple tous les métaux qui peuvent se réduire sous atmosphère de dihydrogène.

Références

1. Gilroy, K. D., Ruditskiy, A., Peng, H. C., Qin, D. & Xia, Y. Bimetallic nanocrystals: Syntheses, properties, and applications. *Chem. Rev.* **116**, 10414–10472 (2016).
2. Edition, S. & Reardon, A. C. Metallurgy for the non-metallurgist. *Choice Rev. Online* **49**, 49-5693-49–5693 (2012).
3. Zaleska-Medynska, A., Marchelek, M., Diak, M. & Grabowska, E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **229**, 80–107 (2016).
4. Lee, S. *et al.* Versatile and robust synthesis process for the fine control of the chemical composition and core-crystallinity of spherical core-shell Au@Ag nanoparticles. *Nanotechnology* **32**, (2021).
5. Michaelis, M., Henglein, A. & Mulvaney, P. Composite Pd-Ag particles in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **98**, 6212–6215 (1994).
6. Sachan, R. *et al.* Ferropasmons: Intense localized surface plasmons in metal-ferromagnetic nanoparticles. *ACS Nano* **8**, 9790–9798 (2014).
7. Passarelli, N., Pérez, L. A. & Coronado, E. A. Plasmonic interactions: From molecular plasmonics and Fano resonances to ferropasmons. *ACS Nano* **8**, 9723–9728 (2014).
8. Gołabiewska, A. *et al.* Visible light photoactivity of TiO₂ loaded with monometallic (Au or Pt) and bimetallic (Au/Pt) nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **317**, 1131–1142 (2014).
9. Kang, Y., Pyo, J. B., Ye, X., Gordon, T. R. & Murray, C. B. Synthesis, shape control, and methanol electro-oxidation properties of Pt-Zn alloy and Pt₃Zn intermetallic nanocrystals. *ACS Nano* **6**, 5642–5647 (2012).

10. Cui, Z. *et al.* Synthesis of structurally ordered Pt₃Ti and Pt₃V nanoparticles as methanol oxidation catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10206–10209 (2014).
11. Shan, S., Luo, J., Yang, L. & Zhong, C. J. Nanoalloy catalysts: Structural and catalytic properties. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 3570–3588 (2014).
12. Tedsree, K. *et al.* Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 302–307 (2011).
13. Sun, S., Murray, C. B., Weller, D., Folks, L. & Moser, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science (80-.)*. **287**, 1989–1992 (2000).
14. Gambardella, P. *et al.* Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *Science (80-.)*. **300**, 1130–1133 (2003).
15. Du, X., Inokuchi, M. & Toshima, N. Preparation and characterization of Co-Pt bimetallic magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **299**, 21–28 (2006).
16. Takahashi, M. *et al.* Ag/FeCo/Ag core/shell/shell magnetic nanoparticles with plasmonic imaging capability. *Langmuir* **31**, 2228–2236 (2015).
17. Habas, S. E., Lee, H., Radmilovic, V., Somorjai, G. A. & Yang, P. Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. *Nat. Mater.* **6**, 692–697 (2007).
18. Toshima, N. & Yonezawa, T. Bimetallic nanoparticles - Novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.* **22**, 1179–1201 (1998).
19. Bönemann, H. & Richards, R. M. Nanoscopic metal particles - Synthetic methods and potential applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2455–2480 (2001).
20. Wang, C., Yin, H. & Chan, R. Alloy NPs and Their Catalysis for CO Oxidation. *Chem.*

Mater. **21**, 2007–2009 (2009).

21. Kim, D., Resasco, J., Yu, Y., Asiri, A. M. & Yang, P. Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold-copper bimetallic nanoparticles. *Nat. Commun.* **5**, 1–8 (2014).
22. Son, S. U. *et al.* Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5026–5027 (2004).
23. Bönnemann, H. *et al.* Air stable Fe and Fe-Co magnetic fluids - Synthesis and characterization. *Appl. Organomet. Chem.* **19**, 790–796 (2005).
24. Robinson, I., Zacchini, S., Tung, L. D., Maenosono, S. & Thanh, N. T. K. Synthesis and characterization of magnetic nanoalloys from bimetallic carbonyl clusters. *Chem. Mater.* **21**, 3021–3026 (2009).
25. Demortière, A. & Petit, C. First synthesis by liquid-liquid phase transfer of magnetic Co xPt100-x nanoalloys. *Langmuir* **23**, 8575–8584 (2007).
26. Demortière, A. & Petit, C. CoPt magnetic nanocrystals in the A1/L10 transformation. *J. Appl. Phys.* **109**, 1–9 (2011).
27. Salzemann, C. *et al.* Platinum and platinum based nanoalloys synthesized by wet chemistry. *Faraday Discuss.* **181**, 19–36 (2015).
28. Rutledge, R. D. *et al.* Formation of FePt nanoparticles having high coercivity. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14210–14211 (2006).
29. Zhang, Y. *et al.* NiCo-Based Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction : A Review. *ACS Catal.* **11**, 12485–12509 (2021).
30. Aymard, L., Dumont, B. & Viau, G. Production of Co - Ni alloys by mechanical-

- alloying. *J. Alloys Compd.* **242**, 108–113 (1996).
31. Zhang, J. & Lan, C. Q. Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution. *Mater. Lett.* **62**, 1521–1524 (2008).
 32. Carencó, S. *et al.* Synthesis and Structural Evolution of Nickel-Cobalt Nanoparticles under H₂ and CO₂. *Small* **11**, 3045–3053 (2015).
 33. Jiao, C. *et al.* NiCo nanoalloy encapsulated in graphene layers for improving hydrogen storage properties of LiAlH₄. *Sci. Rep.* **6**, 4–11 (2016).
 34. Bai, S. *et al.* In situ growth of Ni_xCo_{100-x} nanoparticles on reduced graphene oxide nanosheets and their magnetic and catalytic properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 2378–2386 (2012).
 35. Hernández Mejía, C., Van Der Hoeven, J. E. S., De Jongh, P. E. & De Jong, K. P. Cobalt-Nickel Nanoparticles Supported on Reducible Oxides as Fischer-Tropsch Catalysts. *ACS Catal.* **10**, 7343–7354 (2020).
 36. San-José-Alonso, D., Juan-Juan, J., Illán-Gómez, M. J. & Román-Martínez, M. C. Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane. *Appl. Catal. A Gen.* **371**, 54–59 (2009).
 37. van Helden, P. *et al.* Cobalt-nickel bimetallic Fischer-Tropsch catalysts: A combined theoretical and experimental approach. *Catal. Today* **342**, 88–98 (2020).
 38. Vinum, M. G. *et al.* Dual-Function Cobalt–Nickel Nanoparticles Tailored for High-Temperature Induction-Heated Steam Methane Reforming. *Angew. Chemie* **130**, 10729–10733 (2018).
 39. Viau, G., Fiévet-Vincent, F. & Fiévet, F. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols. *Solid State Ionics* **84**, 259–270 (1996).

40. Guo, X., Li, Y., Liu, Q. & Shen, W. Microwave-assisted polyol-synthesis of CoNi nanomaterials. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **33**, 645–650 (2012).
41. Soumare, Y. *et al.* Oriented magnetic nanowires with high coercivity. *J. Mater. Chem.* **18**, 5696–5702 (2008).
42. Nishizawa, T. & Ishida, K. The Co-Ni (Cobalt-Nickel) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **4**, 390–395 (1983).
43. Vivien, A. *et al.* Role of Oleylamine Revisited: An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals. *Chem. Mater.* **31**, 960–968 (2019).
44. Vivien, A. Complexes de cobalt (I) : synthèse raisonnée de nanocristaux mono- ou bimétalliques et applications catalytiques. (2018).
45. Lisjak, D. & Mertelj, A. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications. *Prog. Mater. Sci.* **95**, 286–328 (2018).
46. Thorkelsson, K., Bai, P. & Xu, T. Self-assembly and applications of anisotropic nanomaterials: A review. *Nano Today* **10**, 48–66 (2015).
47. Feng, W. *et al.* In situ facile synthesis of bimetallic CoNi catalyst supported on graphene for hydrolytic dehydrogenation of amine borane. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 3371–3380 (2014).
48. Yang, Y. *et al.* Catalytic hydrolysis of ammonia borane by cobalt nickel nanoparticles supported on reduced graphene oxide for hydrogen generation. *J. Nanomater.* **2014**, 30–38 (2014).
49. Wang, Q., Zhang, Z., Liu, J., Liu, R. & Liu, T. Bimetallic non-noble CoNi nanoparticles monodispersed on multiwall carbon nanotubes: Highly efficient hydrolysis of ammonia borane. *Mater. Chem. Phys.* **204**, 58–61 (2018).

50. Yang, W. *et al.* One-step growth of 3D CoNi₂S₄ nanorods and cross-linked NiCo₂S₄ nanosheet arrays on carbon paper as anodes for high-performance lithium ion batteries. *Chem. Commun.* **52**, 5258–5261 (2016).
51. He, X., Bi, T., Zheng, X., Zhu, W. & Jiang, J. Nickel cobalt sulfide nanoparticles grown on titanium carbide MXenes for high-performance supercapacitor. *Electrochim. Acta* **332**, 135514 (2020).
52. Wei, Z., Yuan, J., Tang, S., Wu, D. & Wu, L. Porous nanorods of nickel–cobalt double hydroxide prepared by electrochemical co-deposition for high-performance supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.* **542**, 15–22 (2019).
53. Acharya, J. *et al.* Oxalic acid assisted rapid synthesis of mesoporous NiCo₂O₄ nanorods as electrode materials with higher energy density and cycle stability for high-performance asymmetric hybrid supercapacitor applications. *J. Colloid Interface Sci.* **564**, 65–76 (2020).
54. Dang, S., Wang, Z., Jia, W., Cao, Y. & Zhang, J. Facile synthesis of rod-like nickel-cobalt oxide nanostructure for supercapacitor with excellent cycling stability. *Mater. Res. Bull.* **116**, 117–125 (2019).
55. Legrand, J., Petit, C., Bazin, D. & Pileni, M. P. Collective effect on magnetic properties of 2D superlattices of nanosized cobalt particles. *Appl. Surf. Sci.* **164**, 186–192 (2000).
56. Viola, A. *et al.* On the importance of the crystalline surface structure on the catalytic activity and stability of tailored unsupported cobalt nanoparticles for the solvent-free acceptor-less alcohol dehydrogenation. *J. Colloid Interface Sci.* **573**, 165–175 (2020).
57. Srivastava, M., Ezhil Selvi, V., William Grips, V. K. & Rajam, K. S. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel-cobalt alloy coatings. *Surf.*

Coatings Technol. **201**, 3051–3060 (2006).

58. Wilke, G. *et al.* Cyclooligomerisation von Butadien und Übergangsmetall- π -Komplexe. *Angew. Chemie* **75**, 10–20 (1963).
59. Heimbach, P. Valence-Bond isomerization of cis,trans-cyclodeca-1,5-dienes. *Angew. Chemie - Int. Ed. Chem Int.* **3**, 702–703 (1964).
60. Lin, W., Bodenstein, T., Mereacre, V., Fink, K. & Eichhöfer, A. Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in the Ni(I) Complexes $[\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{PPh}_3)_2]$. *Inorg. Chem.* **55**, 2091–2100 (2016).
61. D’Aniello, M. J. & Barefield, E. K. Mechanistic Studies on the Catalysis of Isomerization of Olefins by $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NiX}$. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1474–1481 (1978).
62. Ellis, D. D. & Spek, A. L. Chlorobis(triphenylphosphine)-nickel(I) tetrahydrofuran solvate and an unsolvated trigonal phase of chlorotris(triphenylphosphine)-nickel(I). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **56**, 1067–1070 (2000).
63. Kanai, H., Kushi, K., Sakanoue, K. & Kishimoto, N. Selective cis -Isomerization of 1-Pentene Catalyzed by Ni(I)-Triphenylphosphine Complexes . *Bulletin of the Chemical Society of Japan* vol. 53 2711–2715 (1980).
64. Norman, N. C., Orpen, A. G., Quayle, M. J. & Whittell, G. R. Chlorobis(triphenylphosphine)nickel(I). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **58**, 160–161 (2002).
65. Porri, L., Gallazzi, M. C. & Vitulli, G. Complexes of nickel(I) with triphenylphosphine. *Chem. Commun.* 228 (1967).
66. Green, M. L. H. & Smith, M. J. Stable methylnickel complexes containing tertiary phosphine ligands. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor. Chem.* 639–641 (1971).

67. Cassidy, J. M. & Whitmire, K. H. Structures of [CoCl(C₁₈H₁₅P)₃] and [NiCl(C₁₈H₁₅P)₃].C₇H₈. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **47**, 2094–2098 (1991).
68. Caballero, F., Gómez, M. & Royo, P. New tetra- and pentacoordinate nickel(I) complexes. *Transit. Met. Chem.* **2**, 130–132 (1977).
69. Holah, D. G., Hughes, A. N. & Hui, B. C. Possible Mechanism for the Reduction of Transition. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 427–429 (1974).
70. Kanai, H. Selective cis-isomerisation of but-1-ene by homogeneous catalysis with triphenylphosphinenickel complexes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **0**, 203–204 (1972).
71. Manzoor, A., Wienefeld, P., Baird, M. C. & Budzelaar, P. H. M. Catalysis of Cross-Coupling and Homocoupling Reactions of Aryl Halides Utilizing Ni(0), Ni(I), and Ni(II) Precursors; Ni(0) Compounds as the Probable Catalytic Species but Ni(I) Compounds as Intermediates and Products. *Organometallics* **36**, 3508–3519 (2017).
72. Baranov, D. *et al.* Purification of Oleylamine for Materials Synthesis and Spectroscopic Diagnostics for trans Isomers. *Chem. Mater.* **31**, 1223–1230 (2019).

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, qui rapporte mes travaux de thèse, nous avons vu dans un premier temps le contexte scientifique dans lequel se situait cette étude. Nous avons notamment abordé les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules, quelles étaient leur propriétés et comment les caractériser. Nous avons ainsi pu étudier l'optimisation et la stabilité de la synthèse de nanocristaux de cobalt par dismutation en montrant qu'il était possible de diminuer (à 12 eq.) et de substituer l'oleylamine qui présente de nombreux inconvénients. Ces études ont été étendues au nickel qui a montré des comportements similaires mais surtout la connaissance que nous avons obtenus de ce mécanisme réactionnel original nous a permis de développer une nouvelle synthèse rapide, à température ambiante et qui répond aux contraintes modernes de la chimie qui se doit d'être économique, écologique et durable. Bien que nous avons changé de nombreux paramètres comme la cinétique (5-6 min), la température (température ambiante) ou encore le solvant (THF/tridécanol), les nanoparticules présentent les mêmes propriétés structurales (sphérique avec un diamètre de 8,7 nm), cristallographiques (cobalt-hc) et physico-chimiques (ferromagnétique à température ambiante) que celles établies dans les thèses précédentes pour la synthèse haute température. Nous avons vu également que ces nanoparticules pouvaient être utilisées en catalyse pour la semi-hydrogénation sélective d'alcyne. Ce qui ouvre de nombreuses perspectives notamment dans le cadre de la production d'hydrogène.

Nous avons ensuite présenté et expliqué la transition morphologique des nanoparticules de cobalt vers les nanobâtons. Pour cela nous nous sommes appuyés sur des caractérisations poussées *in-situ* et *pseudo in-situ* tel que le MET et le MET-environnemental ainsi que le SAXS qui ont permis d'identifier une première étape de dissolution des sphères puis une seconde simultanée de recroissance des nucléi en nanobâtons dans une matrice d'oleylamine. Une fois le mécanisme compris, nous avons cherché à comprendre les espèces impliquées et ainsi nous avons montré le rôle prépondérant de l'oleylamine qui a de multiples actions (production d'hydrogène par déshydrogénation de l'amine terminal, agent promoteur de la dismutation par son interaction avec le précurseur, agent dissolvant par son intermédiaire ammonium chloré, solvant et agent passivant des nanoparticules). Cela nous a permis de proposer un cycle d'autocatalyse des nanosphères de cobalt pour expliquer la formation des nanobâtons.

Nous avons ensuite démontré que l’XPS, technique de caractérisation de surface bien connue en catalyse, peut être utilisée pour suivre une réaction de nucléation-croissance de nanocristaux. Pour cela, nous avons entrepris une étude systématique des précurseurs jusqu’à la nanoparticule en passant par un suivi cinétique. Même si cette technique montre des limitations qui ne permettent peut-être pas d’étendre cette analyse à n’importe quel type de synthèse, nous avons montré que le suivi cinétique était possible dans l’oleylamine même à très faible concentration de nano-objets. Cette possibilité de réaliser des études *in-situ* par XPS offre néanmoins de nombreuses perspectives en synthèse de nanocristaux.

Enfin dans une dernière partie nous avons vu que la synthèse des nanobâtons n’était pas seulement applicable aux mono-métalliques (cobalt, nickel) mais aussi aux alliages (cobalt-nickel). Une caractérisation complète a été effectuée à la fois structurale, élémentaire et cristallographique de ces nanobâtons. Dans une dernière partie nous expliquons aussi les problèmes et les perspectives pour ces objets.

Ces travaux permettent de proposer des perspectives sur différents points et aspects. Ainsi, concernant la synthèse à température ambiante, il peut être intéressant de l’étendre dans un premier temps au nickel mais aussi à d’autres métaux qui dismutent comme le cuivre, le rhodium ou encore l’or puis à leur alliage. Elle offre aussi la possibilité de mise à l’échelle plus importante pour une production massive de nanomatériaux et offre une alternative à l’utilisation de l’oleylamine dont on a pu voir les limitations lors de ces synthèses.

L’explication du mécanisme de transition morphologique des sphères vers les bâtons et les techniques utilisées vont permettre notamment d’expliquer d’autres mécanismes de formation de nanoparticules futures mais aussi celles déjà établies. Nous avons vu qu’il était possible de synthétiser des nanobâtons d’alliages à partir de ce mécanisme de transition morphologique pour le cobalt-nickel notamment. Cela offre la possibilité de former de nombreux autres alliages. En effet la réduction de métal de degré d’oxydation (II) par le dihydrogène au cours de la synthèse peut s’appliquer à d’autres métaux comme le fer, le cuivre ou d’autres selon les ligands autour de ces métaux. On peut donc imaginer introduire ces précurseurs au début de la synthèse s’ils ne se décomposent pas de façon thermique synthèse ou alors les injecter dans un second temps lors de la recroissance des nanobâtons.

Enfin pour l’XPS, il peut être intéressant de combiner cette technique à des calculs théoriques notamment pour comprendre les différents états de spins du cobalt (I) selon sa géométrie. Cela permettrait d’établir des références selon s’il est haut ou bas spin, choses qui n’est actuellement pas présent dans la littérature. Un autre point d’étude est de mettre en place un suivi *in-situ* avec cette technique afin d’être moins dépendant de l’environnement et de la préparation des échantillons. Cela peut passer à la fois par le développement de cellule *in-situ* comme celle utilisée en MET-environnemental. De même des études au synchrotron devraient permettre de nombreuses avancées sur l’aspect mécanistique de la nucléation-croissance par suivi XPS.

Partie expérimentale

Sommaire

Partie expérimentale	257
1. Synthèse	259
1.1 Synthèse de précurseur	259
1.1.1 Synthèse du précurseur de cobalt (I), $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$	259
1.1.2 Synthèse du précurseur de cobalt (I), $[\text{HCo}(\text{OPh})_3]_4$	259
1.1.3 Synthèse du précurseur de cobalt (I), $[\text{HCo}(\text{POEt})_2\text{Ph}]_4$	259
1.1.4 Synthèse du précurseur de nickel (I), $[\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3]$	260
1.2 Synthèse de nanoparticules	260
1.2.1 Synthèse des nanoparticules sphériques de cobalt dans l'oleylamine pure	260
1.2.2 Synthèse des nanoparticules sphériques de cobalt dans un ratio tetradecane/oleylamine (9,5:0,5 ; 9:1 ; 7:3).....	261
1.2.3 Synthèse des nanoparticules sphériques à température ambiante	261
1.2.4 Synthèse des nanobâtons de cobalt dans l'oleylamine pure.....	262
1.2.5 Synthèse des nanocristaux de nickel dans l'oleylamine pure	262
1.2.6 Synthèse des nanocristaux de nickel dans un ratio 9:1 de tetradecane/oleylamine	263
1.2.7 Synthèse des nanobâtons de nickel dans l'oleylamine pure.....	264
1.2.8 Synthèse des nanobâtons de cobalt-nickel dans l'oleylamine pure.....	264
2. Procédure dans la synthèse à température ambiante	265
2.1 Procédure du recyclage de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$	265
2.2 Procédure d'échange de ligands	265
2.3 Procédure catalytique	265
3. Caractérisation.....	266

3.1 MET	266
3.2 MET – environnemental.....	266
3.3 MET-HR - EELS.....	266
3.4 MEB – EDS.....	267
3.5 DRX	267
3.6 SAXS.....	267
3.7 RMN.....	268
3.8 VSM	268
3.9 IR.....	268
3.10 XPS.....	268

1. Synthèse

1.1 Synthèse de précurseur

1.1.1 Synthèse du précurseur de cobalt (I), $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$

Dans un ballon connecté à une arrivée d'argon, 600 ml d'éthanol sont ajoutés à un mélange contenant 40 mmol de $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ et 122 mmol de triphénylphosphine (PPh_3). L'ensemble est alors agité à 60-70 °C pendant 30 minutes afin de former un précipité bleu caractéristique du cobalt(II). Le mélange contenant le précipité bleu est alors refroidi jusqu'à 30°C. Après cela, 34 mmol de NaBH_4 sont ajoutées, ce qui conduit à la réduction du Co(II) en Co(I) de couleur marron. Après un temps de 2 h, le précipité est filtré puis lavé à l'éthanol. La poudre marron est obtenue après un rinçage (à l'eau puis à l'éthanol et enfin à l'hexane) avant d'être séchée sous vide.

1.1.2 Synthèse du précurseur de cobalt (I), $[\text{HCo}(\text{OPh})_3)_4]$

Une solution de borohydrure de sodium (1 g, 25 mmoles) dans l'éthanol (20 ml) a été ajoutée goutte à goutte pendant 10 min à une deuxième solution préalablement agitée, contenant du nitrate de cobalt hydraté (2,91 g, 10 mmoles) et de la phosphite de triphényle (15,5 g, 50 mmoles) dans l'éthanol (60 mL) à 25°C. La solution a perdu sa couleur violette et un précipité jaune pâle s'est formé. Après 15 minutes le précipité est filtré, lavé successivement à l'éthanol, à l'eau et au méthanol puis séché sous vide. Il est ensuite recristallisé à partir de benzène-méthanol et donne le produit requis qui a une couleur jaune pâle.

1.1.3 Synthèse du précurseur de cobalt (I), $[\text{HCo}(\text{POEt})_2\text{Ph})_4]$

Du CoCl_2 anhydre (650 mg, 5 mmol, 1 eq ;) a été dissous dans de l'éthanol sec (30 ml) à l'intérieur d'un Schlenk séché au four sous une atmosphère d'Argon, formant une solution bleue. Cette solution a ensuite été chauffée dans un bain d'huile à 65°C. Le $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ (4,9 ml, 25 mmol, 5 eq) a été ajouté et la solution est devenue verte. Le NaBH_4 (430 mg, 11 mmol, 2,2 eq) a été lentement ajouté goutte à goutte sous forme de suspension dans l'éthanol sec (20 ml), pendant l'addition la solution devient jaune vif et H_2 est produit. Une fois que l'évolution

du gaz s'est arrêtée, la solution a été filtrée sous Argon dans un Schlenk propre, environ la moitié du solvant a été éliminée sous vide. La solution restante a été refroidie à 0°C avec un bain de glace pour induire la précipitation du produit. Après 20 minutes, le précipité (2,25 g, 2,65 mmol, 53%), un solide jaune brillant, a été filtré, séché sous vide poussé et pesé.

1.1.4 Synthèse du précurseur de nickel (I), [NiCl(PPh₃)₃]

La synthèse de [NiCl(PPh₃)₃] résulte de la médiamutation de [Ni(PPh₃)₄] et [NiCl₂(PPh₃)₂]. Le composé [NiCl₂(PPh₃)₂] a été synthétisé dans un ballon connecté à une arrivée d'argon, où 600 ml d'éthanol et un mélange contenant 40 mmol de (NiCl₂.6H₂O) et 122 mmol de triphénylphosphine (PPh₃). L'ensemble est alors agité à 60-70 °C pendant 30 minutes afin d'obtenir [NiCl₂(PPh₃)₂]. Le composé [Ni(PPh₃)₄] a été préparé par réduction de NiCl₂(PPh₃)₂ par de la poudre de zinc en présence d'un excès de PPh₃ dans le DMF. 7g de [Ni(PPh₃)₄] sont dans 250 mL de éther diéthylique. La solution devient rouge, puis, sous agitation, 500 mg de [NiCl₂(PPh₃)₂] sont ajoutés par petite portions (5 x 100 mg). Un précipité jaune se forme avec un surnageant toujours très rouge. La solution est alors agité pendant 2h puis filtrée et le précipité jaune-orange est lavé avec 5 x 20mL d'éther diéthylique (jusqu'à un solide bien jaune soit obtenu) et pour finir avec 20mL de pentane. Enfin le produit est séché.

1.2 Synthèse de nanoparticules

1.2.1 Synthèse des nanoparticules sphériques de cobalt dans l'oleylamine pure

Dans une boîte à gants sous flux d'azote (N₂), le précurseur [CoCl(PPh₃)₃] (0.25 mmol) est solubilisé dans 10 mL d'oleylamine à l'intérieur d'un pilulier de 25 mL. Ce pilulier est fermé à l'aide d'un septum qui est lui-même percé par une pipette pasteur afin d'avoir un flux d'azote mais aussi un système semi-fermé. Le mélange réactionnel est chauffé à 230°C à 4°C/min pendant une heure. Le chauffage s'effectue avec un bain de sable (DrySyn®) qui est lui-même chauffé par une plaque vitrocéramique. La sonde étant plongée dans le bain de sable afin de ne pas polluer la solution, il y a un delta de température entre le bain de sable et la

solution de 40°C. La température du milieu réactionnel est donc en réalité à 190°C. Nous observons un changement de couleur qui varie du marron clair au noir qui correspond à la formation du cobalt métallique. Le pilulier est retiré de la plaque chauffante et refroidi à température ambiante (1h30). Pour extraire les nanoparticules du milieu réactionnel, un lavage avec 20 mL d'éthanol est effectué. Le mélange réactionnel est divisé dans quatre tubes et centrifugé à 2500 tour/mn pendant 5 minutes. On observe alors un précipité noir et une solution bleue-violette qui indique une dismutation. Le surnageant bleu-violet est retiré afin d'avoir le précipité noir qui est redispersé dans un solvant apolaire (toluène).

1.2.2 Synthèse des nanoparticules sphériques de cobalt dans un ratio tétradécane/oleylamine (9,5:0,5 ; 9:1 ; 7:3)

Dans une boîte à gants sous flux d'azote (N_2), le précurseur $[CoCl(PPh_3)_3]$ (0.25 mmol) est solubilisé dans 9,5 mL (ou 9 ou 7 mL selon le ratio) de tétradécane et 0,5 mL d'oleylamine (ou 1 ou 3 mL selon le ratio) à l'intérieur d'un pilulier de 25 mL. Ce pilulier est fermé à l'aide d'un septum qui est lui-même percé par une pipette pasteur afin d'avoir un flux d'azote mais aussi un système semi-fermé. Le mélange réactionnel est chauffé à 230°C à 4°C/min pendant une heure. Le chauffage s'effectue avec un bain de sable (DrySyn®) qui est lui-même chauffé par une plaque vitrocéramique. La sonde étant plongée dans le bain de sable afin de ne pas polluer la solution, il y a un delta de température entre le bain de sable et la solution de 40°C. La température du milieu réactionnel est donc en réalité à 190°C. Nous observons un changement de couleur qui varie du marron clair au noir qui correspond à la formation du cobalt métallique. Le pilulier est retiré de la plaque chauffante et refroidi à température ambiante (1h30). Pour extraire les nanoparticules du milieu réactionnel, un lavage avec 20 mL d'éthanol est effectué. Le mélange réactionnel est divisé dans quatre tubes et centrifugé à 2500 tour/mn pendant 5 minutes. On observe alors un précipité noir et une solution bleue qui indique une dismutation. Le surnageant bleu est retiré afin d'avoir le précipité noir qui est redispersé dans un solvant apolaire (toluène).

1.2.3 Synthèse des nanoparticules sphériques à température ambiante

Dans une boîte à gants sous flux d'azote (N_2), 132 mg de $[CoCl(PPh_3)_3]$ (0,15 mmol) sont mis dans un tube à bouchon vissé de 12 mL avec un barreau magnétique. Dans un autre

tube, 90 mg de tridécanol (0,45 mmol) sont dissous dans 6 mL de THF. Ensuite, la solution de tridécanol est versée sur $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ sous agitation magnétique. La couleur de la solution change rapidement du brun au noir. Après 6 minutes, la solution est séparée dans deux tubes et environ 15 mL (7,5 mL dans chaque tube) d'éthanol sont ajoutés à la solution noire et centrifugés à 2500 tr/min pendant 5 minutes. Une poudre noire a été observée au fond du tube avec un surnageant bleu. Après élimination du surnageant, les nanoparticules ont été dispersées dans 2 mL de toluène. Les nanoparticules de $[\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3]$ et $[\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3]$ sont préparées avec la même procédure et la même quantité que celle du précurseur $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

1.2.4 Synthèse des nanobâtons de cobalt dans l'oleylamine pure

Dans une boîte à gants sous flux d'azote (N_2), le précurseur $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (0.25 mmol) est solubilisé dans 10 mL d'oleylamine à l'intérieur d'un pilulier de 25 mL. Ce pilulier est fermé à l'aide d'un septum qui est lui-même percé par une pipette pasteur afin d'avoir un flux d'azote mais aussi un système semi-fermé. Le mélange réactionnel est chauffé à 230°C à $4^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant une heure puis à température constante (230°C) pendant neuf heures. Le chauffage s'effectue avec un bain de sable (DrySyn®) qui est lui-même chauffé par une plaque vitrocéramique. La sonde étant plongée dans le bain de sable afin de ne pas polluer la solution, il y a un delta de température entre le bain de sable et la solution de 40°C . La température du milieu réactionnel est donc en réalité à 190°C . Nous observons un changement de couleur qui varie du marron clair au noir qui correspond à la formation du cobalt métallique. Le pilulier est retiré de la plaque chauffante et refroidi à température ambiante (1h30). Pour extraire les nanoparticules du milieu réactionnel, un lavage avec 20 mL d'éthanol est effectué. Le mélange réactionnel est divisé dans quatre tubes et centrifugé à 2500 tour/mn pendant 5 minutes. On observe alors un précipité noir et une solution incolore qui indique une réaction totale. Le surnageant incolore est retiré afin d'avoir le précipité noir qui est redispersé dans un solvant apolaire (toluène).

1.2.5 Synthèse des nanocristaux de nickel dans l'oleylamine pure

Dans une boîte à gants sous flux d'azote (N_2), le précurseur $[\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (0.25 mmol) est solubilisé dans 10 mL d'oleylamine à l'intérieur d'un pilulier de 25 mL. Ce pilulier est fermé à l'aide d'un septum qui est lui-même percé par une pipette pasteur afin d'avoir un flux d'azote mais aussi un système semi-fermé. Le mélange réactionnel est chauffé à 230°C à

4°C/min pendant une heure. Le chauffage s'effectue avec un bain de sable (DrySyn®) qui est lui-même chauffé par une plaque vitrocéramique. La sonde étant plongée dans le bain de sable afin de ne pas polluer la solution, il y a un delta de température entre le bain de sable et la solution de 40°C. La température du milieu réactionnel est donc en réalité à 190°C. Nous observons un changement de couleur qui varie du orange au noir qui correspond à la formation du nickel métallique. Le pilulier est retiré de la plaque chauffante et refroidi à température ambiante (1h30). Pour extraire les nanoparticules du milieu réactionnel, un lavage avec 20 mL d'éthanol est effectué. Le mélange réactionnel est divisé dans quatre tubes et centrifugé à 2500 tour/mn pendant 5 minutes. On observe alors un précipité noir et une solution jaune qui indique une dismutation. Le surnageant jaune est retiré afin d'avoir le précipité noir qui est redispersé dans un solvant apolaire (toluène).

1.2.6 Synthèse des nanocristaux de nickel dans un ratio 9:1 de tétradécane/oleylamine

Dans une boîte à gants sous flux d'azote (N_2), le précurseur $[NiCl(PPh_3)_3]$ (0.25 mmol) est solubilisé dans 9 mL de tétradécane et 1 mL d'oleylamine à l'intérieur d'un pilulier de 25 mL. Ce pilulier est fermé à l'aide d'un septum qui est lui-même percé par une pipette pasteur afin d'avoir un flux d'azote mais aussi un système semi-fermé. Le mélange réactionnel est chauffé à 230°C à 4°C/min pendant une heure. Le chauffage s'effectue avec un bain de sable (DrySyn®) qui est lui-même chauffé par une plaque vitrocéramique. La sonde étant plongée dans le bain de sable afin de ne pas polluer la solution, il y a un delta de température entre le bain de sable et la solution de 40°C. La température du milieu réactionnel est donc en réalité à 190°C. Nous observons un changement de couleur qui varie du orange au noir qui correspond à la formation du nickel métallique. Le pilulier est retiré de la plaque chauffante et refroidi à température ambiante (1h30). Pour extraire les nanoparticules du milieu réactionnel, un lavage avec 20 mL d'éthanol est effectué. Le mélange réactionnel est divisé dans quatre tubes et centrifugé à 2500 tour/mn pendant 5 minutes. On observe alors un précipité noir et une solution jaune qui indique une dismutation. Le surnageant jaune est retiré afin d'avoir le précipité noir qui est redispersé dans un solvant apolaire (toluène).

1.2.7 Synthèse des nanobâtons de nickel dans l'oleylamine pure

Dans une boîte à gants sous flux d'azote (N_2), le précurseur $[NiCl(PPh_3)_3]$ (0.25 mmol) est solubilisé dans 10 mL d'oleylamine à l'intérieur d'un pilulier de 25 mL. Ce pilulier est fermé à l'aide d'un septum qui est lui-même percé par une pipette pasteur afin d'avoir un flux d'azote mais aussi un système semi-fermé. Le mélange réactionnel est chauffé à $230^\circ C$ à $4^\circ C/min$ pendant une heure puis à température constante ($230^\circ C$) pendant 59 heures. Le chauffage s'effectue avec un bain de sable (DrySyn®) qui est lui-même chauffé par une plaque vitrocéramique. La sonde étant plongée dans le bain de sable afin de ne pas polluer la solution, il y a un delta de température entre le bain de sable et la solution de $40^\circ C$. La température du milieu réactionnel est donc en réalité à $190^\circ C$. Nous observons un changement de couleur qui varie du orange au noir qui correspond à la formation du nickel métallique. Le pilulier est retiré de la plaque chauffante et refroidi à température ambiante (1h30). Pour extraire les nanoparticules du milieu réactionnel, un lavage avec 20 mL d'éthanol est effectué. Le mélange réactionnel est divisé dans quatre tubes et centrifugé à 2500 tour/mn pendant 5 minutes. On observe alors un précipité noir et une solution incolore qui indique une réaction totale. Le surnageant incolore est retiré afin d'avoir le précipité noir qui est redispersé dans un solvant apolaire (toluène).

1.2.8 Synthèse des nanobâtons de cobalt-nickel dans l'oleylamine pure

Dans une boîte à gants sous flux d'azote (N_2), les précurseurs de $[CoCl(PPh_3)_3]$ (0,125 mmol, 110 mg) et $[NiCl(PPh_3)_3]$ (0,125 mmol, 110 mg) sont solubilisés dans 10 mL d'oleylamine à l'intérieur d'un pilulier de 25 mL. Ce pilulier est fermé à l'aide d'un septum qui est lui-même percé par une pipette pasteur afin d'avoir un flux d'azote mais aussi un système semi-fermé. Le mélange réactionnel est chauffé à $230^\circ C$ à $4^\circ C/min$ pendant une heure puis à température constante ($230^\circ C$) pendant neuf heures. Le chauffage s'effectue avec un bain de sable (DrySyn®) qui est lui-même chauffé par une plaque vitrocéramique. La sonde étant plongée dans le bain de sable afin de ne pas polluer la solution, il y a un delta de température entre le bain de sable et la solution de $40^\circ C$. La température du milieu réactionnel est donc en réalité à $190^\circ C$. Nous observons un changement de couleur qui varie du marron-orange au noir qui correspond à la formation du cobalt-nickel métallique. Le pilulier est retiré

de la plaque chauffante et refroidi à température ambiante (1h30). Pour extraire les nanoparticules du milieu réactionnel, un lavage avec 20 mL d'éthanol est effectué. Le mélange réactionnel est divisé dans quatre tubes et centrifugé à 2500 tour/mn pendant 5 minutes. On observe alors un précipité noir et une solution incolore qui indique une réaction totale. Le surnageant incolore est retiré afin d'avoir le précipité noir qui est redispersé dans un solvant apolaire (toluène).

2. Procédure dans la synthèse à température ambiante

2.1 Procédure du recyclage de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

Après 10 synthèses de la formation de nanoparticules sphériques de cobalt à température ambiante, tous les surnageants sont collectés et transférés dans un tube de Schlenk. Puis, sous argon, 26 mg de NaBH_4 (0,9 éq.) sont introduits par portion en 30 minutes sous forte agitation. Après 4 heures à température ambiante, le solide marron foncé formé est filtré et lavé 3 fois par éthanol et enfin une fois par éther diéthylique. Le solide a été séché pour donner 490 mg de $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

2.2 Procédure d'échange de ligands

Une solution dispersée dans du toluène de nanoparticules de cobalt formé par la méthode à température ambiante, 20 éq. d'oleylamine (ou TOP, TOPO) sont ajoutés et mélangés pendant 5 minutes. L'excès de ligands a été éliminé par un lavage éthanol (20 mL).

2.3 Procédure catalytique

Sous atmosphère d'argon, dans un tube scellé on ajoute 0,75 mmoles du substrat avec 2 mL d'une suspension de toluène contenant 5 % en moles de nanoparticules de cobalt. Ensuite, le tube est introduit dans un autoclave et rempli de la pression désirée d'hydrogène.

Le mélange est agité et chauffé dans un bain d'huile. A la fin de la réaction, la solution est filtrée sur silice et lavée au pentane ou à l'acétate d'éthyle (selon la polarité du substrat). Le solvant est éliminé sous pression réduite pour donner le composé souhaité. La charge catalytique est évaluée par la procédure suivante : une synthèse de nanoparticules de cobalt contient initialement 0,15 mmol de complexe de cobalt et abouti à une solution contenant un maximum de 0,075 mmol de cobalt métallique dans 4 mL de toluène (en considérant un processus de dismutation complet). Pour chaque réaction catalytique, 2 mL de cette solution ont été introduits dans le réacteur donnant un maximum de 0,0375 mmol de cobalt métallique (ou 5 mol%).

3. Caractérisation

3.1 MET

Un 100 kV (MET, JEOL JEM-1011 avec un caméra numérique Gatan) a été utilisé pour caractériser les nanocristaux et leurs assemblages (image de champ clair à faible grossissement, diffraction électronique). Pour observer les nanoparticules, 10 μ L de la solution contenant des nanoparticules dans le toluène ont été déposées sur une grille MET, suivie de l'évaporation du solvant pour former un film de nanoparticules.

3.2 MET – environnemental

Pour toutes les échantillons de MET – environnemental, les observations sont faites sur un JEOL 3010 fonctionnant à 300kV. Un mélange de solvant (2/3 oleylamine, 1/3 toluène) avec le précurseur de cobalt $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ est préparé puis des micro gouttes de solution ont été encapsulé entre deux couches d'oxyde de graphène, déposé sur film de carbone.

3.3 MET-HR - EELS

Les images hautes résolutions en mode MET et les images à HAADF (High-Angle Annular Dark-Field imaging) en mode microscopie électronique à transmission à balayage (METB -HAADF) sont réalisées, en utilisant un JEOL à double correction d'aberration Microscope ARM200F. Pour l'étude de la composition et la cartographie le mode EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) est utilisé.

3.4 MEB – EDS

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) associées à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) sur les films de nanoparticules sont réalisées avec un JEOL-5510LV. Les échantillons ont été préparés en déposant plusieurs gouttes de solution colloïdale sur des plaquettes de silicium.

3.5 DRX

Les analyses par diffraction des rayons X des échantillons sont réalisées par un D8 Advance Bruker avec une source de cuivre ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$). L'échantillon a été introduit dans un tube borosilicate en boîte à gants (Mbraun) et scellé par torche.

3.6 SAXS

Un système SAXS a été utilisé de la marque XENOCS (Ligne XEUSS) pour l'analyse des échantillons. L'appareil est composé d'un générateur de 30W avec une anode Cu ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), un système de miroir multicouche unique ($< 0,4 \text{ mrad}$) et un ensemble de monocristaux anti-diffusion fentes, avec mouvement motorisé pour ajuster la taille du faisceau ($0,2 \times 0,2 \text{ mm}^2$ à $0,8 \times 0,8 \text{ mm}^2$). Le détecteur est un Pilatus 300k ($83,8 \times 106,5 \text{ mm}^2$). Les échantillons sont préparés dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote (N_2). 150

μL de solution sont insérés dans un tube fin réalisé de verre (80 mm x 2,00 mm, épaisseur de paroi = 0,01 mm) puis scellé avec un pistolet à colle.

3.7 RMN

Un 400MHz Bruker Nanobay est utilisé pour les analyses (Console Avance III nanobay) ainsi qu'une sonde BBFO (H^1 sonde directe).

3.8 VSM

Les ZFC-FC sont mesurés de 3K à 300K et les cycles d'hystérèses à 3 K et 300 K. Les nanocristaux ont été mesurés avec un Magnétomètre VSM (Cryogénique S600) avec des champs appliqués jusqu'à 5 T. Les solutions de nanocristaux sont déposées sur des plaquettes de silicium.

3.9 IR

Les spectres infrarouges sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Equinox 55, équipé d'un séparateur Ge/KBr (miroir semi-réfléchissant) et d'un détecteur MCT (Mercury Cadmium Tellurium) refroidi par de l'azote liquide. Ils sont réalisés soit en solution dans une cellule CaF_2 optiquement transparente de longueur $l = 200 \mu\text{m}$, soit en mode transmission-réflexion, en déposant des gouttes de solution sur un miroir horizontal (substrat de silicium recouvert d'une couche d'aluminium).

3.10 XPS

Les échantillons ont été analysés par XPS en utilisant une source $\text{Al K}\alpha$ (1486,6 eV) et analysés par le logiciel IGOR. Les échantillons ont été préparés par dépôt de solution sur des plaquettes de silicium.

Résumé

Ces dernières décennies les nanoparticules ont connu un grand intérêt au sein de la communauté scientifique du fait de leur potentielles applications dans de nombreux domaines comme l'optique, la médecine ou encore la catalyse...Même s'il existe de nombreuses synthèses, la compréhension des mécanismes de formation de ces nano-objets restent un réel enjeu. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse. Pour cette étude, nous sommes partis d'une synthèse monotope simple et originale de nanocristaux de cobalt. Le cobalt est un métal intéressant notamment pour deux propriétés : le magnétisme et la catalyse. Nous avons montré qu'il était possible à l'aide de techniques *in-situ* et *pseudo in-situ* tel que le MET, le MET – environnemental ou encore le SAXS de comprendre ces mécanismes mais aussi les interactions que peuvent avoir ces nanoparticules avec leur environnement et de proposer un mécanisme original et auto-catalysé permettant la fabrication de nanobâtons à partir des nanosphères initialement produites. Ces études mécanistiques permettent l'optimisation des synthèses mais aussi de comprendre la stabilité dans le temps des nanoparticules. Nous avons ainsi pu, en reprenant la synthèse des nanocristaux de cobalt, développer une synthèse à température ambiante et plus rapide (quelques minutes) qui est en accord avec les problématiques modernes (économique, écologique et durable) de la nanochimie. Cette compréhension mécanistique peut être appliqués à d'autres synthèses mais aussi à d'autres métaux (ou alliages) comme nous l'avons montré dans ces travaux avec l'extension du mécanisme de formation des nanocristaux au nickel et à l'alliage cobalt-nickel. Enfin nous avons pu montrer qu'il était possible d'utiliser l'XPS pour réaliser des études *in situ* de nucléation-croissance ce qui permet un autre apport original a la compréhension mécanistiques de la synthèse des nanomatériaux.

Mots clés : Transition morphologique, techniques *in-situ*, étude mécanistique, nanocristaux métalliques, nanoalliages.

[Nucleation, growth of (bi) metallics, the role of oleylamine]

Abstract

In the last decades, nanoparticles have been of great interest to the scientific community because of their potential application in a myriad of fields such as optics, medicine or catalysis... Even if there are many syntheses, the understanding of the formation mechanisms of these nano-objects remains a real challenge. It is with this context that this thesis operates. For this study, we started from a simple and original one-pot synthesis of cobalt nanocrystals. Cobalt is an interesting metal for magnetism and catalysis. We demonstrated that it was possible to understand these mechanisms and also the interactions that these nanoparticles can have with their environment by using *in-situ* and *pseudo in-situ* techniques such as TEM, E-TEM or SAXS and to propose an original and self-catalyzed mechanism allowing the fabrication of nanorods. These studies allow not only the optimization of the syntheses but also to understand the ageing of the nanoparticles. We were able to develop a new and faster, (few minutes) synthesis at room temperature which is in agreement with modern chemistry (economic, ecological and sustainable). This mechanistic understanding can be applied to other syntheses inclusive other metals (or alloys) as we showed in this work with the extension of the nanocrystal formation mechanism to nickel and cobalt-nickel alloy. Conclusively, we likewise established that it was possible to use XPS to perform *in-situ* nucleation-growth studies which is another original contribution to the mechanistic understanding of the synthesis of nanomaterials.

Key words: Morphological transition, *in-situ* techniques, mechanistic study, metallic nanocrystals, nanoalloys.